

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA ENGENHARIA AMBIENTAL

EDUARDO CIMINO CERVI

Avaliação da qualidade de sedimentos do reservatório Billings-SP por meio de  
linhas de evidências químicas e ecotoxicológicas

SÃO CARLOS  
ESTADO DE SÃO PAULO  
2017

EDUARDO CIMINO CERVI

Avaliação da qualidade de sedimentos do reservatório Billings-SP por meio de linhas de evidências químicas e ecotoxicológicas

Tese de Doutorado apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos pré-requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências da Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Poletto

SÃO CARLOS  
ESTADO DE SÃO PAULO  
2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

CCC419  
aa  
Cervi, Eduardo Cimino  
Avaliação da qualidade de sedimentos do  
reservatório Billings-SP por meio de linhas de  
evidências químicas e ecotoxicológicas / Eduardo Cimino  
Cervi; orientador Dr. Cristiano Poletto. São Carlos,  
2017.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área  
de Concentração em Ciências da Engenharia Ambiental --  
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de  
São Paulo, 2017.

1. Valores-guia da qualidade de sedimentos. 2.  
Metais. 3. Contaminantes orgânicos. 4. SVA/MES. 5. Água  
intersticial. I. Título.

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **EDUARDO CIMINO CERVI**.

Título da tese: "Avaliação da qualidade de sedimentos do reservatório Billings-SP por meio de linhas de evidências químicas e ecotoxicológicas".

Data da defesa: 22/03/2017.

### Comissão Julgadora:

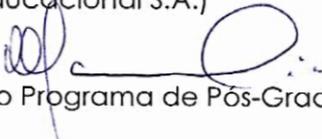
Prof. Titular **Evaldo Luiz Gaeta Espíndola**  
**(Orientador Designado)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Associado **Frederico Fabio Mauad**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Dr. **Leandro Michalovicz**  
(Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural/EMATER)

Prof. Dr. **Ivan Granemann de Souza Junior**  
(Universidade Estadual de Maringá/UEM)

Dr. **Renato Billia de Miranda**  
(Anhanguera Educacional S.A.)

  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental:

Prof. Associado **Frederico Fabio Mauad**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:  
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

### Resultado:

Aprovado.

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Dedico este trabalho aos meus pais, Norberto e Sione, e ao meu irmão Norberto Júnior, pelo amplo e irrestrito apoio aos meus projetos pessoais e acadêmicos para que este sonho se realizasse.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Norberto e Sione, e ao meu irmão Norberto Jr., por me proporcionarem uma primorosa educação e por todo o apoio em minha jornada na busca por um dos bens mais valiosos de todos, o conhecimento.

Ao meu orientador de Doutorado, Prof. Dr. Cristiano Poletto.

Ao meu orientador de Doutorado Sanduíche nos Estados Unidos, Prof. Dr. Allen Burton Jr., pela amizade e confiança, pelo acolhimento em sua casa durante meu período no exterior e por ceder seu laboratório para a realização das análises desta Tese. Obrigado pelo conhecimento transmitido “*Boss*”, foi uma honra trabalhar com um pesquisador de tamanho renome internacional e ao mesmo tempo humildade.

Ao Prof. Dr. Evaldo Luiz Gaeta Espindola, por ter aceito o convite para presidir a defesa do Doutorado e pelo aprendizado proporcionado na área de ecotoxicologia aquática.

Ao Prof. Dr. Frederico Fábio Mauad, por todo apoio, amizade e disponibilidade cedidos durante meu Doutorado, em especial pelo auxílio financeiro e logístico durante as coletas no reservatório.

Ao Dr. Leandro Michalovicz, um grande profissional e um irmão que escolhi durante a vida e que me auxiliou durante todos esses anos. Meu muito obrigado por todo o apoio, conhecimento compartilhado, revisão e considerações à respeito da Tese.

Ao Dr. Ivan Granemann de Souza Junior, por ter aceito o convite para compor a banca, e acima de tudo pela amizade e conhecimento compartilhados durante meu Mestrado na UEM, sem os quais grande parte deste trabalho não teria sido realizado.

Ao Prof. Dr. Renato Billia de Miranda por ter aceito o convite para a composição da banca avaliadora desta Tese e pela amizade compartilhada durante o período em que fomos colegas no Núcleo de Hidrometria do CRHEA.

Ao Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto, pelas excelentes considerações feitas durante a Qualificação do Doutorado e por abrir as portas para meu Doutorado Sanduíche na Universidade de Michigan.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

À todo o Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental, da Universidade de São Paulo - USP, pela oportunidade concedida. Um agradecimento especial aos secretários Nelson Tessarin e José Luiz Chiaretto, sempre solícitos quando requisitados.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental da Universidade de São Paulo - USP, que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

À *School of Natural Resources and Environment* da Universidade de Michigan, por ter me recebido de braços abertos e me auxiliado nas questões burocráticas das viagens e coletas.

Aos colegas do *Burton Ecotoxicology Research Lab*, pela amizade, auxílio e conhecimento compartilhados. Em especial às colegas Ms. Michelle Hudson, a Ms. Anna Harrison e Ms. Sara Nedrich.

À minha namorada Dra. Rebecca Ortega, por todo o apoio e carinho durante essa etapa tão importante. Meu muito obrigado por ser tão paciente e ter aparecido em minha vida no momento mais oportuno.

Ao meu colega de Doutorado e grande amigo Ms. Felipe Fernandes, pelo apoio durante toda essa caminhada e em especial pelo auxílio durante a campanha de coleta.

A todos os atuais e ex-colaboradores do Núcleo de Hidrometria do CRHEA, em especial nosso técnico Sr. Waldomiro Antonio Filho, por todo o empenho durante as coletas.

Por fim, agradeço a todos meus amigos, que mesmo não participando de forma direta para a realização deste trabalho, são importantes para meu crescimento, tanto pessoal quanto profissional.

## RESUMO

CERVI, Eduardo Cimino. **Avaliação da qualidade de sedimentos do reservatório Billings-SP por meio de linhas de evidências químicas e ecotoxicológicas**. 2017. 110 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, Brasil, 2017.

O Complexo Billings é o maior reservatório de água da Região Metropolitana de São Paulo. Devido a sua importância estratégica e à degradação da qualidade de suas águas e sedimentos, a represa foi e continua sendo alvo de muitas pesquisas. No entanto, os valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS) adotados pelas normas nacionais vigentes, usualmente aplicados nestes estudos, baseiam-se na abordagem canadense *Threshold Effect Level/Probable Effect Level* (TEL/PEL), e sua interpretação quanto aos efeitos tóxicos podem divergir dos países que as originaram. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial tóxico de contaminantes orgânicos e inorgânicos na água e nos sedimentos do reservatório Billings por meio da utilização de diferentes VGQS empíricos e teóricos e ensaios ecotoxicológicos. Uma abordagem multi-tarefas foi conduzida através de avaliações em campo e em laboratório envolvendo extensas caracterizações químicas, físicas e toxicológicas ao longo de dez pontos do reservatório. Em cada local, os parâmetros de qualidade da água superficial foram monitorados *in situ*. Amostras de sedimento integral, água intersticial e superficial foram coletadas para a avaliação das propriedades físicas e químicas nestes locais, como granulometria e carbono orgânico total (COT). Os teores de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e os metais extraídos simultaneamente (MES) foram obtidos nas amostras de sedimento integral, assim como as concentrações totais de metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e contaminantes orgânicos (pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares). Os contaminantes foram então comparados a diferentes linhas de evidências (LDE), dentre elas VGQS empíricos (TEL/PEL, LEL/SEL e VRR), VGQS baseados na teoria do Equilíbrio de Partição (EqP) e ensaios ecotoxicológicos com as espécies *Daphnia magna* e *Hyalella azteca* em água superficial e sedimento integral, respectivamente. As concentrações de metais nas águas superficial e intersticial do reservatório foram relativamente baixas e ausentes de efeitos crônicos ou agudos pelos ensaios ecotoxicológicos. Os teores de SVA foram superiores aos de MES quando normatizados pela fração COT. Embora a LDE baseada em EqP tenha sugerido a ausência de toxicidade nos sedimentos do reservatório Billings, a mesma ocorreu nos pontos Braço do Rio Grande e Barragem de Pedreira. Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos demonstraram efeitos agudos para *Hyalella azteca*, com sobrevivência dos

organismos de  $32,5 \pm 6,57\%$  e  $45 \pm 5,77\%$  nos pontos Braço do Rio Grande e Barragem de Pedreira, respectivamente. Efeitos crônicos também foram observados para a espécie *H. azteca* em ambos os pontos. Os valores de biomassa individuais dos anfípodas foram afetadas quando comparadas ao Controle ( $0,072 \pm 0,01$  mg), com valores de  $0,032 \pm 0,01$  mg e  $0,031 \pm 0,01$  mg no Braço do Rio Grande e Barragem de Pedreira, respectivamente. A utilização dos VGQS empíricos TEL/PEL e os Valores de Referência Regionais demonstraram ser eficazes para predição de efeitos tóxicos, visto que as concentrações dos metais Cu, Cr, Ni, e Zn presentes nos sedimentos superaram o limiar PEL em vários pontos do reservatório, indicando uma alta probabilidade de efeitos adversos à biota, comprovada pelos ensaios ecotoxicológicos. As concentrações dos pesticidas organoclorados mirex e DDT encontram-se acima de TEL, enquanto o DDE, mais persistente, demonstrou uma alta probabilidade de ocorrência de efeitos tóxicos (acima de PEL). Embora o EqP não tenha sido eficaz na predição dos efeitos tóxicos, foi imprescindível para compreender a dinâmica dos metais no reservatório, visto que os elevados teores de sulfetos e COT demonstram ser os responsáveis pelo equilíbrio dos metais neste ambiente. Dessa forma, a combinação de VGQS empíricos e teóricos pode – de maneira não regulatória – ser considerada uma solução efetiva e de baixo-custo para a tomada de decisão sobre locais passivos de contaminação.

**Palavras-chave:** Valores-guia da qualidade de sedimentos. Metais. Contaminantes orgânicos. SVA/MES. Água intersticial.

## ABSTRACT

CERVI, Eduardo Cimino. **Sediment quality assessment of the Billings-SP reservoir through chemical and toxicological lines of evidence**. 2017. 110 p. Thesis (Doctorate in Environmental Engineering) – School of Engineering of São Carlos. University of São Paulo. São Carlos, Brazil, 2017.

The Billings Complex is the largest water-storage facility in the São Paulo Metropolitan Region. Due to its strategic importance and the deterioration in its water quality over time, the Billings reservoir was and remains subject of many researches. However, the sediment quality guidelines (SQGs) adopted in Brazil and usually applied in these studies are based on the Canadian Threshold Effect Level/Probable Effect Level (TEL/PEL) and may not suitably predict ecotoxicological effects. The aim of this study was to evaluate the toxicity of organic and inorganic compounds in the overlying water, pore water and bedded sediments of the Billings reservoir through several SQGs and toxicological tests. A laboratory and field assessment was conducted involving extensive physical, chemical, and toxicological characterizations within ten stations of the Billings reservoir. At each sampling station, water quality parameters (pH, redox, DO, conductivity, turbidity, and temperature) were measured in depth (intervals of 1 meter). Bedded surface sediment, sediment pore water, and overlying water were collected to assess the physical and chemical properties at these sites, such as particle size and total organic carbon (TOC). Sediment samples were analyzed for acid volatile sulfides (AVS) and simultaneously extractable metals (SEM), total metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) and organic contaminants (organochlorine pesticides and semivolatile organic compounds). Empirical (TEL/PEL, RRV, and LEL/SEL) and mechanistic (AVS/SEM) SQGs approaches were applied and compared with 10-d toxicity tests with *Daphnia magna* and *Hyalella azteca* for overlying water and bedded sediment, respectively. Metals in the overlying and pore water were at a relatively low concentrations and absent of chronic or acute effects. AVS concentrations was greater than SEM in every station of the reservoir, therefore suggesting the absence of toxicity. However, *Hyalella azteca* post-exposure survival was affected in both Rio Grande branch and Pedreira Dam stations ( $32,5 \pm 6,57\%$  and  $45 \pm 5,77\%$ , respectively). Relative growth rates were also affected in both Rio Grande branch and Pedreira Dam stations ( $0,032 \pm 0,01$  mg and  $0,031 \pm 0,01$  mg) when compared to Control ( $0,072 \pm 0,01$  mg). Empirical (TEL/PEL, RRV, and LEL/SEL) guidelines were more suitable for toxicity prediction. Several stations exhibit metal concentrations for Cu, Cr, Ni, and Zn higher than the Canadian PEL adopted in Brazil. Organic compounds such as mirex and DDT were above TEL. Persistent

DDT metabolite p,p'-DDE were above PEL in both Rio Grande branch and Pedreira Dam stations. Although EqP was not suitable for toxicity prediction, it was important for understanding the role of sulfides and TOC for metal contamination in the reservoir. Therefore, the adoption of both empirically and mechanistic SQGs for sediment quality assessments can provide a more accurate and low cost alternative for sediment management decisions.

**Keywords:** Sediment quality guidelines. Metals. Organic compounds. AVS/SEM. Pore water.

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Fontes de contaminantes tóxicos e seus modos de ação.....	4
Quadro 1 – Fontes de contaminantes tóxicos e seus modos de ação (Continuação).....	5
Quadro 2 – Resumo das diferentes metodologias para a determinação de valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS) .....	8
Quadro 2 – Resumo das diferentes metodologias para a determinação de valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS) (Continuação) .....	9
Quadro 3 – Valores-guia da qualidade de sedimento de efeitos baixos para metais (mg kg <sup>-1</sup> )	15
Quadro 4 – Valores-guia da qualidade de sedimento de efeitos médios para metais (mg kg <sup>-1</sup> ) .....	16
Quadro 5 – Valores-guia da qualidade de sedimento de efeitos extremos para metais (mg kg <sup>-1</sup> ) .....	17
Quadro 6 – Comparação dos diferentes tipos de testes de ecotoxicologia usando macroinvertebrados .....	21

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de referência da qualidade de sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 454/2012 .....	18
Tabela 2 – Dados climatológicos do reservatório Billings obtidos na data da coleta .....	24
Tabela 3 – Descrição do local, sigla, profundidade e coordenada geográfica dos pontos amostrados no reservatório Billings .....	24
Tabela 4 – Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) e pesticidas organoclorados determinados neste estudo e seu respectivo método analítico.....	34
Tabela 5 – Valores de referência da qualidade de sedimentos regionais (VRR) estabelecidos por Nascimento (2003) .....	36
Tabela 6 – Médias das determinações <i>in situ</i> de condutividade, turbidez e temperatura da coluna d'água em profundidade nos pontos do reservatório Billings .....	43
Tabela 7 – Valores médios (em duplicata) das concentrações de metais presentes na coluna d'água do reservatório Billings.....	45
Tabela 8 – Valores médios ( $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) de pH, potencial redox ( $E^H$ ) e teor de umidade das amostras de sedimento integral do reservatório Billings.....	47
Tabela 9 – Valores médios (em duplicata) da concentração de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) em três amostras de sedimento integral do reservatório Billings .....	52
Tabela 10 – Valores médios (em duplicata) da concentração de pesticidas organoclorados em três amostras de sedimento integral do reservatório Billings.....	54
Tabela 11 – Valores médios (em duplicata) das concentrações de metais presentes na água intersticial do reservatório Billings e sua comparação com os critérios de qualidade da água estabelecidos pelo NOAA .....	56
Tabela 12 – Valores médios ( $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) da somatória de concentrações de metais extraídos simultaneamente ( $\Sigma_{\text{MES}}$ ), teores de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA), diferença entre as concentrações de MES e SVA ( $\Sigma_{\text{MES-SVA}}$ ) e da razão entre MES-SVA normalizados em função do COT .....	58
Tabela 13 – Critérios para o diagnóstico da qualidade de sedimentos de substâncias químicas adotados pela CETESB .....	60
Tabela 14 – Autovalores, porcentagem de variância e porcentagem acumulativa da análise de componentes principais (ACP) das variáveis analisadas no reservatório Billings...	70

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação gráfica das concentrações determinadas para o elemento cobre e sua comparação com os valores-guia da qualidade de sedimentos nacionais .....	11
Figura 2 – Localização geográfica dos dez pontos amostrais do reservatório Billings.....	23
Figura 3 – Registro fotográfico dos pontos (A) Braço do Rio Pedra Branca; (B) balsa de travessia do Braço do Rio Bororé; (C) Braço do Rio Cocaia e (D) Braço do Rio Capivari .....	25
Figura 4 – Coleta, homogeneização e quarteamento das alíquotas de sedimento integral.....	26
Figura 5 – Amostrador do tipo Rhizon CSS e posterior coleta da água intersticial nas amostras de sedimentos .....	27
Figura 6 – Determinação dos parâmetros de qualidade da água superficial no reservatório Billings .....	28
Figura 7 – Determinação do potencial redox, pH e gravimetria das amostras de sedimento integral do reservatório Billings .....	29
Figura 8 – Digestão em bloco das amostras de sedimento integral para determinação dos teores pseudo-totais de metais.....	31
Figura 9 – Sistema para extração dos teores de sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente (SVA/MES) .....	32
Figura 10 – Classificação do potencial tóxico dos metais a partir de cálculo da $\Sigma$ MES-SVA e da normatização pela fração de carbono orgânico total ( $f_{COT}$ ) .....	35
Figura 11 – Montagem dos ensaios de ecotoxicidade utilizando os organismos <i>Hyalella azteca</i> e <i>Daphnia magna</i> .....	37
Figura 12 – Valores médios (em duplicata) de pH na coluna d'água determinados em profundidade nos pontos amostrais do reservatório Billings .....	40
Figura 13 – Valores médios (em duplicata) de oxigênio dissolvido (OD) na coluna d'água determinados em profundidade nos pontos amostrais do reservatório Billings .....	42
Figura 14 – Composição granulométrica das amostras de sedimento integral do reservatório Billings .....	48
Figura 15 – Valores médios (em duplicata) do percentual de carbono orgânico total (COT) nas amostras de sedimento integral do reservatório Billings.....	49
Figura 16 – Valores médios ( $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) das concentrações totais de cromo (Cr) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012).....	61

Figura 17 – Valores médios ( $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) das concentrações totais de cobre (Cu) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012). .....	62
Figura 18 – Valores médios ( $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) das concentrações totais de ferro (Fe) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade de Ontário/Canadá (PERSAUD et al., 1992). .....	64
Figura 19 – Valores médios ( $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) das concentrações totais de manganês (Mn) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade de Ontário/Canadá (PERSAUD et al., 1992). .....	65
Figura 20 – Valores médios ( $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) das concentrações totais de níquel (Ni) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012). .....	66
Figura 21 – Valores médios ( $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) das concentrações totais de chumbo (Pb) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012). .....	67
Figura 22 – Valores médios ( $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) das concentrações totais de zinco (Zn) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012). .....	69
Figura 23 – Análise de componentes principais (ACP) das variáveis pH, condutividade, turbidez, potencial redox, MES-SVA/ $f_{COT}$ , carbono orgânico total, oxigênio dissolvido, sulfetos volatilizáveis por acidificação e teores de metais na água e sedimento integral do reservatório Billings.....	71
Figura 24 – Médias ( $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ ) das taxas de sobrevivência do cladóceros <i>Daphnia magna</i> nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle .....	72
Figura 25 – Taxa de crescimento individual do cladóceros <i>Daphnia magna</i> nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle .....	73
Figura 26 – Taxa de reprodução do cladóceros <i>Daphnia magna</i> nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle .....	74

Figura 27 – Médias ( $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ ) das taxas de sobrevivência do anfípoda <i>Hyaella azteca</i> nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle .....	75
Figura 28 – Taxa de crescimento individual do anfípoda <i>Hyaella azteca</i> nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle .....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$f_{\text{COT}}$	Fração Carbono Orgânico Total
$\Sigma_{\text{MES}}$	Somatória das concentrações de Metais Extraídos Simultaneamente
$\Sigma_{\text{SVA}}$	Somatória das concentrações de Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação
$\Sigma_{\text{MES-SVA}}$	Diferença entre as concentrações de MES e SVA
°C	Grau Celsius
ACP	Análise de Componentes Principais
AET	<i>Apparent Effect Threshold</i>
ARE	Análise de Risco Ecológico
As	Arsênio
BHC	<i>Benzene Hexachloride</i>
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de cálcio
CCME	<i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i>
Cd	Cádmio
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CFC	Clorofluorcarbonetos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDE	Diclorodifeniltricloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
$E^{\text{H}}$	Potencial Redox
EqP	Equilíbrio de Partição
ERL	<i>Effects Range Low</i>
ERM	<i>Effects Range Median</i>
Fe	Ferro
HAPs	Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Mercúrio
$\text{HNO}_3$	Ácido nítrico
LDE	Linha de Evidência

LEL	<i>Lowest Effect Level</i>
MES	Metais Extraídos Simultaneamente
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
NEL	<i>No-Effect Level</i>
Ni	Níquel
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
OD	Oxigênio Dissolvido
Pb	Chumbo
PCB	Bifenilas policloradas
PEL	<i>Probable Effects Level</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
QA/QC	<i>Quality Assurance/Quality Control</i>
RL	Ração de peixes e levedura
SEL	<i>Severe Effect Level</i>
SLC	<i>Screening Level Concentration</i>
SVA	Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
VGQS	Valores-guia da Qualidade de Sedimentos
VRR	Valores de Referência Regionais
Zn	Zinco

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	3
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
2.3.	HIPÓTESES .....	3
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1.	CONTAMINANTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS EM SEDIMENTOS .....	4
3.2.	DIRETRIZES DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS.....	6
<b>3.2.1.</b>	<b>Histórico e conceito dos valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS).....</b>	<b>6</b>
3.2.1.1.	<i>Valores-guia da qualidade de sedimentos empíricos.....</i>	<i>10</i>
3.2.1.2.	<i>Valores-guia da qualidade de sedimentos teóricos.....</i>	<i>12</i>
<b>3.2.2.</b>	<b>Fundamentos legais da utilização de VGQS no Brasil.....</b>	<b>18</b>
3.3.	PARÂMETROS AGRAVANTES DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS .....	19
3.4.	TESTES ECOTOXICOLÓGICOS EM SEDIMENTOS .....	20
<b>4.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
4.1.	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E PLANO AMOSTRAL .....	23
4.2.	COLETA, PRESERVAÇÃO E TRANSPORTE DAS AMOSTRAS .....	25
<b>4.2.1.</b>	<b>Compartimento água superficial.....</b>	<b>25</b>
<b>4.2.2.</b>	<b>Compartimento sedimento integral .....</b>	<b>26</b>
<b>4.2.3.</b>	<b>Compartimento água intersticial .....</b>	<b>27</b>
4.3.	ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS .....	27
<b>4.3.1.</b>	<b>Compartimento água superficial.....</b>	<b>28</b>
4.3.1.1.	<i>Parâmetros de qualidade da água .....</i>	<i>28</i>
4.3.1.2.	<i>Teores de metais dissolvidos .....</i>	<i>28</i>
<b>4.3.2.</b>	<b>Compartimento sedimento integral .....</b>	<b>29</b>
4.3.2.1.	<i>Potencial redox, pH e peso seco das amostras .....</i>	<i>29</i>
4.3.2.2.	<i>Análise granulométrica .....</i>	<i>30</i>
4.3.2.3.	<i>Carbono orgânico total (COT).....</i>	<i>30</i>
4.3.2.4.	<i>Teores pseudo-totais de metais no sedimento integral .....</i>	<i>30</i>
4.3.2.5.	<i>Sulfetos volatilizáveis por acidificação/ metais extraídos simultaneamente (SVA/MES).....</i>	<i>31</i>
4.3.2.6.	<i>Pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares .....</i>	<i>33</i>
<b>4.3.3.</b>	<b>Compartimento água intersticial .....</b>	<b>35</b>

4.4.	VALORES-GUIA DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS).....	35
4.4.1.	<b>Valores-guia baseados na Teoria do Equilíbrio de Partição (EqP) .....</b>	<b>35</b>
4.4.2.	<b>Valores de Referência Regionais (VRR).....</b>	<b>36</b>
4.4.3.	<b>Valores-guia baseados em abordagens empíricas .....</b>	<b>36</b>
4.5.	ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS.....	36
4.6.	CONTROLE E GARANTIA DA QUALIDADE DAS ANÁLISES (QA/QC).....	38
4.7.	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	38
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
5.1.	ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS .....	40
5.1.1.	<b>Compartimento água superficial.....</b>	<b>40</b>
5.1.1.1.	<i>Parâmetros de qualidade da água .....</i>	40
5.1.1.2.	<i>Teores de metais dissolvidos .....</i>	44
5.1.2.	<b>Compartimento sedimento integral .....</b>	<b>46</b>
5.1.2.1.	<i>Potencial redox, pH e peso seco das amostras .....</i>	46
5.1.2.2.	<i>Análise granulométrica .....</i>	48
5.1.2.3.	<i>Carbono orgânico total (COT).....</i>	49
5.1.3.	<b>Compartimento água intersticial .....</b>	<b>56</b>
5.2.	VALORES-GUIA DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS).....	58
5.2.1.	<b>Valores-guia baseados na Teoria do Equilíbrio de Partição (EqP) .....</b>	<b>58</b>
5.2.2.	<b>Valores-guia baseados em abordagens empíricas .....</b>	<b>59</b>
5.3.	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP).....	69
5.4.	ENSAIOS TOXICOLÓGICOS .....	72
5.4.1.	<b>Compartimento água superficial.....</b>	<b>72</b>
5.4.2.	<b>Compartimento sedimento integral .....</b>	<b>74</b>
6.	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>78</b>
7.	<b>RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....</b>	<b>79</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da produção de bens e serviços, visando atender a demanda populacional nos grandes centros urbanos, causam uma série de fatores que influenciam diretamente na qualidade do meio. Dentre estes, a contaminação de sedimentos fluviais tem sido mundialmente considerada como um dos maiores problemas ambientais da atualidade, contribuindo para a degradação do ecossistema aquático e alterando a qualidade dos cursos de água.

O crescimento populacional ocorre de forma desordenada, promovendo o aumento da concentração de metais e contaminantes orgânicos – como hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) e pesticidas – nos corpos d'água, sendo os sedimentos seus locais de fixação. Estes contaminantes poderão, conseqüentemente, afetar a comunidade bentônica e outros organismos da cadeia alimentar, visto que os sedimentos, parte integrante do ambiente aquático, fornecem habitat, locais de alimentação e reprodução para inúmeras espécies.

O reservatório Billings está subdividido em oito unidades, denominadas braços, os quais correspondem às sub-regiões da Bacia Hidrográfica: Rio Grande, Rio Pequeno, Capivari, Pedra Branca, Taquacetuba, Bororé, Cocaia e Alvarenga. O Complexo Billings foi idealizado em 1927 pelo engenheiro americano Asa Billings, com a finalidade de aproveitar as águas do rio Tietê para geração de energia elétrica na Usina Hidrelétrica de Henry Borden, localizada no sopé da Serra do Mar, na Baixada Santista (SP) (POMPÊO et al., 2013).

No início dos anos 1940, a fim de ampliar a capacidade de geração de energia desta usina, iniciou-se o desvio de parte da água dos rios Tietê e Pinheiros para o reservatório Billings, através das usinas elevatórias de Pedreira e Traição (WHATELY, 2003). Em 1958, o reservatório passou também a ter fins de abastecimento público. Contudo, o lançamento de efluentes domésticos e o avanço da urbanização e de outras atividades antrópicas no leito dos rios Tietê e Pinheiros, acarretou no processo de eutrofização e contaminação do reservatório.

Ao longo dos últimos 40 anos, os valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS) têm sido um dos instrumentos reguladores mais importantes para a gestão da qualidade de corpos hídricos. Os VGQS são limites e recomendações estabelecidos que visam dar suporte ou conservar o ambiente aquático, propondo níveis seguros para as concentrações de metais, nutrientes e compostos orgânicos presentes em sedimentos. Sua utilização vêm sendo amplamente discutida nas últimas décadas em países como Canadá, Estados Unidos, Nova Zelândia e Austrália (CCME, 1999; LONG et al., 1995; ANZECC E ARMCANZ, 2000).

Os VGQS dividem-se, fundamentalmente, em métodos empíricos e teóricos. Os empíricos são valores numéricos embasados em amplos bancos de dados de concentrações individuais de contaminantes orgânicos e inorgânicos, a partir dos quais, são estabelecidas relações de causa e efeito (resposta biológica de organismos). Já os modelos teóricos são baseados na teoria de Equilíbrio de Partição (EqP) e visam proteger os organismos bentônicos, sendo divididos em: (a) sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES) e (b) VGQS das águas intersticiais (BATLEY E SIMPSON, 2013).

Em uma situação ideal, os VGQS devem fornecer de forma inequívoca informações sobre efeitos biológicos em organismos. Na realidade, a ocorrência destes efeitos não apresenta uma relação delineadamente clara. Diversas preocupações têm sido abordadas por cientistas da área em relação à utilização dos VGQS, visto que apenas a interpretação dos mesmos não é suficiente para predição da toxicidade em organismos (BURTON JR, 2002).

Atualmente, existe um consenso entre pesquisadores de vários países sobre a utilização da análise de risco ecológico (ARE), em uma abordagem baseada em pesos-de-evidências (PDE) para a avaliação da qualidade dos sedimentos. Este método visa um melhor julgamento profissional, e é composto por linhas de evidências (LDE), como: avaliação química dos sedimentos (VGQS); testes ecotoxicológicos e avaliação da comunidade bentônica.

No Brasil, desde a promulgação da Resolução CONAMA N° 20, em 1986, já é reconhecida a importância da inclusão ou consideração dos sedimentos quando se avalia a qualidade dos corpos hídricos. No entanto, ainda não existem critérios definidos por lei, federal ou estadual, para a avaliação da qualidade de sedimentos. A Resolução CONAMA N° 454, de 1° de novembro de 2012, estabelece apenas as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. Porém, como os valores constantes nesta Resolução – para arsênio, metais pesados e compostos orgânicos – têm como base VGQS empíricos internacionais (ENVIRONMENTAL CANADA, 2002), a realidade brasileira (clima, geologia, entre outros) diverge dos países que as originaram.

Não há dúvidas que a ARE é atualmente a melhor proposta para a avaliação da qualidade dos sedimentos. No entanto, além do elevado custo analítico envolvido neste processo, são poucos os grupos de pesquisa nacionais que avaliam a estrutura da comunidade bentônica. Outra questão em relação a utilização desta abordagem no Brasil é: “Qual a qualidade e segurança das informações obtidas em uma abordagem em PDE em um país cuja legislação para obtenção de VGQS ainda não foram devidamente estabelecidos?”.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Avaliar o potencial tóxico de contaminantes orgânicos e inorgânicos na água e nos sedimentos do reservatório Billings/SP por meio da utilização de diferentes valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS) empíricos e teóricos e ensaios ecotoxicológicos.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar as concentrações químicas de contaminantes orgânicos e inorgânicos em amostras de água superficial, água intersticial e sedimento integral;
- Avaliar o potencial tóxico dos sedimentos do reservatório em relação aos contaminantes orgânicos e inorgânicos por meio da comparação com valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS) locais e adotados pela Resolução nacional vigente;
- Verificar a eficiência da utilização de VGQS baseados em Equilíbrio de Partição (EqP) para a predição de toxicidade nos sedimentos locais;
- Avaliar a toxicidade aguda e crônica em organismos testes visando atender as recomendações estabelecidas em avaliações da qualidade de sedimentos.

### **2.3. HIPÓTESES**

- Os VGQS empíricos baseados em legislações internacionais e adotados pela Resolução nacional vigente podem não refletir, de maneira integral, na predição de toxicidade em organismos, visto que as condições tropicais diferem do clima temperado originário dos mesmos;
- A combinação de abordagens empíricas e baseadas em EqP pode predizer de maneira mais eficaz a ocorrência de toxicidade.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. CONTAMINANTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS EM SEDIMENTOS

Devido ao intenso processo de industrialização e sua persistência natural de fixação em sedimentos, elementos traço e contaminantes orgânicos são comumente encontrados em ecossistemas aquáticos, causando substanciais impactos devido a sua toxidez e persistência (POLETO, 2007). Segundo Sanchez-Bayo (2011), estes contaminantes, quando associados aos sedimentos, podem ser liberados para a coluna da água e/ou acumular em plantas e animais, afetando conseqüentemente a cadeia alimentar e a saúde ambiental (Quadro 1).

Quadro 1 – Fontes de contaminantes tóxicos e seus modos de ação

<b>Grupo químico</b>	<b>Fonte comum</b>	<b>Modo de ação</b>
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs)	Incêndios florestais, emissões veiculares	Carcinogênico
Toxinas biológicas	Microorganismos (bactérias, fungos, algas verdes-azuis)	Gastrointestinal, narcótico, neutotóxico
Inorgânicos (SO <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , SH <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> , etc.)	Erupções vulcânicas, emissões veiculares e de carvoarias, fertilizantes)	Bloqueio das vias bioquímicas
Metálicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Sb, Zn)	Indústrias de mineração, fundição, metalúrgicas e de transporte, eletrônicos, baterias, pinturas e herbicidas	Diversos modos de ação: neurotóxicos, bloqueio das vias respiratórias e biosíntese
Compostos fenólicos	Resíduos de plantas e desinfetantes	Antioxidantes, inibidores celulares, desregulador de compostos endócrinos (EDC)
Anilinas*	Corantes (têxteis, pinturas), borracha e indústrias farmacêuticas	Oxidantes, desidrogenantes, etc.

...continua na próxima página

Quadro 1 – Fontes de contaminantes tóxicos e seus modos de ação (Continuação)

...continuação		
<b>Grupo químico</b>	<b>Fonte comum</b>	<b>Modo de ação</b>
Antibióticos* e sulfonamidas	Biocidas, herbicidas e farmacêuticos	Inibidores de proteínas e aminoácidos
Clorofluorcarbonetos (CFC)	Refrigeradores, propulsores, solventes	Gases de efeito estufa (redução da camada de ozônio)
DDT e piretróides sintéticos*	Inseticidas	Neurotóxicos – alteram as vias de Na <sup>+</sup>
Organoclorados	Inseticidas e fungicidas	Neurotóxicos – receptores de ácidos gama-aminobutíricos; afetam a respiração
Bifenilas policloradas (PCB)	Lubrificantes, pinturas	Desregulador dos receptores de hidrocarbonetos de arila; EDC
Triazinas e derivados de uréia	Herbicidas	Inibidores de fotossíntese

\*Podem ocorrer também de forma natural.  
Adaptado de: SANCHEZ-BAYO (2011)

Segundo Simpson et al. (2005), a contaminação dos sedimentos ocorre principalmente quando alteradas as condições de equilíbrio do sistema, como: pH, potencial redox, bioturbação, matéria orgânica, entre outros. Dependendo da estabilidade físico-química do ambiente, esses contaminantes podem permanecer ligados por longo tempo aos suportes sedimentares ou, então, sofrer degradação como a maior parte dos compostos orgânicos (HAPs e organoclorados). Uma vez depositados nos sedimentos, os contaminantes podem sofrer modificações químicas e biológicas que os disponibilizam à biota (ZAHRA et al., 2014).

Os metais pesados são originados tanto por fontes naturais (litogênese ou erupções vulcânicas) quanto por meio da atividade antropogênica (efluentes industriais, exploração de minério, descargas domésticas ou deposição atmosférica) (USEPA, 2005). Em sedimentos, os

metais podem ocorrer nas mais diversas formas, como solúvel ou trocável, material pobremente cristalino (óxidos de Fe, Mn e Al), complexado pela matéria orgânica ou ligado a sulfetos e a estrutura cristalina dos minerais (DAVUTLUOGLU et al., 2011). Assim, apenas a determinação das concentrações totais de elementos não é eficaz para se compreender os efeitos de mobilidade, toxidez e biodisponibilidade dos mesmos (CAMPANA et al., 2013).

Nas águas naturais, os metais podem se apresentar na forma de íons hidratados de complexos estáveis (como os formados com ácido húmico e fúlvico), de partículas inorgânicas formando precipitados (como, por exemplo, os hidróxidos e sulfetos metálicos) que se mantêm em suspensão, podem ser absorvidos em partículas em suspensão, ou se misturam nos sedimentos do fundo (MACDONALD, INGERSOLL E BERGER, 2000).

Os metais podem, ainda, ser incorporados por organismos vivos. Os caminhos preferenciais pelos quais os metais são transportados na água dependem de diversos fatores de naturezas físicas, químicas e biológicas. De uma maneira geral, as águas que recebem efluentes contendo metais pesados apresentam concentrações elevadas destes no sedimento de fundo. Quando lamas insolúveis contendo metais são despejadas em grandes quantidades, estes podem sofrer transformações químicas inclusive sob ações biológicas, sendo lançados lentamente na corrente líquida (USEPA, 2005).

## 3.2. DIRETRIZES DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS

### 3.2.1. Histórico e conceito dos valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS)

A demanda por ferramentas de avaliação que auxiliem na tomada de decisão quanto ao manejo do risco ecológico em sedimentos é crescente, e tem levado ao desenvolvimento de uma ampla variedade de métodos científicos em todo o mundo (BURTON JR., BATLEY E CHAPMAN, 2002). Desde o início dos anos 80, um dos instrumentos reguladores mais importantes para a gestão da qualidade dos sedimentos têm sido o uso de valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS) (*sediment quality guidelines - SQG*) (KWOK et al., 2014).

Os VGQS são valores numéricos de concentração de contaminantes individuais inorgânicos (metais e metalóides) e orgânicos estatisticamente definidos com base em associações de valores de concentração química desses contaminantes nos sedimentos a resultados de testes de ecotoxicidade (toxicidade aguda e crônica) realizados com um grande número de diferentes organismos-teste (BURTON JR., 2002).

Segundo Batley e Simpson (2013), os VGQS podem ser definidos como a “concentração de determinado contaminante destinada a proteger a saúde e o ecossistema dos sedimentos, prever os efeitos adversos destes ecossistemas, ou ambos”. Inicialmente, essa avaliação era obtida comparando-se os valores de concentração de determinado contaminante com um dado valor de referência, ou “background” (DeDECKERE et al., 2011).

Os valores-guia da qualidade de sedimentos são componentes fundamentais da estrutura de avaliação da qualidade dos sedimentos (do inglês, *sediment quality assessment - SQA*) (BATLEY et al., 2005; CHOUERI et al., 2010). No entanto, enquanto estas são geralmente úteis para prever quando efeitos tóxicos relacionados a determinado contaminante não irão ocorrer, sua maior deficiência é a fraca habilidade em prever como os limites de toxicidade são alterados em diferentes tipos de sedimentos e biota (STROM et al., 2011).

De forma geral, os propósitos iniciais dos VGQS eram proteger a biota de efeitos deletérios associados aos contaminantes ligados aos sedimentos (McCREADY, BIRCH E LONG, 2006). Estas diretrizes também são utilizadas para priorizar áreas contaminadas para futuras avaliações (LONG E MACDONALD, 1998), verificar a distribuição espacial de contaminantes e para programas de monitoramento (CRANE E MACDONALD, 2003). Os VGQS dividem-se, fundamentalmente, em duas categorias:

1. Valores-guia baseados em métodos empíricos (ou de co-ocorrência);
2. Valores-guia baseados em métodos teóricos, como por exemplo, a Teoria do Equilíbrio de Partição (EqP).

O Quadro 2 resume as diferentes metodologias para a determinação de VGQS na atualidade, sempre levando em consideração seu escopo, *endpoint* (alvo), rotas de exposição e aplicabilidade.

Quadro 2 – Resumo das diferentes metodologias para a determinação de valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS)

VGQS	Descrição	Referência	Fonte de dados	Escopo	Endpoints	Rota de exposição	Duração	Laboratório x campo
ERL ERM	Concentrações abaixo do qual efeitos são observados de forma não-frequente Concentrações acima dos quais efeitos são geralmente observados	Long e Morgan (1990); Long e MacDonald (1992)	Banco de dados das concentrações de efeitos biológicos, incluindo outros VGQS, testes de toxicidade e pesquisas a campo com organismos bentônicos	Nacional: combinação de ecossistemas marinhos e de água doce (Long e Morgan, 1990; Long e MacDonald, 1992) e apenas marinho (Long et al. (1995)	Predominantemente letalidade, com ampla gama de organismos testes	Água intersticial, sedimento integral	Variável	Misto
TEL PEL	Concentrações abaixo do qual efeitos são observados de forma não-frequente Concentrações acima dos quais efeitos são geralmente observados	MacDonald et al. (1996); Smith et al. (1996);	Banco de dados das concentrações de efeitos biológicos, incluindo outros VGQS, testes de toxicidade e pesquisas a campo com organismos bentônicos	Nacional: marinho (McDonald et al., 1996) e de água doce (Smith et al., 1996; MacDonald et al., 1996)	Predominantemente letalidade, com ampla gama de organismos testes	Água intersticial, sedimento integral	Variável	Misto
AET	Concentrações acima dos quais efeitos adversos são sempre observados para um específico endpoint	Barrick et al. (1988); Cabbage et al. (1997)	Banco de dados pareados das concentrações químicas e dos dados de efeitos para os endpoints de testes toxicológicos e da comunidade bentônica Banco de dados pareados das concentrações químicas e dos dados de efeitos para os endpoints de testes toxicológicos	Puget Sound, Estado de Washington, EUA: ecossistema marinho (Barrick et al., 1988) Estado de Washington, EUA: ecossistema de água doce (Cabbage et al., 1997)	Marinhos: anormalidade larval de organismos bivalvos; mortalidade de anfípodos; Microtox; estrutura da comunidade bentônica Água doce: mortalidade de anfípodos, mortalidade e crescimento de <i>Chironomus</i> , Microtox	Variável de acordo com o endpoint; elutriatos, sedimento integral, <i>in situ</i>	Variável	Misto
ERL, TEL ERM, PEL NEC	Concentrações abaixo do qual efeitos são observados de forma não-frequente Concentrações acima dos quais efeitos são geralmente observados Concentrações acima dos quais efeitos adversos são sempre observados para um específico endpoint	USEPA (1996); Ingersoll et al. (1996)	Banco de dados pareados das concentrações químicas e dos dados de efeitos para diversos endpoints de testes toxicológicos	Regional (Great Lakes, EUA) e EUA e Canadá; água doce	Mortalidade de anfípodos, crescimento e reprodução de <i>Chironomus</i>	Sedimento integral	Curta e longa duração	Laboratório
SLC	Concentrações abaixo do qual efeitos são observados de forma não-frequente	Neff et al. (1987); Environment Canada (2002)	Abundância de população marinha (Neff et al., 1987) ou água doce (Environment Canada, 1992)	Ambientes costais de New England (EUA) (Neff et al., 1987); Rio St. Lawrence (Canadá) (Environment Canada, 2002)	Ocorrência relativa de organismos bentônicos de acordo com a concentração de contaminantes	<i>In situ</i>	Longa duração	Campo

...continua na próxima página

Quadro 2 – Resumo das diferentes metodologias para a determinação de valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS) (Continuação)

VGQS	Descrição	Referência	Fonte de dados	Escopo	Endpoints	Rota de exposição	Duração	...continuação Laboratório x campo
LRM	Frequência de toxicidade associada à concentração química	Field et al. (2002)	Banco de dados pareados das concentrações químicas e dos dados de toxicidade de anfípodas	Nacional; marinho	Mortalidade de anfípodas	Exposição do sedimento integral	10 dias	Laboratório
NEL	Nenhum efeito adverso na qualidade da água, uso da água, ou organismos bentônicos; designado para proteção contra biomagnificação	Perseaud et al. (1992)	Perseaud et al. (1992)	Provincial (Ontario, Canadá): água doce	Estrutura da comunidade bentônica, redução da população de peixes	Misto	Variável	Misto
LEL	Alguns usos mais sensíveis podem ser afetados							
SEL	Maioria dos organismos bentônicos serão afetados							
EqP (orgânicos não-iônicos)	Proteção de espécies sensíveis contra efeitos crônicos	DiToro et al. (1991)	Testes de toxicidade crônicos e agudos na coluna d'água	Nacional (EUA) (DiToro et al., 1991; USEPA, 1993); Holanda (van der Kooij, 1991): marinho e água doce	Toxicidade crônica e aguda	Ingestão e água intersticial	Curta e longa duração	Laboratório
ΣPAH	Proteção de anfípodas sensíveis	Swartz (1999)	Banco de dados pareados das concentrações químicas e dos dados de toxicidade de anfípodas	Nacional: marinho	Mortalidade de anfípodas	Exposição do sedimento integral	10 dias	Laboratório
EqP (narcose)	Proteção de espécies sensíveis contra efeitos crônicos	DiToro et al. (2000)	Testes de toxicidade crônicos e agudos na coluna d'água	Nacional: marinho e água doce	Toxicidade crônica e aguda	Ingestão e água intersticial	Curta e longa duração	Laboratório
EqP (metais; EUA)	Proteção de espécies sensíveis contra efeitos crônicos	DiToro et al. (2005)	Testes de toxicidade crônicos e agudos na coluna d'água	Nacional: marinho e água doce	Toxicidade crônica e aguda	Ingestão e água intersticial	Curta e longa duração	Laboratório
HPA baseado em consenso	Proteção do ecossistema bentônico contra efeitos crônicos	Swartz (1999)	Valores de VGQS derivados por outros métodos	Nacional: marinho	Efeitos de concentrações limiar, mediano e extremo (ECL, ECM, ECE) determinados como a média aritmética de múltiplos TEC, MEQ, EEC determinados como a média geométrica de múltiplos VGQS	Misto	Misto	Misto
VGQS baseado em consenso	Proteção do ecossistema bentônico contra efeitos crônicos	MacDonald et al. (2000)	Valores de VGQS derivados por outros métodos	Nacional: água doce	ECL e ECE determinados como a média geométrica de múltiplos VGQS	Misto	Misto	Misto

Adaptado de: Burton Jr. (2002).

### 3.2.1.1. Valores-guia da qualidade de sedimentos empíricos

O primeiro VGQS desenvolvido para sedimentos foi elaborado por meio de métodos empíricos pela Federal Water Quality Administration, em parceria com a equipe de Engenharia das Forças Armadas dos EUA, e adotado pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA/USACE, 1973). Os critérios incluíam sete parâmetros de avaliação, que em caso de excedente ao valor pré-estabelecido, classificavam o sedimento como poluído, sendo necessário seu tratamento.

O rastreamento dos níveis de concentração (*Screening Level Concentration - SLC*) (BATELLE, 1986; NEFF et al., 1987) foi um dos primeiros VGQS desenvolvidos para se avaliar a presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos, baseado na concentração total de elementos e na presença/ausência de organismos bentônicos. Este método, apesar de possuir baixo custo e um grande banco de dados, tinha como limitante o fato de não prever e mensurar os efeitos tóxicos e a biodisponibilidade de elementos.

Outra abordagem bastante utilizada é o método de efeitos limiares aparentes (AET), desenvolvido por Barrick et al. (1988) em Puget Sound, Washington, e objetiva avaliar os riscos biológicos por meio da concentração de dado contaminante em sedimentos, acima do qual efeitos adversos são sempre esperados para um ou mais indicador(es) biológico(s) em particular. Em 1989, a Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA) dos EUA, propôs realizar o levantamento dos valores de 190 elementos químicos como forma de mensurar a qualidade dos sedimentos marinhos e de água doce (ENGLER et al., 2005).

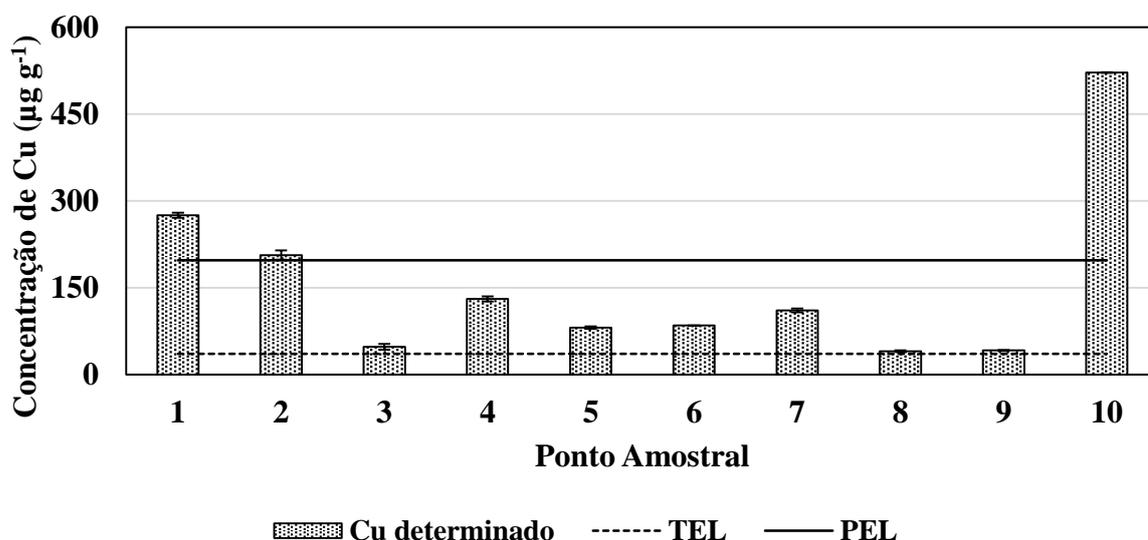
A intenção inicial do método de alcance dos efeitos (*Effects Range Approach – ERA*) proposto pelo NOAA era delimitar dois níveis de probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos adversos. O menor e maior nível são denominados, respectivamente, efeitos de curto alcance (*Effect Range Low - ERL*) e efeito de médio alcance (*Effect Range Medium - ERM*) (KWOK et al., 2014), derivados a partir do 10º percentil e dos valores medianos, respectivamente (LONG E MACDONALD, 1992).

Esta abordagem foi desenvolvida através de um extenso banco de dados de efeitos biológicos, determinados por uma variedade de métodos como: testes de toxicidade, observações em campo e outros VGQS, incluindo o método dos limites de efeitos aparentes (*Apparent Effects Thresholds - AET*) e o critério de equilíbrio de partição (EqP) (SWARTZ, 1999). Valores-guia específicos para sedimentos de ecossistemas aquáticos utilizando esta

abordagem foram desenvolvidos posteriormente, mostrando-se bastante semelhantes aos ambientes marinhos (SMITH et al., 1996).

Outro conjunto de VGQS baseado em níveis de efeitos (TEL/PEL) inclui uma consideração dos valores inferiores e superiores, e também da ausência de efeitos. Assim, os níveis de efeitos limiares (TEL) são compostos pela média geométrica do 15º percentil dos valores de efeitos e do 50º percentil do conjunto de dados sem efeitos. Um nível de efeitos prováveis (PEL) é a média geométrica da mediana dos dados de efeitos e o 85º percentil do conjunto de dados sem efeitos (MACDONALD et al., 1996). Um exemplo de representação gráfica da comparação das concentrações de cobre (Cu) com TEL/PEL é dado na Figura 1.

Figura 1 – Representação gráfica das concentrações determinadas para o elemento cobre e sua comparação com os valores-guia da qualidade de sedimentos nacionais



Muitos estudos tem mostrado a eficácia de predição dos efeitos superiores dos VGQS (ERM, PEL) (WORD et al., 2002). Existe, no entanto, uma maior incerteza de proteção dos efeitos inferiores dos mesmos (ERL, TEL) em relação aos efeitos tóxicos, isso porque as concentrações dos valores de referência para alguns contaminantes são superestimadas. Devido a isso, o *Ontario Ministry of the Environment and Energy* (OMEE, 1993) desenvolveu um VGQS com três níveis de efeitos ecotoxicológicos, recomendando limites para os contaminantes individuais baseando-se nos efeitos destes em organismos bentônicos.

Estes limites são elaborados comparando-se os sedimentos contaminados em determinado local com seus respectivos *backgrounds*, que podem ser obtidos através de amostras compostas coletadas em áreas vegetadas sem alterações antrópicas ou do fundo de

lagos, ou seja, áreas que não foram afetadas por descargas de contaminantes e portanto preservam as características originais do local (OMEE, 1993).

Em meados dos anos 90, criou-se o VGQS holandês, que de acordo com Lee et al. (2005) prevê além dos efeitos ecotoxicológicos, potenciais riscos de exposição humana aos contaminantes. Este VGQS tem sido bastante adotado na Europa devido à seu emprego em diversos estudos, com valores que foram amplamente testados (VROM, 2000).

A versão revisada da ANZECC/ARMCANZ (2000), intitulada *Guidelines for Fresh and Marine Water Quality*, forneceu, pela primeira vez, um conjunto de valores de referência “provisórios” como base para a avaliação dos contaminantes que podem oferecer riscos ao ambiente. Estes valores são denominados provisórios devido às deficiências ainda existentes em suas determinações e ao fato de que métodos mais adequados para avaliação da qualidade de sedimentos ainda estão em processo de desenvolvimento (SIMPSON et al., 2005).

Mais recentemente, a utilização de modelos de regressão logística (LRM) para predição da toxicidade têm sido considerado uma evolução dos modelos empíricos anteriores (FIELD et al., 2002; SMITH et al., 2003). Na abordagem LRM, em vez da especificação de valores de limites abaixo do qual a toxicidade do sedimento é improvável que ocorra, as relações concentração-resposta são utilizadas para estimar o grau em que a probabilidade de toxicidade aumenta à medida que as concentrações de contaminantes aumentam.

A aplicação de um VGQS envolve uma abordagem de avaliação para a tomada de decisão caso os valores limites sejam excedidos. No entanto, é importante ressaltar que os valores numéricos desses VGQS servem apenas como valores “screenings” ou orientadores da toxicidade de um sedimento e, a recomendação que se pode dar, é que eles nunca devem ser empregados isoladamente (SILVÉRIO, NASCIMENTO E MOZETO, 2006).

### 3.2.1.2. Valores-guia da qualidade de sedimentos teóricos

Os VGQS teóricos ou mecanísticos são baseados no equilíbrio de partição (visam proteger organismos bentônicos), sendo divididos em: (a) sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES) (definidos, apenas, para cinco metais: Cd, Cu, Ni, Pb e Zn); e (b) VGQS das águas intersticiais (também chamado de critério de unidades tóxicas das águas intersticiais).

Em 1981, foi proposta uma abordagem adotando-se a água intersticial como um indicador da qualidade dos sedimentos, visto que a mesma é a via primária para o

desenvolvimento de organismos aquáticos (BURTON JR., 2012). Porém, após a rejeição do método pela USEPA, um critério semelhante foi elaborado, baseado no equilíbrio de partição dos contaminantes na água intersticial (USEPA, 1987).

O critério de Equilíbrio de Partição (EqP) foi desenvolvido por DiToro et al. (1991) para substâncias orgânicas apolares, baseado na teoria de que elementos químicos adsorvidos no sedimento alcançam o equilíbrio com as suas concentrações na água intersticial. Basicamente, as concentrações na água intersticial são obtidas pela Equação 1 (DI TORO et al., 1992):

$$C_p = C_s / (f_{CO} \times K_{CO}) \quad \text{Equação 1}$$

em que a concentração dos elementos químicos orgânicos na água intersticial ( $C_p$ ,  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) é calculada a partir da concentração do sedimento ( $C_s$ ,  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dividida pela fração de carbono orgânico ( $f_{COT} = \%COT/100$ ) multiplicado pelo coeficiente de particionamento da água ( $K_{COT}$ ) para o elemento químico. Os valores de  $K_{CO}$  podem ser estimados pelo modelo de Karickhoff et al. (1989) na Equação 2:

$$\text{Log}_{10}K_{COT} = 0,00028 + 0,983 \times \text{log}_{10}K_{OW} \quad \text{Equação 2}$$

sendo  $K_{OW}$  a divisão entre o teor de octanol pelo coeficiente de particionamento da água (DI TORO et al., 2000).

O EqP não é facilmente aplicado a metais, principalmente devido aos sedimentos possuírem camadas superficiais óxicas que, em mínimos milímetros de profundidade, misturam-se com as camadas superficiais sub-óxicas e anóxicas. Em áreas anóxicas dos sedimentos, reações com sulfetos, especialmente FeS, são dominantes (BATLEY; SIMPSON, 2013). Metais pesados dissolvidos reagem com FeS formando sulfetos insolúveis. Estes compostos (FeS e MnS) são também denominados sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA), devido a sua solubilidade em diluir HCl.

Caso a concentração molar de SVA exceder a soma das concentrações de metais extraídos simultaneamente (MES) dos sedimentos durante a extração de SVA, então não deve haver toxidez, já que não haverá formas de metais potencialmente disponíveis (DITORO et al., 1991). Este modelo tem sido aplicado amplamente em estudos de VGQS, mostrando-se eficaz para metais como Cd, Pb, Zn e Ni (KWOK et al., 2014).

Baseado em cada uma dessas abordagens, o desenvolvimento de valores de referência utilizando o modelo de equilíbrio de partição (EqP) têm sido proposto pela USEPA (2005) para contaminantes orgânicos; endrin e dieldrin; para HPA; e contaminantes inorgânicos (Cd, Cu, Pb, Ni, Ag e Zn). Assim, esse modelo fornece meios para estimar as concentrações de substâncias que podem estar presentes nos sedimentos enquanto ainda protegem a comunidade bentônica dos efeitos da mesma (BATLEY E SIMPSON, 2013).

Escolher a abordagem mais adequada de uma gama de estimativas diferentes é um desafio para os pesquisadores. Avaliações mais detalhadas do rigor de cada método têm levado ao desenvolvimento de conjuntos de diretrizes baseadas em consenso, levando em conta a média dos valores de diretrizes com intenções semelhantes, aumentando assim a precisão para prever a presença/ausência de efeitos biológicos (MACDONALD et al., 2000). Alguns dos mais relevantes VGQS desenvolvidos até a atualidade são mostrados para efeitos de baixo, médio e elevado risco de metais à fauna bentônica nos Quadros 3, 4 e 5, respectivamente.

Quadro 3 – Valores-guia da qualidade de sedimento de efeitos baixos para metais (mg kg<sup>-1</sup>)

<b>Valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS)</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Referência</b>
Níveis de efeitos limiares <i>Threshold effect level - TEL</i>	5,9	0,6	37,3	35,7	35	0,17	18	123	MacDonald et al. (2000)
Efeitos de curto alcance <i>Effects range low - ERL</i>	33	5	80	70	35	0,15	30	120	MacDonald et al. (2000)
Menores níveis de efeitos <i>Lowest effect level - LEL</i>	6	0,6	26	16	31	0,2	16	120	MacDonald et al. (2000)
Níveis de efeitos limiares do Environmental Canada <i>Environmental Canada threshold effect level - EC-TEL</i>	7,24	0,68	52,3	18,7	30,2	0,13	15,9	124	Smith et al. (1996)
Efeitos de curto alcance do NOAA <i>NOAA Effects range low - NOAA ERL</i>	8,2	1,2	81	34	46,7	0,15	20,9	150	NOAA (1999)
Efeitos de curto alcance da ANZECC <i>ANZECC Effects range low - ANZECC ERL</i>	20	1,2	81	34	47	0,15	21	200	ANZECC (1997)
Menores valores-guia da qualidade de sedimento interinos <i>ANZECC Interim Sediment Quality Guidelines - ISQG-low</i>	20	1,5	80	65	50	0,15	21	200	ANZECC (1997)
Valores objetivos alvo da qualidade de sedimentos holandês <i>Sediment Quality Objective - SQO Netherlands Target</i>	2,9	0,8	-	36	85	0,3	-	140	ANZECC (1997)
Concentrações de sedimentos de rio levemente elevadas <i>Slightly Elevated Stream Sediments</i>	8	0,5	16	38	28	0,07	-	80	Classificação de Illinois

Quadro 4 – Valores-guia da qualidade de sedimento de efeitos médios para metais (mg kg<sup>-1</sup>)

<b>Valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS)</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Referência</b>
Níveis de efeitos prováveis <i>Probable Effects Level – PEL</i>	17	3,53	90	197	91,3	0,486	36	315	MacDonald et al. (2000)
Níveis de alcance medianos <i>Effect Range Median - ERM</i>	85	9	145	390	110	1,3	50	270	MacDonald et al. (2000)
Níveis de efeitos prováveis do Environmental Canada <i>Environmental Canada Probable Effect level - EC-PEL</i>	41,6	4,21	160	108	112	0,7	42,8	271	Smith et al. (1996)
Níveis de alcance medianos do NOAA <i>NOAA Effect Range Median - NOAA ERM</i>	70	9,6	370	270	218	0,71	51,6	410	NOAA (1999)
Valores objetivos limite da qualidade de sedimentos holandês <i>Sediment Quality Objective – SQO Netherlands Limit</i>	55	2	-	36	530	0,5	-	480	ANZECC (1997)
Concentrações de sedimentos de rio elevadas <i>Elevated Stream Sediments</i>	11	1	23	60	38	0,1	-	100	Classificação de Illinois
Concentrações de sedimentos de rio altamente elevadas <i>Highly Elevated Stream Sediments</i>	17	2	38	100	60	0,17	-	170	Classificação de Illinois

Quadro 5 – Valores-guia da qualidade de sedimento de efeitos extremos para metais (mg kg<sup>-1</sup>)

<b>Valores-guia da qualidade de sedimentos (VGQS)</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Referência</b>
Limiar de Efeitos Tóxicos <i>Toxic Effect Threshold – TET</i>	17	3	100	86	170	1	61	540	MacDonald et al. (2000)
Níveis de Efeitos Severos <i>Severe Effect Level – SEL</i>	33	10	110	110	250	2	75	820	MacDonald et al. (2000)
Concentração de efeitos prováveis baseados em consenso <i>Consensus based probable Effect Concentration - CB-PEC</i>	33	4,98	111	149	128	1,06	48,6	459	MacDonald et al. (2000)
Valores objetivos de intervenção da qualidade de sedimentos holandês <i>Sediment Quality Objective - SQO Netherlands Intervention</i>	55	12	-	190	530	10	-	720	ANZECC (1997)
Concentrações de sedimentos de rio extremos <i>Extreme Elevated Stream Sediments</i>	28	20	60	200	100	0,3	-	300	Classificação de Illinois

### 3.2.2. Fundamentos legais da utilização de VGQS no Brasil

No Brasil, desde a promulgação da Resolução CONAMA N° 20, em 1986, já está reconhecida a importância da inclusão ou consideração dos sedimentos quando se avalia a qualidade das águas de mananciais (MOZETO; UMBUZEIRO; JARDIM, 2006). Atualmente, a Resolução do CONAMA N° 454, de 01 de novembro de 2012, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras.

Porém, os valores constantes nesta Resolução – para arsênio, metais pesados e compostos orgânicos – têm como base referências internacionais (CCME, 1999), e desconsideram ainda o potencial de bioacumulação e biodisponibilidade dos elementos traço nos sedimentos de água doce e salgada. Os VGQS propostos pela Resolução CONAMA N° 454/12 para alguns metais e arsênio são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de referência da qualidade de sedimentos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 454/2012

Poluentes	Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade de material seco)				
	Água Doce		Água Salina/Salobra		
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	
Arsênio (As)	5,9 <sup>1</sup>	17 <sup>1</sup>	8,2 <sup>2</sup>	70 <sup>2</sup>	
Cádmio (Cd)	0,6 <sup>1</sup>	3,5 <sup>1</sup>	1,2 <sup>2</sup>	9,6 <sup>2</sup>	
Chumbo (Pb)	35 <sup>1</sup>	91,3 <sup>1</sup>	46,7 <sup>2</sup>	218 <sup>2</sup>	
Metais pesados e Arsênio ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Cobre (Cu)	35,7 <sup>1</sup>	197 <sup>1</sup>	34 <sup>2</sup>	270 <sup>2</sup>
	Cromo (Cr)	37,3 <sup>1</sup>	90 <sup>1</sup>	81 <sup>2</sup>	370 <sup>2</sup>
	Mercúrio (Hg)	0,17 <sup>1</sup>	0,486 <sup>1</sup>	0,15 <sup>2</sup>	0,71 <sup>2</sup>
	Níquel (Ni)	18 <sup>3</sup>	35,9 <sup>3</sup>	20,9 <sup>2</sup>	51,6 <sup>2</sup>
	Zinco (Zn)	123 <sup>1</sup>	315 <sup>1</sup>	150 <sup>2</sup>	410 <sup>2</sup>

Adaptado de: CONAMA (2012)

<sup>1</sup> Environmental Canada (2002)

<sup>2</sup> Long et al. (1995)

<sup>3</sup> FDEP (1994)

### 3.3. PARÂMETROS AGRAVANTES DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS

O desenvolvimento de um VGQS significativo para metais deve levar em conta os parâmetros físicos e químicos controladores das vias de exposição, como os SVA, COT, granulometria e pH, bem como as mudanças rápidas no equilíbrio que ocorre dentro da água intersticial dos sedimentos superficiais (SIMPSON E BATLEY, 2003). O pH de uma amostra de sedimento é a medida da concentração do íon de hidrogênio (ou mais precisamente, sua atividade) e portanto sua acidez ou alcalinidade. Esta é uma propriedade importante pois influencia (ou regula) diversos processos químicos e biológicos que ocorrem nos sedimentos, incluindo a disponibilidade de nutrientes e metais (HOFFMAN et al., 2003).

A granulometria é claramente um dos fatores que mais influenciam no particionamento dos contaminantes (POLETO et al., 2009). Partículas finas possuem maior área superficial específica e maiores sítios de ligação dos contaminantes quando comparados às frações grosseiras e por isso possuem um menor coeficiente de partição sedimento/água. Valores-guia desenvolvidos para sedimentos arenosos terão valores inferiores àqueles desenvolvidos para sedimentos silteosos, visto que as concentrações de elementos tóxicos na água intersticial será resultante de uma menor concentração de contaminantes no sedimento (BATLEY E SIMPSON, 2013).

O efeito do carbono orgânico total (COT) como uma fase ligante que limita o particionamento de contaminantes orgânicos é usualmente levado em conta por VGQS que são normalizados a 1% de carbono orgânico. Existem certas incertezas sobre essa abordagem, visto que existem diversas frações de carbono orgânico, todas com capacidades de ligações distintas para com o contaminantes (STROM et al., 2011). Para os contaminantes orgânicos, os modelos de partição de equilíbrio em multifases tem sido propostos para contabilizar essa complexidade. Assim, EqPs específicos do local podem ser utilizados para adsorção de HPAs nas diferentes formas de carbono orgânico do sedimento (DRISCOLL E BURGESS, 2007).

Para os contaminantes metálicos, o desenvolvimento de modelos de ligantes bióticos (MLB-s) (uma extensão do modelo de ligante biótico aquático) têm sido propostos como um método alternativo para se levar tais fatores em consideração. Os MLB-s incorporam o pH, COP e SVA (DI TORO et al., 2005), porém requerem futuras investigações antes de serem amplamente difundidos.

Assim, VGQS mais adequados podem ser derivados utilizando dados de toxicidade através da distribuição por sensibilidade de espécies, de forma análoga à utilizada para VGQS da qualidade da água (BATLEY E SIMPSON, 2009). Para metais na superfície dos sedimentos, as concentrações

de proteção de 95% das espécies irão depender principalmente do COT e da granulometria, podendo ser afetada ainda pelos teores de Fe. Para orgânicos, apenas o COT e a granulometria são importantes.

As mais recentes abordagens para a avaliação da toxicidade utilizam linhas adicionais de evidências, como testes ecotoxicológicos, alteração da comunidade bentônica e a bioacumulação de contaminantes, em uma abordagem de pesos de evidências (CHAPMAN, 1990; BURTON et al., 2002). Isto aborda especialmente os efeitos das misturas onde agentes tóxicos podem não estar sendo mensurados ou onde os estressores estão modificando a saúde do ecossistema.

### 3.4. TESTES ECOTOXICOLÓGICOS EM SEDIMENTOS

O termo ecotoxicologia foi citado inicialmente por Truhaut em 1969, como uma extensão natural de toxicologia – a ciência dos efeitos tóxicos em organismos individuais, para os efeitos ecológicos de poluentes (HOFFMANN et al., 2003). Testes de toxicidade com sedimentos permitem avaliar o efeito interativo de misturas complexas presentes no sedimento para organismos aquáticos (ARAÚJO, SHIMIZU E ROCHA, 2006), sendo que o primeiro teste padrão nesta área foi publicado por Hart et al. (1945) e subsequentemente adotado pela ASTM. Os sedimentos muitas vezes afetam a toxicidade de substâncias químicas (SIMPSON et al., 2005). Eles podem:

1. Prover um refúgio para os organismos do ecossistema (BARTLETT et al., 2005; MAGUIRE, 2000), principalmente os macroinvertebrados bentônicos (CHAPMAN, 2007; MCPHERSON et al., 2008);
2. Mitigar a toxicidade pela adsorção química (YANG et al., 2009; DAVUTLUOGLU et al., 2011); ou ainda,
3. Ser uma fonte de toxicidade (BURTON et al., 2005; BURTON JR. et al., 2012).

Basicamente, testes de toxicidade medem os efeitos tóxicos das frações disponíveis presentes nos sedimentos, em condições controladas em laboratório ou através de testes em campo (ARAÚJO et al., 2006). Visto que a maioria dos elementos químicos potencialmente tóxicos, oriundos da atividade humana, tende a adsorver em sedimentos e compostos orgânicos, estes tornam-se altamente concentrados (HOFFMANN et al., 2003).

Os testes de toxicidade formam um contínuo de complexidades, que envolve testes que consideram uma única espécie, até os conduzidos em nível de ecossistema (HOFFMANN et al., 2003). Três tipos básicos de testes de ecotoxicidade são utilizados: testes agudos para uma única espécie, testes crônicos para uma única espécie e testes para mais de uma espécie (multiespécies) (Quadro 6).

Quadro 6 – Comparação dos diferentes tipos de testes de ecotoxicologia usando macroinvertebrados

Tipos de testes	Duração	Fonte de coleta dos organismos	Resultados finais
<i>Única espécie</i>			
Agudo	48 a 96 horas	Cultivados, adquiridos, coletados	M, COMP, C (deposição)
Ciclo de vida (crônico)	Uma geração	cultivado	M, C, R
Sub-ciclo de vida (crônico)	Variável	cultivado	M, C, MET
História de vida (crônico)	Ovos a morte, ou até cessar a reprodução	cultivado	M, C, R, CO, MET
<i>Multiespécies</i>			
Assembléia artificial	Dias, a semanas, ou a meses	cultivado	M, C, COMP, INT, B, D, DIV, S, MET
Assembléia natural	Dias, a semanas, ou a meses	coletado	S, MET, PROD, COMP, M, C, CP, INT, B, D, DIV, GF

Legenda: B = biomassa, C = crescimento, CP = competição, COMP = comportamento, D = densidade, DIV = diversidade, GF = grupos funcionais alimentares, INT = interação presa-predador, M = mortalidade, MET = metamorfose, PROD = produção secundária, R = reprodução, S = riqueza de taxa.

Modificado de: Buikema et al. (1993)

O princípio fundamental dos quais os testes de toxicidade são baseados devem reconhecer que a resposta de organismos vivos à presença (exposição) de agentes tóxicos é dependente da dose deste agente. Utilizando este princípio, testes de toxicidade são elaborados para descrever uma relação dose-resposta, descrita geralmente por uma curva quando o efeito medido é plotado graficamente com a dose. Por essas razões, os sedimentos devem ser contemplados para a sua utilização em testes de toxicidade, bem como os macroinvertebrados, que ocorrem em associação com o substrato de fundo, e são os organismos ideais para os testes de toxicidade de sedimentos (USEPA, 2001).

Os testes para uma única espécie são os mais frequentemente utilizados. Muitos têm sido realizados para confirmar ou expandir sua utilidade no biomonitoramento, mas eles permanecem simplistas e não representam a realidade do ambiente (HOFFMAN et al., 2003). Não é fácil prever os efeitos de uma substância química no ecossistema se analisarmos somente os efeitos sobre suas partes (e.g. KIMBALL E LEVIN, 1985). No entanto, testes com multiespécies utilizam assembléias

de organismos artificiais, ou componentes da comunidade natural, e seguem os estudos da dinâmica da comunidade após exposições relativamente episódicas, e/ou efêmeras, ou em longo prazo.

Por este motivo, todos os testes de toxicidade requerem informações ecológicas básicas em nível de populações e comunidades. Para os testes agudos utilizando macroinvertebrados, esta informação é de extrema importância para o cultivo destes e para os testes de manutenção dos organismos, bem como para o delineamento padronizado dos métodos-testes. Segundo Hoffmann et al. (2003), testes de toxicidade agudos são usualmente desenvolvidos para avaliar a relação entre a dose-resposta que causam efeitos letais a organismos, enquanto testes crônicos avaliam efeitos sub-letais como: crescimento, reprodução, comportamento, resíduos em tecidos, ou efeitos bioquímicos - e são usualmente aplicados para fornecer uma estimativa da concentração que causa efeitos adversos.

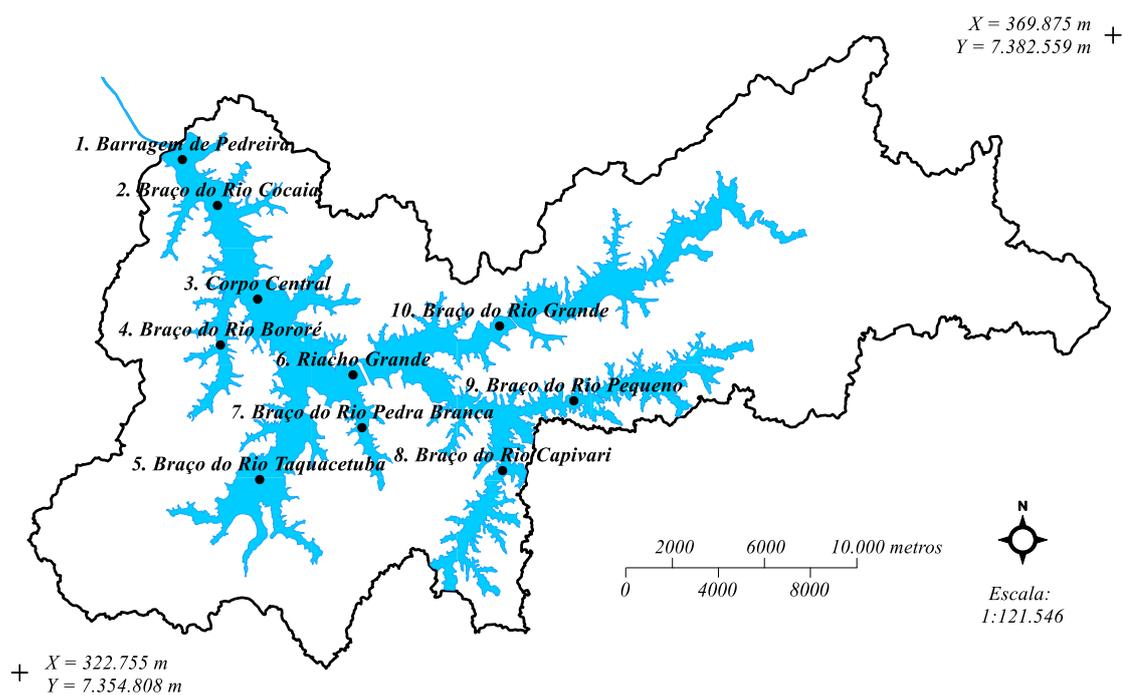
Uma variedade de métodos têm sido propostos para serem adotados na avaliação da toxicidade de sedimentos de água doce (USEPA, 2000; BURTON JR. et al., 2012). Atualmente, existem procedimentos de testes já bem estabelecidos para diferentes organismos, incluindo o organismo-teste *Hyallela azteca* e larvas do inseto *Chironomus tentans*. A ASTM (2000) estabelece as diretrizes para a realização de testes de toxicidade com *Chironomus riparius*, *Daphnia magna*, *Ceriodaphnia dubia*, *Diporeia spp*, e de bioacumulação com *Tubifex tubifex*. Espécies do gênero *Hyallela* e *Chironomus* apresentam boa sensibilidade e tolerância a diferentes tipos de sedimentos. Além disto, estes organismos possuem uma série de características adequadas para o seu uso em testes de toxicidade, como: ciclo de vida curto, fácil de ser coletado no ambiente natural e cultivado em laboratório (ARAÚJO, SHIMIZU E ROCHA, 2006).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E PLANO AMOSTRAL

A área em estudo abrange a Bacia Hidrográfica do Reservatório Billings, uma sub-bacia da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, localizada na porção sudeste da RMSP, entre as latitudes 23°42' e 23°45' S e longitudes 46°27' e 46°42' W. É limitada, a oeste, pela bacia hidrográfica do Guarapiranga e, ao sul, pela Serra do Mar. Sua área de drenagem corresponde a 582,8 km<sup>2</sup> e abrange o município de Rio Grande da Serra e parcialmente os municípios de Diadema, Ribeirão Pires, Santo André, São Bernardo do Campo e São Paulo (SMA, 2010). O plano amostral deste estudo consiste na avaliação de dez pontos, espaçados aproximadamente 5 quilômetros entre si, ao longo de toda a extensão do reservatório (Figura 2).

Figura 2 – Localização geográfica dos dez pontos amostrais do reservatório Billings



Os dados climatológicos da área de estudo na data da coleta foram registrados pela Estação Meteorológica do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo-USP, conforme mostra a Tabela 2. Segundo o Relatório Mensal do IAG (2016) no mês de Janeiro de 2016, este foi o 19º mês de Janeiro mais seco desde 1933. Esta característica de mês seco também pode ser observada pela umidade relativa média, abaixo

da média climatológica (82,4%). Entretanto, foi registrado apenas um dia com umidade relativa abaixo de 40% (a média é de 2 dias). A temperatura média, a temperatura média mínima e a temperatura média máxima ficaram acima da média climatológica, entretanto não houve nenhum recorde de temperatura ao longo do mês (IAG, 2016).

Tabela 2 – Média dos climatológicos do reservatório Billings no mês de Janeiro de 2016

<b>Mês de referência</b>	<b>Temperatura do ar (°C)</b>	<b>Umidade Relativa (%)</b>	<b>Número de dias com chuva</b>	<b>Precipitação (mm)</b>
Janeiro/2016	22,3	80,9	19	168,5

Fonte: Estação Meteorológica do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – IAG da Universidade de São Paulo – USP (2016).

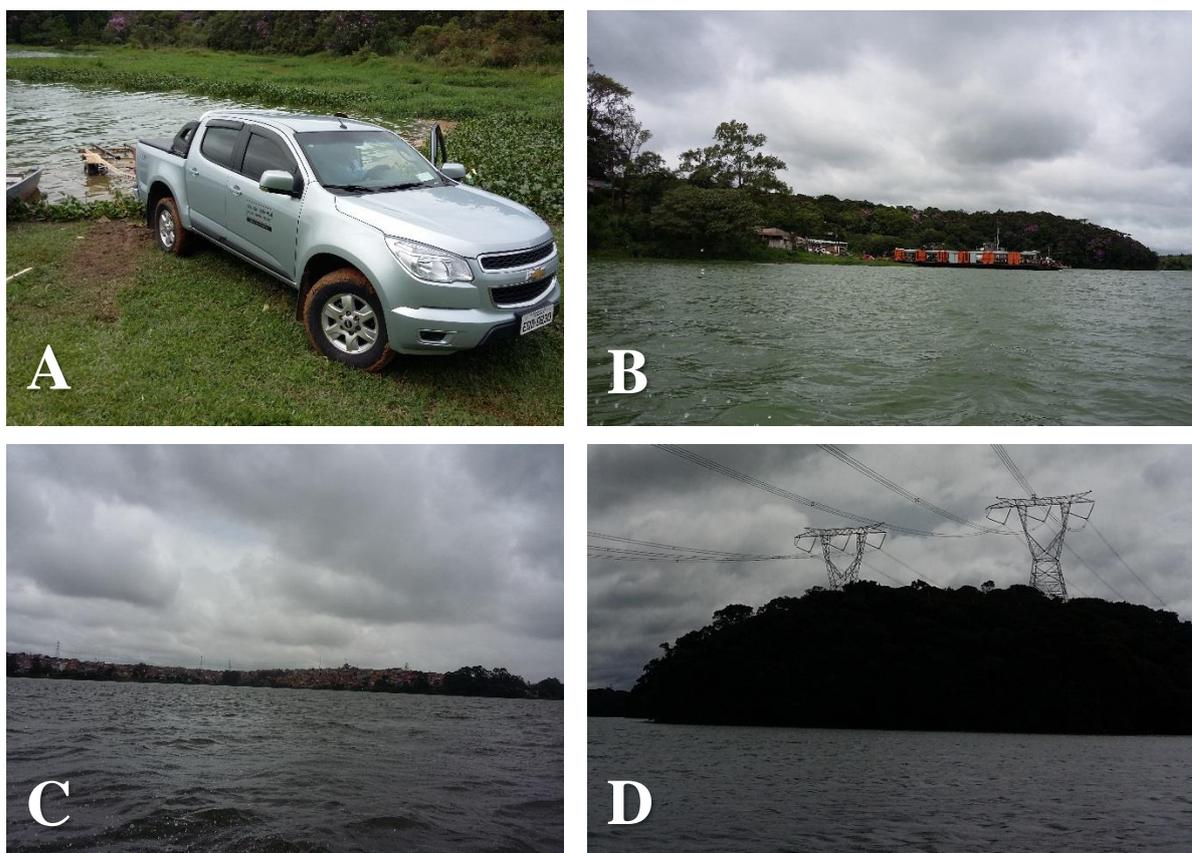
Durante a campanha de coleta, as seguintes observações em cada ponto amostral da área de estudo foram registradas: estação amostral de coleta; coordenadas geográficas (coletora de dados com receptor de sinal *GNSS*) e profundidade do ponto de coleta, conforme mostra a Tabela 3. Informações como as condições da coluna de água, ocorrência de detritos e a presença de plantas também foram registradas. Os núcleos recolhidos foram fotografados, examinados visualmente e mudanças na estratificação em profundidade registradas.

Tabela 3 – Descrição do local, sigla, profundidade e coordenada geográfica dos pontos amostrados no reservatório Billings

<b>Amostra</b>	<b>Sigla</b>	<b>Descrição do Local</b>	<b>Profundidade (metros)</b>	<b>Coordenadas</b>	
				<b>S</b>	<b>W</b>
1	PED	Barragem de Pedreira	12	23°43'04.7"	46°39'30.4"
2	COC	Braço do Rio Cocaia	17	23°44'32.0"	46°38'51.1"
3	CCE	Corpo Central	7	23°46'50.4"	46°39'09.6"
4	BOR	Braço do Rio Bororé	15	23°47'14.1"	46°36'54.1"
5	TAQ	Braço do Rio Taquacetuba	11	23°50'03.7"	46°37'35.4"
6	PBC	Braço do Rio Pedra Branca	12	23°48'06.5"	46°35'42.0"
7	RGD	Riacho Grande	17	23°47'31.0"	46°35'13.1"
8	CAP	Braço do Rio Capivari	10	23°49'53.9"	46°31'55.6"
9	PEQ	Braço do Rio Pequeno	10	23°48'33.1"	46°30'35.5"
10	GDE	Braço do Rio Grande	12	23°46'36.2"	46°31'37.8"

A Figura 3 ilustra alguns dos pontos amostrais no reservatório Billings, desde o local de saída da embarcação (Figura 3.A) até o sítio de referência (Figura 3.D). A campanha de coleta no reservatório foi realizada por meio de um barco de alumínio em período chuvoso no mês de janeiro de 2016, abrangendo os compartimentos: água superficial, água intersticial e sedimento integral.

Figura 3 – Registro fotográfico dos pontos (A) Braço do Rio Pedra Branca; (B) balsa de travessia do Braço do Rio Bororé; (C) Braço do Rio Cocaia e (D) Braço do Rio Capivari



## 4.2. COLETA, PRESERVAÇÃO E TRANSPORTE DAS AMOSTRAS

### 4.2.1. Compartimento água superficial

As amostras de água superficial foram coletadas previamente às amostras de sedimento integral nos primeiros 30 cm da lâmina d'água (ANA, 2011). Para isso, foram utilizadas garrafas de plástico autoclavável de alta densidade (Nalgene®) esterilizadas. Imediatamente após a coleta, as amostras foram alocadas em um recipiente térmico contendo

gelo para o transporte até o laboratório. Após o deslocamento, as mesmas foram mantidas em uma câmara refrigeradora a  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , conforme recomendado por Simpson et al. (2005).

#### 4.2.2. Compartimento sedimento integral

As coletas de sedimento integral (0 - 20 cm) foram realizadas utilizando uma draga do tipo van Veen, com sistema de fechamento formado por corda e capacidade de armazenamento de 4,5 Litros. Em cada ponto do reservatório foram coletados cerca de 2 Kg de sedimentos. Após a coleta, as amostras de sedimento integral foram homogeneizadas e quarteadas em alíquotas em bandeja de polietileno de alta densidade (PEAD) Nalgene<sup>®</sup> evitando assim qualquer tipo de contaminação (Figura 4).

Figura 4 – Coleta, homogeneização e quarteamento das alíquotas de sedimento integral



A preservação das amostras para análise de contaminantes inorgânicos foi garantida utilizando recipientes de plástico autoclavável de alta densidade (Nalgene<sup>®</sup>). Já para análise de contaminantes orgânicos as amostras foram armazenadas em recipientes de vidro de borossilicato marrom com tampa de politetrafluoretileno (para compostos fotorreativos como HAPs) visando minimizar as perdas por adsorção. As análises de contaminantes orgânicos foram cuidadosamente realizadas dentro do prazo de 7 dias após a coleta, devido a suscetibilidade à perdas por meio de volatilização ou degradação microbiana.

### 4.2.3. Compartimento água intersticial

A água intersticial das amostras foi coletada utilizando um amostrador do tipo Rhizon CSS (Rhizosphere<sup>®</sup>), inserido previamente nos recipientes plásticos onde foram coletadas as amostras de sedimento integral (Figura 5). Este tipo de amostrador é ideal para análises de micro e macronutrientes, gases e carbono orgânico dissolvido (COD), e possui como vantagens a fácil manipulação e rapidez, evitando ainda a oxidação dos metais na água intersticial.

O amostrador Rhizon é constituído de um tubo de polímero poroso de polisulfona (diâmetro dos poros de 0,1  $\mu\text{m}$ ) e uma haste fina em aço inoxidável (tipo SMS). Este sistema é conectado a uma seringa. A extração da água intersticial foi realizada um dia após a coleta dos sedimentos, tempo este necessário para atingir o equilíbrio entre a seção filtrante porosa do extrator e a água intersticial das amostras de sedimento.

Figura 5 – Amostrador do tipo Rhizon CSS e posterior coleta da água intersticial nas amostras de sedimentos



### 4.3. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS

As análises físicas, químicas e ecotoxicológicas das amostras foram realizadas durante o período de Doutorado Sanduíche no *Burton Ecotoxicology Research Lab* da Universidade de Michigan, nos Estados Unidos. São exceções apenas as determinações dos parâmetros de

qualidade da água, realizadas *in situ*, e as análises de contaminantes inorgânicos nas amostras de sedimento integral, realizadas pela empresa *Alloway Lab* (Ohio, EUA). O procedimento de deslocamento de São Paulo até os Estados Unidos teve duração total de 16 horas, e ocorreu sob refrigeração constante em gelo, não interferindo na oxidação ou deturbação das amostras.

#### 4.3.1. Compartimento água superficial

##### 4.3.1.1. Parâmetros de qualidade da água

Os parâmetros de qualidade da água superficial foram monitorados *in situ*, verticalmente desde à lâmina d'água até o fundo do reservatório, em espaçamentos de 1 metro (Figura 6). As determinações foram realizadas de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (ANA, 2011) utilizando uma sonda multiparâmetros, de marca Hanna Instruments, modelo HI 9829, e incluíram as seguintes variáveis: pH, oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica, turbidez e temperatura.

Figura 6 – Determinação dos parâmetros de qualidade da água superficial no reservatório Billings



\*Utilização e divulgação da imagem autorizada pelo colega de trabalho em campo Felipe Fernandes.

##### 4.3.1.2. Teores de metais dissolvidos

Para a determinação dos teores de metais dissolvidos na água superficial, cerca de 250 mL de amostras de água de cada ponto (em triplicata) foram filtradas em campo através de

sistema de filtração Sartorius com membranas de porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$  acopladas a uma seringa plástica esterilizada. Foram filtrados ainda 250 mL de um branco de campo inicial e final (água Milli-Q) visando garantir a não contaminação por metais durante a filtração.

As membranas utilizadas foram descontaminadas em banho ácido contendo HCl 0,5 N por 24 horas. Utilizando uma pinça plástica, as mesmas foram lavadas e estocadas em recipiente protegido de luz contendo água Milli-Q até o momento da coleta. Após a filtração as amostras foram preservadas com 3 mL de  $\text{HNO}_3$  1:1 e mantidas sobre refrigeração até o momento da análise (APHA, 2005). A única etapa realizada em laboratório foi a adição de HCl para que a amostra tivesse uma concentração (v/v) de 1,25% deste ácido.

#### 4.3.2. Compartimento sedimento integral

##### 4.3.2.1. Potencial redox, pH e peso seco das amostras

As determinações do potencial redox ( $E^{\text{H}}$ ) e pH dos sedimentos foram realizadas por meio do método eletrométrico, utilizando um potenciômetro digital portátil da marca IQ Scientific Instruments, modelo 97006-536-EA (Figura 7). O teor de umidade das amostras foi calculado via gravimetria, sendo os dados referentes aos sedimentos deste estudo relatados em massa seca. Todos os procedimentos metodológicos acima citados encontram-se descritos no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (ANA, 2011).

Figura 7 – Determinação do potencial redox, pH e gravimetria das amostras de sedimento integral do reservatório Billings



#### 4.3.2.2. *Análise granulométrica*

Foram utilizadas 50 g de amostras secas para determinação das porcentagens de areia, silte e argila. As amostras foram submetidas à agitação mecânica por 16 horas, utilizando-se como agente dispersante NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As frações areia fina e grossa foram separadas por peneiramento e pesadas após secagem em estufa. A fração argila (< 0,002 mm) foi determinada pelo método do densímetro (EMBRAPA, 2011).

#### 4.3.2.3. *Carbono orgânico total (COT)*

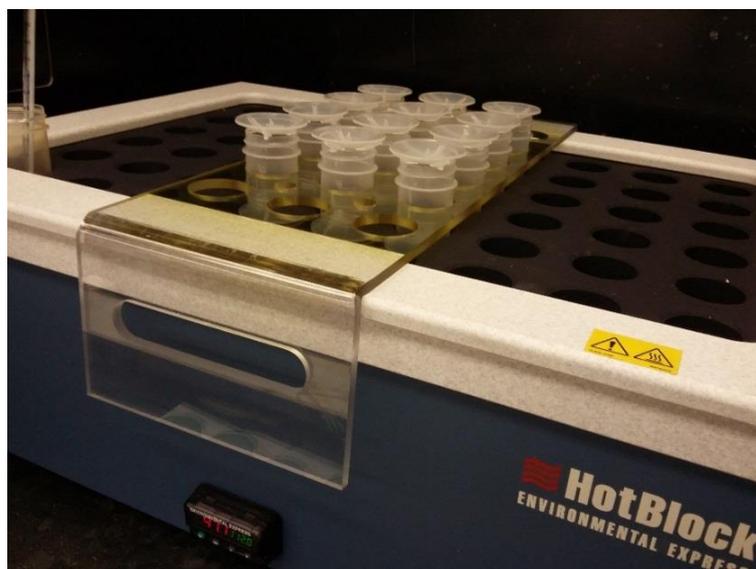
O teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado utilizando um analisador de carbono orgânico total de alta temperatura (modelo TOC-VCPN, da marca Shimadzu), acoplado com módulo para amostras sólidas (SSM – 5000, da marca Shimadzu). Inicialmente foi feita a digestão das amostras com ácido clorídrico (0,1 M) para remoção dos carbonatos de cálcio. Em seguida, com os sedimentos secos, uma alíquota de aproximadamente 0,02 g foi aferida em cadinhos de porcelana e levada ao analisador.

#### 4.3.2.4. *Teores pseudo-totais de metais no sedimento integral*

A digestão das amostras de sedimento integral para a determinação das concentrações pseudo-totais de metais foi realizada em bloco digestor, conforme metodologia descrita por Costello (2014). Adicionou-se cerca de 0,4 – 0,6 g de amostra e 7 mL de HNO<sub>3</sub> a um tubo de digestão de 50 mL. O tubo foi transferido para um bloco digestor modelo SC154 Hot Block® (marca Environmental Express) a 95 °C por um período de 2 horas (Figura 8).

Após a digestão, o volume da solução foi completado para 50 mL e os tubos transferidos para uma capela com ventilação forçada até resfriarem. Por fim, transferiu-se 1 mL da solução para um tubo de centrífuga de 15 mL, adicionando-se ainda 9 mL de água Milli-Q para atingir uma solução final de 1,4% de HNO<sub>3</sub>.

Figura 8 – Digestão em bloco das amostras de sedimento integral para determinação dos teores pseudo-totais de metais

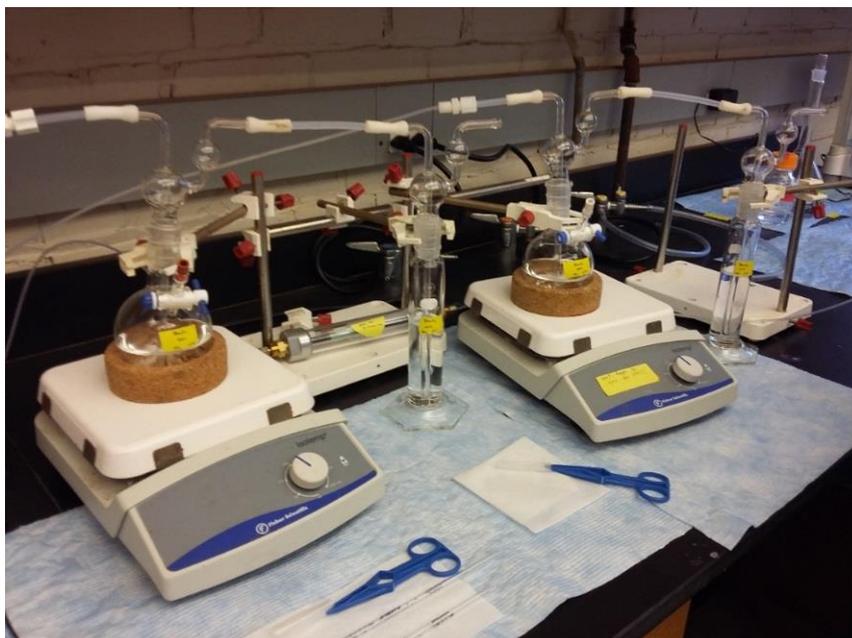


A leitura das concentração pseudo-totais dos metais cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) nos extratos foi realizada por meio de um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-OES modelo Optima 8000, de marca Perkin Elmer. Para validação do procedimento de extração e leitura, foram analisados em triplicatas amostras do material de Referência USGS - Green River Shale – 1b.

#### 4.3.2.5. *Sulfetos volatilizáveis por acidificação/ metais extraídos simultaneamente (SVA/MES)*

Os teores de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES) foram obtidos por meio do método *purge and trap* (ALLEN et al., 1993). Para este procedimento, utilizou-se dois balões volumétricos (de reação e captura), conectados entre si. As amostras de sedimentos úmidas (2 - 8 g) foram cuidadosamente pesadas ( $\pm 10$  mg) em balões volumétricos de reação juntamente a 100 mL de água Milli-Q (Figura 9).

Figura 9 – Sistema para extração dos teores de sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente (SVA/MES)



Em seguida, através de uma seringa hipodérmica conectada a um tubo de silicone, introduzem-se 20 mL de 6 M HCl, previamente desaerado em nitrogênio ( $N_2$ ). Em meio à acidificação e sob agitação em fluxo de  $N_2$ , os sulfetos volatilizáveis arrastados do balão de reação são capturados numa solução contendo 80 mL de 0,5 M NaOH por um tempo de 50 minutos. As concentrações de SVA são então determinadas por meio de um espectrofotômetro portátil HACH modelo DR/2010 (SIMPSON et al., 2005).

A suspensão restante no balão é posteriormente filtrada utilizando uma bomba de vácuo para a determinação dos metais cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) por meio de um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-OES modelo Optima 8000, de marca Perkin Elmer. A partir dos resultados obtidos, calculou-se a soma molar dos metais extraídos simultaneamente ( $\Sigma_{MES}$ ) e subtraiu-se da concentração molar de sulfetos volatilizáveis por acidificação ( $\Sigma_{SVA}$ ) (ALLEN et al., 1993). Nos casos em que essa diferença foi positiva, procedeu-se com a normalização pela fração de carbono orgânico total ( $f_{COT}$ ), conforme recomendação da USEPA (2005). Ensaios com brancos foram realizados visando garantir a qualidade das análises.

#### 4.3.2.6. Pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares

As análises das concentrações de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) e pesticidas organoclorados (Tabela 4) foram realizadas pelo laboratório *Alloway Lab* (Ohio/Estados Unidos). A quantificação de pesticidas organoclorados foi realizada por meio de cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons GC-ECD, utilizando o método SW-8081B (USEPA, 2007). A recuperação dos padrões de fortificação das amostras foi acima de 85% para todos os compostos e o limite de quantificação do método foi de  $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$  para todos os compostos, com exceção do Cis-clordano ( $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).

A determinação qualitativa e quantitativa dos compostos orgânicos semi-voláteis foi realizada conforme o método SW-8270 (USEPA, 1996). As amostras de sedimento foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) para a presença dos compostos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPAs). A análise foi quantitativa. Uma massa de 10 g das amostras, sem tratamento prévio, foi fortalecida com uma solução de HAPs deuterados a concentrações definidas e extraídos com diclorometano ultra-puro em soxhlet por 16 horas.

O extrato foi então concentrado em célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL. Em seguida foi diretamente injetado, sem divisão de fluxo,  $1 \mu\text{L}$  do extrato em uma coluna de fase estacionária DB-5 acoplada a um espectrômetro de massas HP-MSD 5973. O espectrômetro operou em monitoramento seletivo de íons a menos de 3 ciclos por segundo. A programação de CG é descrita a seguir: injeção sem divisão de fluxo, com o injetor a  $290 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Temperatura inicial da coluna  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , isoterma por 2 minutos, taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura final de  $310 \text{ }^\circ\text{C}$ , isoterma de 15 minutos.

Tabela 4 – Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) e pesticidas organoclorados determinados neste estudo e seu respectivo método analítico

<b>Tipo</b>	<b>Analito (<math>\mu\text{g kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Método Analítico</b>
Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares (PAH)	Acenafteno	SW-8270C (USEPA, 1996)
	Antraceno	
	Benzo(a)antraceno	
	Benzo(a)pireno	
	Benzo(b)fluoranteno	
	Benzo(g,h,i)perileno	
	Benzo(k)fluoranteno	
	Criseno	
	Dibenzo(a,h)antraceno	
	Fenantreno	
	Fluoranteno	
	Fluoreno	
	Indeno(1,2,3-d)pireno	
	Naftaleno	
	Pireno	
Pesticidas Organoclorados	Aldrin	SW-8081B (USEPA, 2007)
	Alfa BHC	
	Beta BHC	
	Delta BHC	
	Cis-clordano	
	DDD	
	DDE	
	DDT	
	Dieldrin	
	Endosulfan I	
	Endosulfan II	
	Endosulfan sulfato	
	Endrin	
	Heptacloro	
	Heptacloro epóxido	
Lindano		
Mirex		
Toxafeno		

### 4.3.3. Compartimento água intersticial

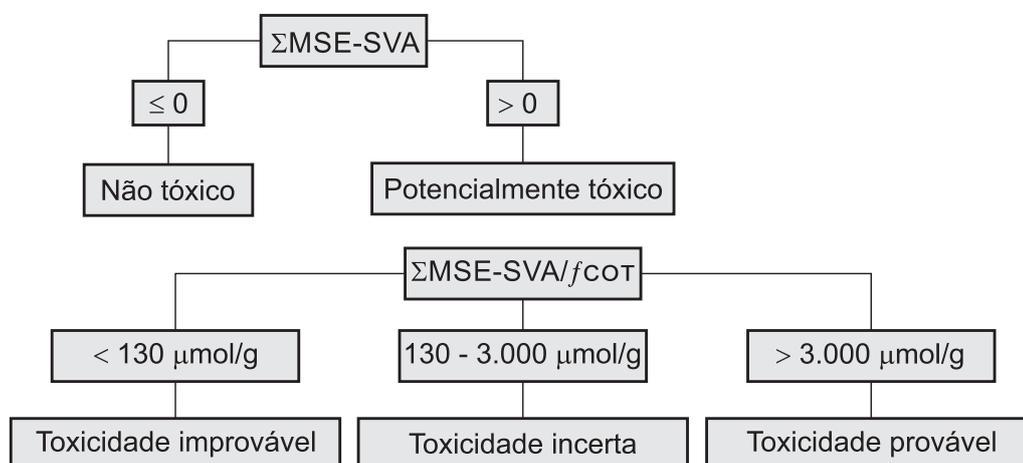
Para a determinação dos teores de metais dissolvidos na água intersticial, cerca de 15 mL de amostras de água de cada ponto (em triplicata) foram coletadas utilizando o amostrador do tipo Rhizon. As amostras foram preservadas com HCl para que a amostra tivesse uma concentração (v/v) de 1,25% deste ácido e mantidas sobre refrigeração até o momento da análise (APHA, 2005). A leitura da concentração total dos metais cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) na água intersticial foi realizada por meio de um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-OES modelo Optima 8000, da marca Perkin Elmer.

## 4.4. VALORES-GUIA DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS)

### 4.4.1. Valores-guia baseados na Teoria do Equilíbrio de Partição (EqP)

Para avaliar a qualidade dos sedimentos do reservatório Billings quanto aos teores de contaminantes orgânicos e inorgânicos aplicaram-se diferentes linhas de evidências (LDE). A primeira LDE utilizada para a avaliação da qualidade dos sedimentos é baseada na teoria do Equilíbrio de Partição (EqP). A partir das concentrações obtidas por meio dos teores de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES), foram realizadas interpretações a respeito da toxicidade dos sedimentos conforme ilustra a Figura 10.

Figura 10 – Classificação do potencial tóxico dos metais a partir de cálculo da  $\Sigma\text{MES-SVA}$  e da normalização pela fração de carbono orgânico total ( $f_{\text{COT}}$ )



Modificado de: Mozeto et al. (2005)

#### 4.4.2. Valores de Referência Regionais (VRR)

As concentrações dos metais Cu, Ni, Pb e Zn determinadas neste estudo foram ainda comparadas aos Valores de Referência Regionais (VRR) estabelecidos por Nascimento (2003) durante o projeto Qualised (Tabela 5), um esforço inter e multidisciplinar envolvendo vários pesquisadores e técnicos da UFSCar, UNICAMP e CETESB, que avaliaram os reservatórios da bacia do rio Tietê durante os anos de 2000 e 2001.

Tabela 5 – Valores de referência da qualidade de sedimentos regionais (VRR) estabelecidos por Nascimento (2003)

Poluentes	VRR ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Cádmio (Cd)	0,22
Chumbo (Pb)	61
Cobre (Cu)	18
Cromo (Cr)	38
Níquel (Ni)	26
Zinco (Zn)	82

#### 4.4.3. Valores-guia baseados em abordagens empíricas

A terceira LDE a respeito do potencial tóxico dos sedimentos baseia-se em abordagens empíricas adotadas pela Resolução CONAMA N° 454/12 (CONAMA, 2012). Esta abordagem considera os valores numéricos TEL - *Threshold Effect Level* (Nível 1) e PEL - *Probable Effect Level* (Nível 2), os quais estimam limiares acima/abaixo do qual há maior/menor probabilidade de efeitos adversos à biota. Os valores estimados para a comparação das concentrações de contaminantes inorgânicos são mostrados na Tabela 1 da seção 3.2.2 (página 18).

#### 4.5. ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

Os testes ecotoxicológicos de efeitos agudos e crônicos foram realizados no *Burton Ecotoxicology Research Lab*, da Universidade de Michigan. Ambos testes foram realizados de maneira simultânea na água superficial e no sedimento integral do reservatório Billings,

utilizando como organismos-testes *Daphnia magna* e *Hyalella azteca*, respectivamente. O cultivo de ambas espécies seguiu os padrões estabelecidos pela USEPA (2000).

Os ensaios (Figura 11) foram conduzidos dentro de uma câmara incubadora sob fotoperíodo de 8h:16 horas (escuro: claro), em condições de iluminação constante e temperatura de  $23 \pm 2$  °C. O meio de cultura artificial utilizado foi mantido a um pH entre 7,0 e 7,6 e dureza entre 90 e 100 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Cada espécie foi mantida em béqueres de 2 L, com um máximo de 50 indivíduos por recipiente, sendo alimentados diariamente com o composto YCT (ração de peixe Tetramin<sup>®</sup>, levedura e óleo de prímula) e *Raphidocelis subcapitata* (USEPA, 2000).

Figura 11 – Montagem dos ensaios de ecotoxicidade utilizando os organismos *Hyalella azteca* e *Daphnia magna*

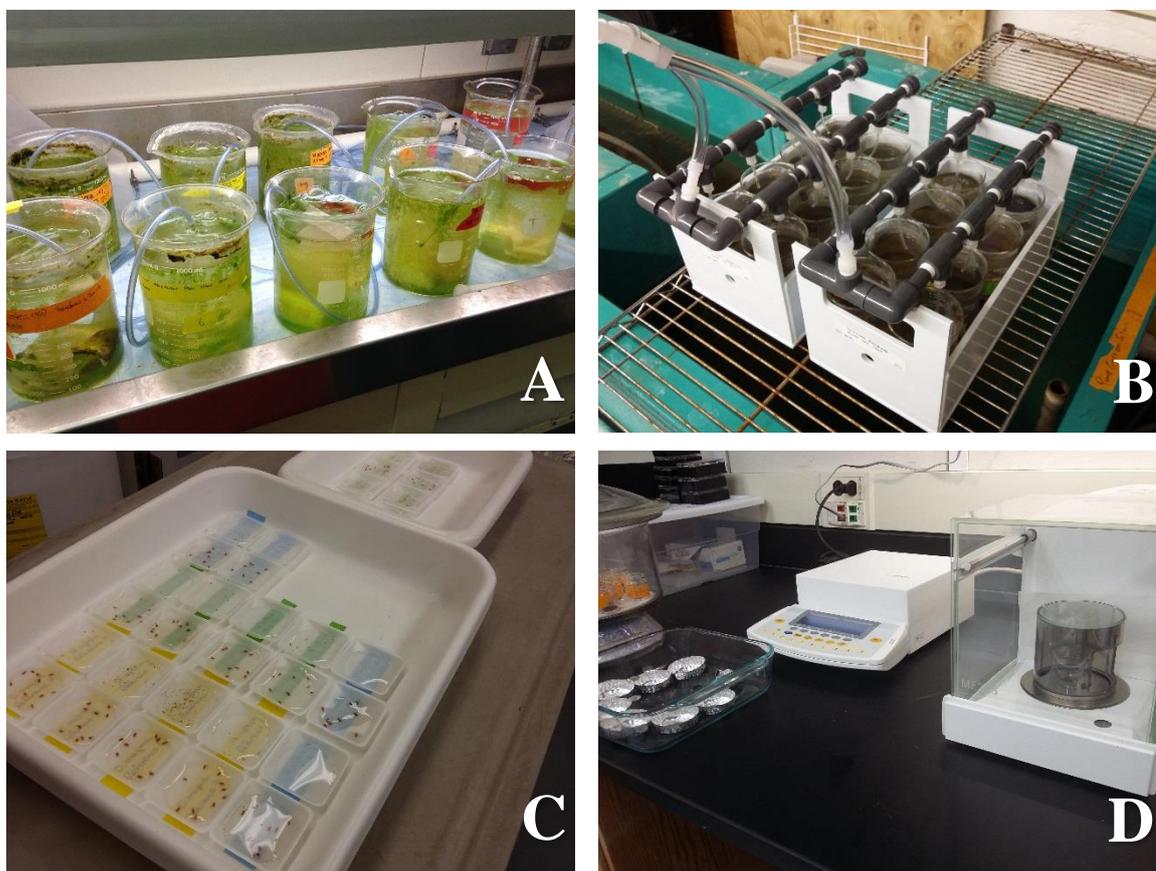


Figura 11.A – Incubadora contendo os béqueres com culturas de *Hyalella azteca*;

Figura 11.B – Quadriplicatas dos ensaios em água superficial e de sedimento integral com os organismos *Hyalella azteca* e *Daphnia magna* nos Pontos Controle, Capivari (CAP), Braço do Rio Grande (GDE) e Barragem de Pedreira (PED);

Figura 11.C – Contagem dos organismos sobreviventes;

Figura 11.D – Pesagem dos organismos em balança de precisão para o cálculo da taxa de crescimento individual.

Aproximadamente 100 mL de sedimento bruto foram introduzidos em béqueres de 300 mL e adicionados 175 mL de água superficial do reservatório, cuidadosamente, para evitar a ressuspensão do sedimento. Esse sistema foi mantido em repouso por 24 horas. Posteriormente, foram introduzidos 10 indivíduos neonatos de *D. magna* (com no máximo 24 horas de vida) e 10 organismos jovens de *H. azteca*, com idade entre 7 e 14 dias. Todas as amostras foram testadas em quadruplicata. Como controle, foi utilizada água de diluição reconstituída, a qual é usada nos cultivos da espécie. Esses controles também foram analisados em quadruplicata.

Os valores de pH da solução (sedimento + água superficial), concentração de amônia e oxigênio dissolvido (OD) foram monitorados antes do início do experimento e diariamente até a data final do teste. Os testes ecotoxicológicos tiveram duração total de 10 dias. A alimentação dos organismos foi realizada por meio da adição de 1 mL de YCT diariamente. Durante o período de testes, a cada 3 dias cerca de 2/3 da água sobrejacente reconstituída foi trocada de forma automatizada. Ao final do ensaio, os efeitos avaliados foram: mortalidade (efeito agudo), biomassa individual e reprodução (efeitos crônicos) dos organismos. Caso a porcentagem de indivíduos imóveis no controle excedesse 10%, o teste era considerado inválido, o que não ocorreu nesse experimento (USEPA, 2000).

#### 4.6. CONTROLE E GARANTIA DA QUALIDADE DAS ANÁLISES (QA/QC)

Seguindo os protocolos de controle e garantia da qualidade das análises (QA/QC), em todos os procedimentos analíticos, como extração, preparação de soluções e enxague, utilizou-se água bi-distilada (Milli-Q). Todos os produtos químicos e soluções utilizados nos experimentos foram reagentes analíticos de alto grau de qualidade ou pureza. Todos os recipientes de vidro e de plástico foram limpos em ácido nítrico 10% e devidamente enxaguados antes de serem utilizadas para análises.

#### 4.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para o conjunto de dados, foi realizado, antes de qualquer análise, o teste de normalidade de Shapiro-Wilk e o teste de homocedasticidade ou homogeneidade da variância, utilizando o teste de Bartlett (STEEL et al., 1997). Visando verificar a tendência central e a dispersão dos dados, foi realizada ainda uma análise descritiva do conjunto de dados utilizando o pacote estatístico para o Microsoft® Excel XLSTAT 2015 (ADDINSOFT, 2015).

Para os testes ecotoxicológicos, foi verificada a significância da diferença da mortalidade das amostras em relação ao ponto de controle (USEPA, 2000), aplicando-se o “Teste t por Bioequivalência”, disponível no programa TOXSTAT 3.5 (WEST e GULLEY, 1996), adotando os valores de 0,79 e 0,86 para as constantes de proporcionalidade ( $r$ ) em *Daphnia magna* e *Hyalella azteca*, respectivamente.

Ainda, algumas variáveis físicas e químicas foram selecionadas e analisadas por meio de análise de componentes principais (ACP). A ACP permite condensar a maior quantidade da informação original contida em  $p$  variáveis, em apenas duas (denominadas componentes principais), que são combinações lineares das variáveis originais criadas com os dois maiores autovalores da matriz de covariância dos dados (JOHNSON; WICHERN, 2002).

A adequação da ACP foi verificada pela variância total dos dados  $\geq 70\%$  e pela quantidade de informação total das variáveis originais retida pelos componentes principais com autovalores superiores à unidade. Assim, os atributos analisados pela ACP são agrupados de acordo com suas semelhanças, podendo ser validada ou não. A ACP foi gerada utilizando o pacote estatístico para o Microsoft® Excel XLSTAT 2015 (ADDINSOFT, 2015).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

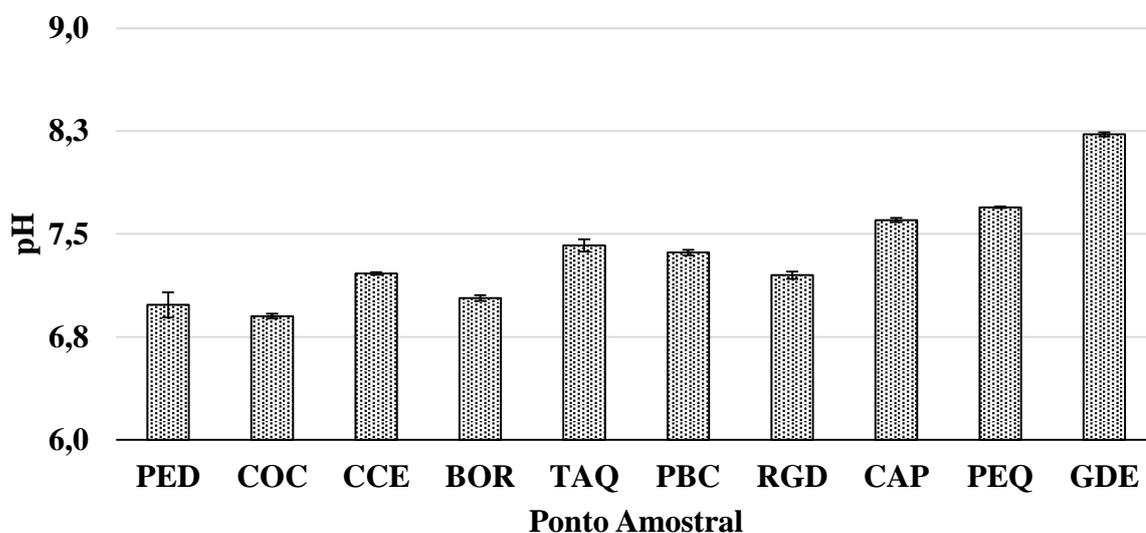
### 5.1. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS

#### 5.1.1. Compartimento água superficial

##### 5.1.1.1. Parâmetros de qualidade da água

A média dos valores de pH determinados em profundidade no reservatório Billings são mostrados na Figura 12. As médias dos valores de pH da coluna d'água se mantiveram próximos à neutralidade e dentro dos critérios de proteção à vida aquática (CONAMA, 2005), com variação entre 6,90 e 8,23.

Figura 12 – Valores médios (em duplicata) de pH na coluna d'água determinados em profundidade nos pontos amostrais do reservatório Billings



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

A diferença de pH entre a Barragem de Pedreira (pH = 6,98) e o Braço do Rio Grande (pH = 8,23) podem contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais, alterando a biodisponibilidade dos mesmos na coluna d'água (SIMPSON et al., 2005). Menores

valores de pH nos locais próximos às áreas urbanas podem estar relacionados ao aporte de matéria orgânica e nutrientes, principalmente por espécies que possuam CO<sub>2</sub> (ou quando da sua decomposição produzem CO<sub>2</sub>), ácidos minerais e sais hidrolisados (PEREIRA, 2004).

A degradação que ocorre na superfície dos sedimentos, a qual utiliza O<sub>2</sub> e nitrato como receptores de elétrons, causa uma leve diminuição do pH das águas intersticiais, para valores em torno de 5, com aumento na concentração de CO<sub>2</sub> como resultado da degradação da matéria orgânica e incrementos nos valores de concentração de Ca<sup>2+</sup> e alcalinidade, como consequência da dissolução do CaCO<sub>3</sub> (MOZETO et al., 2006).

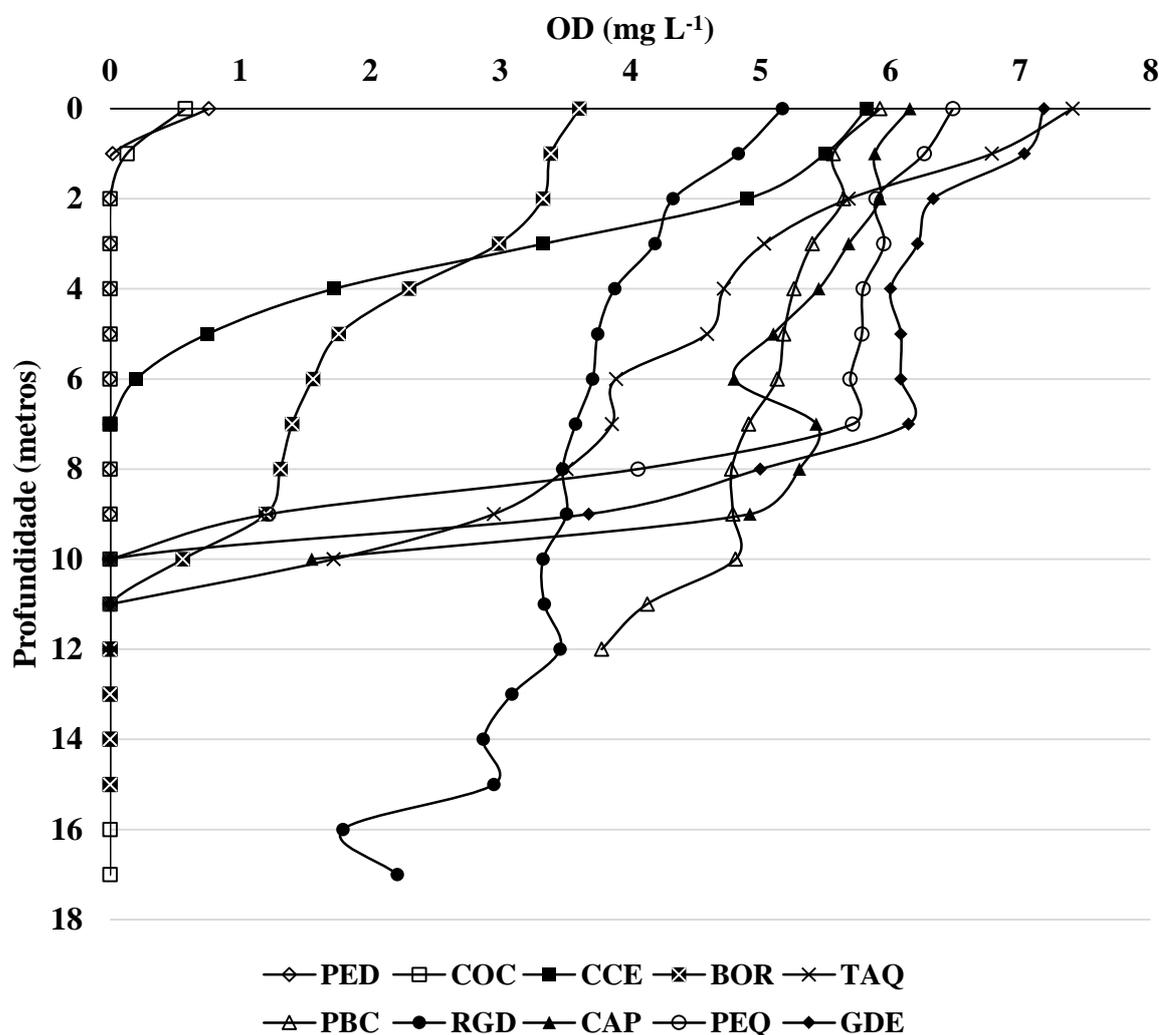
Maiores valores de pH nos pontos próximos ao Braço do Rio Grande, por sua vez, podem estar relacionadas a alta produtividade de algas. Segundo o Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Bacia Hidrográfica Billings (SMA, 2010) percebe-se nestes locais a elevada presença de espécies fitoplancônicas, visto que durante anos houve a aplicação de algicidas próximo à área de captação de água e as mesmas continuam presentes.

O aumento de microrganismos fotossintetizantes no reservatório eleva as taxas de consumo de CO<sub>2</sub>, modificando o equilíbrio do sistema (VON SPERLING, 1996). Em condições como a do Braço do Rio Grande (pH > 8) o processo de eutrofização é intensificado, pois os fosfatos adsorvidos aos hidróxidos de Fe (III) e de Al depositados no sedimento de fundo, são novamente liberados, enriquecendo as águas com nutrientes (CETESB, 2016).

Os valores de oxigênio dissolvido (OD) na coluna d'água, ao longo do perfil de cada ponto, são mostrados na Figura 13. Os pontos mais afastados das áreas urbanas, como os braços dos rios Taquacetuba, Grande, Pequeno e Capivari (sítio de referência) foram os que apresentaram as melhores condições de oxigenação da água. As concentrações de OD em superfície foram superiores aos 5 mg L<sup>-1</sup> estabelecidos para as classes de uso I (água doce) pela Resolução CONAMA N° 357/05 em todos os pontos do reservatório, exceto na Barragem de Pedreira e nos braços dos rios Cocaia e Bororé.

A descarga em excesso de material orgânico pode ter resultado no esgotamento de oxigênio nos pontos onde a concentração de OD foi menor do que 5 mg L<sup>-1</sup>. Segundo Quege e Siqueira (2005) as baixas taxas de OD se devem muitas vezes ao despejo de efluentes, quer sejam estes de origem doméstica ou industrial, principalmente aqueles que contenham sabões, fosfatos, amoníacos e resíduos orgânicos, o que favorece a atividade biológica e, consequentemente, o consumo de oxigênio. Contudo, cabe salientar que nem todo aporte significativo de matéria orgânica em corpos hídricos possui origem antrópica.

Figura 13 – Valores médios (em duplicata) de oxigênio dissolvido (OD) na coluna d'água determinados em profundidade nos pontos amostrais do reservatório Billings



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: A autoria própria.

Segundo Von Sperling (1996), as águas podem ainda apresentar baixos valores de OD quando há um consumo excessivo por parte dos peixes e do fitoplâncton, indicativos de excessiva atividade biológica, e consequentemente processos de eutrofização. Exposições prolongadas a concentrações abaixo de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  podem não matar alguns organismos presentes, mas aumenta a susceptibilidade ao estresse, enquanto períodos longos de exposição, abaixo de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , podem levar à morte a maioria dos organismos (CETESB, 2009).

De acordo com a CETESB (2015) a Estação Taquacetuba (próxima ao Braço do Rio Taquacetuba neste estudo) determina a qualidade das águas do reservatório Billings, no local em que são revertidas para o reservatório Guarapiranga. O oxigênio dissolvido atende ao padrão de qualidade em 89% do tempo, apresentado grande variabilidade, com valores que denotam desde a sua ausência até concentrações acima de 20 mg L<sup>-1</sup>.

Valores muito baixos de oxigênio dissolvido são devidos à quebra da estratificação térmica, que causa inversão das camadas de água de fundo e de superfície. Baixas concentrações de oxigênio são devidas ao bloom de algas e indicam estado de eutrofização do corpo d'água. Esse quadro é favorecido pelas cargas poluidoras afluentes ao reservatório Billings através do bombeamento das águas do rio Pinheiros para controle de cheias (CETESB, 2016).

Os valores médios das determinações *in situ* de condutividade, turbidez e temperatura da coluna d'água são mostrados na Tabela 6. A temperatura da água variou entre 24,3 e 25,5 °C, com menores valores associados à maiores profundidades do reservatório. A condutividade na coluna d'água variou entre 180 e 255 μS cm<sup>-1</sup>, com média de 226 μS cm<sup>-1</sup>. Em geral, quanto maior o grau de poluição de um ambiente maior sua condutividade elétrica.

Tabela 6 – Médias das determinações *in situ* de condutividade, turbidez e temperatura da coluna d'água em profundidade nos pontos do reservatório Billings

<b>Ponto</b>	<b>Condutividade (μS cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
PED	255	7,8	24,3
COC	249	10,9	24,5
CCE	253	22,7	25,5
BOR	236	13,8	24,6
TAQ	228	23,5	24,8
PBC	231	29,6	25,0
RGD	234	25,8	24,8
CAP	185	15,5	24,6
PEQ	180	13,6	24,5
GDE	211	12,7	24,7

Segundo os padrões de qualidade da água propostos pela CETESB (2009), ambientes poluídos possuem valores de condutividade superiores a 100 μS cm<sup>-1</sup>, sendo que valores muito altos caracterizam águas com alto poder corrosivo. Maiores valores de condutividade nos

pontos próximos a Barragem de Pedreira e no Corpo Central podem, por exemplo, ser resultado da descarga em excesso de material orgânico, visto que a mesma aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados (CETESB, 2009).

Os valores de turbidez não ultrapassaram os limites máximos de 100 UNT (unidade nefelométrica de turbidez) preconizados pela Resolução CONAMA N° 357/05 em todos os pontos do reservatório. A turbidez variou entre 7,8 e 29,6 UNT com média de 17,6 UNT. Maiores valores, determinados próximos aos braços dos rios Taquacetuba, Pedra Branca e do Riacho Grande, podem estar ligados à presença de balsas diárias para a travessia do reservatório, uma vez que à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) provocam o aumento da turbidez (CETESB, 2009). A CETESB (2016) avaliando a turbidez na Estação Taquacetuba, verificou que a mesma atendeu ao padrão de qualidade em 68% do tempo analisado, mas apresentou picos acima de 1000 UNT.

#### *5.1.1.2. Teores de metais dissolvidos*

Os teores de metais dissolvidos na água superficial do reservatório Billings são mostrados na Tabela 7. Os metais Cd e Cu não foram detectados em nenhuma das amostras por espectrometria de emissão óptica com plasma – ICP-OES. Os teores de Ni, Cr e Pb não foram detectados em grande parte das amostras e, quando determinados, não ultrapassaram os limites estabelecidos para a manutenção da qualidade da água doce propostos pela Resolução CONAMA N° 357/2005.

Com relação aos teores de Mn e Fe, ambos foram superiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA nas amostras coletadas próximas à Barragem de Pedreira e do Braço do Rio Cocaia. As concentrações de Zn apresentaram variação de 0,01 a 0,06 mg L<sup>-1</sup>, inferiores ao limite máximo de 0,18 mg L<sup>-1</sup> estabelecido pela Resolução CONAMA N° 357/2005. As maiores concentrações de Fe na Barragem de Pedreira e Braço do Rio Cocaia (0,42 e 0,38 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) podem ser resultado da ausência de mata ciliar próximos às áreas urbanas.

Nas águas superficiais, o nível de Fe aumenta nas estações chuvosas devido ao carreamento de solos e à ocorrência de processos de erosão das margens (RODRIGUES et al., 2008). Também poderá ser importante a contribuição devida à descarga de efluentes industriais nestes pontos, pois muitas indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é procedida pela passagem da peça em banho ácido (USEPA, 1987).

Tabela 7 – Valores médios (em duplicata) das concentrações de metais presentes na coluna d'água do reservatório Billings

Ponto	Cr (mg L <sup>-1</sup> )	Fe (mg L <sup>-1</sup> )	Mn (mg L <sup>-1</sup> )	Ni (mg L <sup>-1</sup> )	Pb (mg L <sup>-1</sup> )	Zn (mg L <sup>-1</sup> )
PED	nd	<b>0,42</b>	<b>0,30</b>	0,01	nd	0,06
COC	nd	<b>0,38</b>	<b>0,21</b>	nd	nd	0,05
CCE	nd	0,15	0,03	nd	0,01	0,05
BOR	nd	0,18	0,07	nd	0,01	0,04
TAQ	nd	0,18	0,04	nd	nd	0,03
PBC	0,01	0,17	0,05	nd	nd	0,02
RGD	nd	0,15	0,05	0,01	nd	0,03
CAP	nd	0,14	0,02	0,01	nd	0,01
PEQ	nd	0,13	0,02	nd	nd	0,01
GDE	nd	0,13	0,02	nd	0,01	0,03
CONAMA N° 357/2005	0,05	0,30	0,10	0,025	0,01	0,18

Valores em negrito encontram-se acima das concentrações máximas estabelecidas para água doce (Classe I) pela Resolução CONAMA N° 357/2005.

As maiores concentrações de Mn foram determinadas nos pontos Barragem de Pedreira e Braço do Rio Cocaia (0,30 e 0,21 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente). O manganês raramente atinge concentrações de 1 mg L<sup>-1</sup> em águas superficiais naturais e, normalmente, está presente em quantidades de 0,2 mg L<sup>-1</sup> ou menos. Sua presença, em quantidades excessivas, é indesejável em mananciais de abastecimento público devido ao seu efeito no sabor, tingimento de instalações sanitárias, aparecimento de manchas nas roupas lavadas e acúmulo de depósitos em sistemas de distribuição (CETESB, 2009). O manganês na água pode ser encontrado nas formas dissolvida e suspensa, que pode variar conforme pH e potencial redox. Em rios, este elemento é normalmente transportado adsorvido a partículas suspensas nos sedimentos (CETESB, 2007).

A concentração de contaminantes no meio líquido decorre tanto de cargas externas, lançadas de forma concentrada diretamente no reservatórios ou em seus tributários, como também de cargas internas, provenientes dos sedimentos, que interagem permanentemente com o meio líquido, devido, principalmente, ao fenômeno da ressuspensão. Desta forma, mesmo que o despejo de substâncias poluentes seja paralisado completamente no reservatório Billings, a presença de sedimentos acumulados em seu leito ao longo dos anos em que recebeu cargas

de esgotos domésticos e industriais, faz com que a mesma possa apresentar elevadas concentrações de substâncias contaminantes por um longo tempo (SMA, 2010).

O “Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Bacia Hidrográfica Billings” (SMA, 2010) descreve a qualidade da água no reservatório como bastante comprometida em relação aos níveis de metais. No entanto, os resultados obtidos na água superficial mostram que os teores de metais são relativamente baixos. Possivelmente o comprometimento da qualidade da água se dá quando ocorrem eventos de ressuspensão, solubilizando os metais da água intersticial e do sedimento de fundo para a coluna d’água. Outro fator que pode interferir na qualidade da água é o grande número de algas presentes no reservatório.

Segundo o “Relatório de Qualidade das Águas Superficiais do Estado de São Paulo” (CETESB, 2016), os maiores números de células de cianobactérias no Estado foram registrados em dois locais no reservatório Billings, ambos no mês de janeiro: no ponto Pedreira, que recebe as águas do rio Pinheiros, onde o valor chegou a  $3.248.655$  céls  $\text{mL}^{-1}$ , e na entrada do braço Bororé, onde foram registradas  $3.333.935$  céls  $\text{mL}^{-1}$ . O terceiro maior valor também foi registrado no reservatório Billings, no braço do Taquacetuba, em setembro, quando a concentração de células de cianobactérias chegou a  $716.065$  céls  $\text{mL}^{-1}$ . Ainda assim, de acordo com a CETESB (2016), as águas do reservatório são classificadas variando de Regular a Ótima.

## **5.1.2. Compartimento sedimento integral**

### *5.1.2.1. Potencial redox, pH e peso seco das amostras*

Os valores médios de potencial redox ( $E^H$ ), pH e teor de umidade das amostras de sedimento integral do reservatório Billings são mostradas na Tabela 8. O pH das amostras variou entre 6,4 e 6,9, com média de 6,6. O menor valor de pH no Braço do Taquacetuba pode favorecer a dissolução de carbonatos e hidróxidos, aumentando assim a dessorção dos cátions metálicos devido à competição com íons  $H^+$  (LEMES, FIGUEIREDO FILHO E PIRES, 2003). O ambiente redutor desses sedimentos, como demonstrado pelos valores negativos de  $E^H$ , entre -105,0 e -205,3 mV, demonstra a manutenção dos sulfetos nestes locais.

Variações no pH e no  $E^H$  podem fazer com que os óxidos de Fe e Mn fiquem aptos a complexar ou adsorver elementos com os quais entrem em contato (SPOSITO, 2008). Quando ocorre um aumento no  $E^H$ , usualmente associado à diminuição de OD devido à eutrofização,

hidróxidos de Fe e Mn podem ser parcialmente ou completamente dissolvidos e, parte dos metais incorporados/sorvidos acabam sendo liberados (FÖRSTNER E WITTMANN, 1983).

Tabela 8 – Valores médios ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ) de pH, potencial redox ( $E^H$ ) e teor de umidade das amostras de sedimento integral do reservatório Billings

Ponto	pH	$E^H$ (mV)	Teor de umidade (%)
PED	6,5 $\pm$ 0,09	-163,0 $\pm$ 0,17	85,5
COC	6,6 $\pm$ 0,02	-176,6 $\pm$ 0,26	92,6
CCE	6,6 $\pm$ 0,01	-182,0 $\pm$ 0,21	84,1
BOR	6,6 $\pm$ 0,01	-177,4 $\pm$ 0,58	91,1
TAQ	6,4 $\pm$ 0,02	-151,9 $\pm$ 0,20	88,9
PBC	6,6 $\pm$ 0,04	-139,6 $\pm$ 0,32	84,9
RGD	6,9 $\pm$ 0,03	-205,3 $\pm$ 0,46	78,7
CAP	6,5 $\pm$ 0,02	-105,0 $\pm$ 0,21	87,6
PEQ	6,5 $\pm$ 0,01	-172,5 $\pm$ 0,40	86,0
GDE	6,5 $\pm$ 0,02	-151,4 $\pm$ 0,29	84,8

Dependendo das variáveis pH e  $E^H$ , os elementos como o Fe, Mn, C, N e S podem alterar drasticamente sua mobilidade e, em alguns casos, a toxicidade num dado compartimento ambiental. Em condições drásticas de anoxia, indo de 0 a -300 mV, por exemplo, os receptores de elétrons serão  $Fe^{3+}$ , depois  $SO_4^{2-}$  e finalmente a matéria orgânica e  $CO_2$ , gerando como produtos de redução o íon ferro (II), sulfeto e metano, respectivamente (JARDIM, 2014).

As condições redutoras em sedimentos geralmente propiciam concentrações elevadas de sulfetos. Esta é uma importante infirmação, já que a presença de sulfetos forma complexos insolúveis com metais presentes em baixas concentrações, o que os torna não biodisponíveis. Vale ressaltar que alguns íons metálicos (ex.  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ) tem sua disponibilidade também controlada por  $E^H$  e pH (USEPA, 2001).

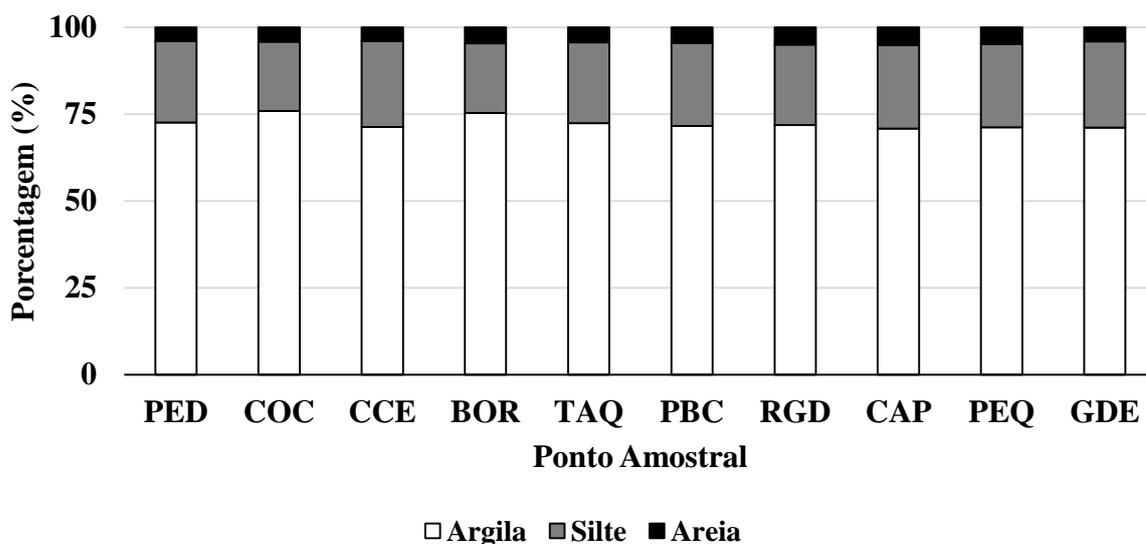
O teor de umidade das amostras foi calculado para se obter uma melhor interpretação dos contaminantes avaliados, e variou entre 78,7% e 92,6% (Tabela 9), demonstrando que grande parte do sedimento integral do reservatório é composto por água. Segundo a USEPA (2000), maiores quantidades de água intersticial no sedimento podem aumentar a biodisponibilidade e conseqüente rota de exposição de contaminantes na coluna d'água.

Murdoch e Azcue (1995) afirmam que sedimentos derivados de materiais finos, como silto-argilosos, apresentam teores de umidade de aproximadamente 80%, podendo variar entre 90 e 95% dependendo do teor de matéria orgânica do corpo hídrico. Os braços dos rios Cocaia e Bororé apresentaram teores de umidade mais elevados em comparação aos demais pontos (92,6 e 91,1%, respectivamente). Isso indica uma redução na turbulência destes locais, favorecendo a deposição de materiais particulados finos (TORRES, 2009).

#### 5.1.2.2. Análise granulométrica

O ensaio granulométrico (Figura 14) ilustra a ocorrência de classe textural muito argilosa nas amostras de sedimento integral do reservatório, com pouca presença de areia e predominância de argila (média de 72,3%) e silte (média de 23,1%).

Figura 14 – Granulometria das amostras de sedimento integral do reservatório Billings



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

Os braços dos rios Cocaia e Bororé apresentaram teores de argila mais elevados em comparação aos demais pontos (75,8 e 75,3%, respectivamente). Esse fato corrobora com a afirmação anterior de que os maiores teores de umidade determinados em ambos os pontos favorecem a deposição de partículas finas. Existe ainda a possibilidade de haver maiores níveis

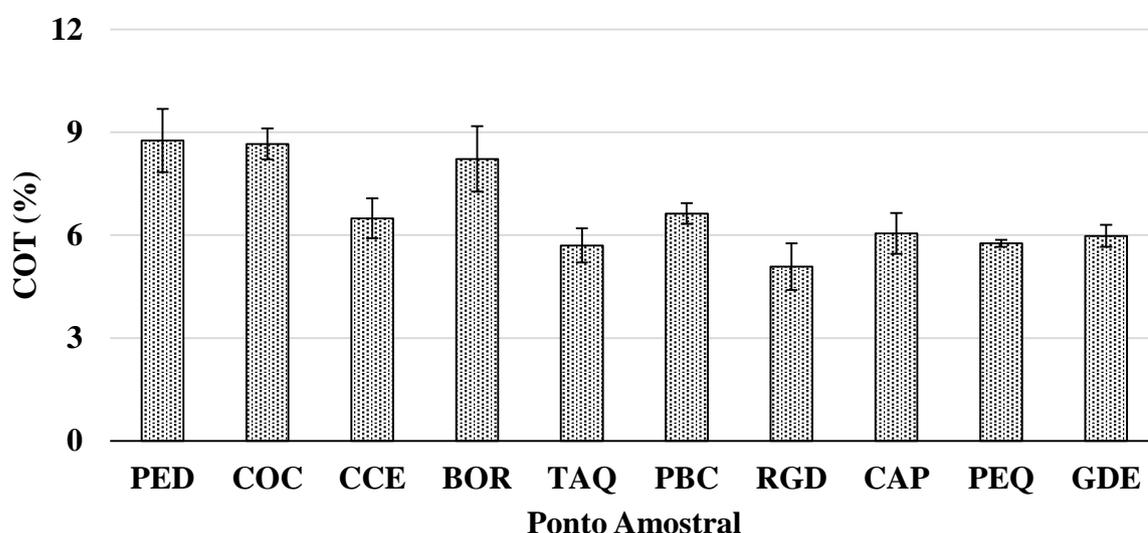
de contaminação nesses locais, uma vez que os contaminantes se adsorvem às partículas orgânicas, e estas, por sua vez, depositam-se em regiões de sedimentos finos (TORRES, 2009).

Segundo Simpson e King (2005), existem diversos fatores que influenciam a sorção e retenção de contaminantes pelas partículas, e dentre eles um dos mais importantes é o tamanho da mesma. A tendência observada neste estudo é que quanto menor a partícula, as concentrações de contaminantes nos sedimentos aumentam, devido ao fato das pequenas partículas terem grandes áreas superficiais específicas (ASE) para a sorção por contaminantes (MEURER, 2006). Dessa forma, as argilas realizam troca iônica, sendo esta capacidade relacionada com a solubilidade de elementos em solução e com o pH do meio (SPOSITO, 2008).

### 5.1.2.3. Carbono orgânico total (COT)

Os teores de carbono orgânico total (COT) nas amostras de sedimento integral apresentaram uma variação entre 5,08% e 8,76%, com média de 6,73% (Figura 15).

Figura 15 – Valores médios (em duplicata) do percentual de carbono orgânico total (COT) nas amostras de sedimento integral do reservatório Billings



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

O elevado teor de COT é explicado pelo estado de trofia deste ambiente, classificado pela CETESB (2005) como eutrófico (Corpo Central do reservatório) e mesotrófico (próximo ao Rio Grande). As amostras mais próximas às áreas urbanas, como a Barragem de Pedreira, Braço do Rio Cocaia e Braço do Rio Bororé apresentaram os teores mais elevados de COT. Avaliando diversas variáveis biogeoquímicas do sedimento do reservatório Rio Grande, Mariani (2006) determinou teores médios de matéria orgânica de 19,3%, enquanto no levantamento da qualidade da água e sedimento do Complexo Billings realizada por Wengrat e Bicudo (2011), os teores de MO apresentaram variação entre 4% (Braço do Rio Taquacetuba) e 13% (Corpo Central). Tendo em vista que ambos admitiram o teor de COT como sendo 58% do teor de MO, os resultados de COT foram similares aos determinados neste estudo.

Os valores de COT neste estudo foram superiores aos 5,36% determinados pela CETESB no “Relatório de Qualidade das Águas Superficiais do Estado de São Paulo” do ano de 2015. Silvério (2003), avaliando a qualidade dos sedimento do reservatório Billings para a determinação de VGQS, encontrou teores de COT de 4,7% e 6,9% próximo à Barragem de Pedreira e no Braço do Taquacetuba, respectivamente. Vale lembrar que a presença de uma quantidade significativa de matéria orgânica em sua composição desfavorece a disponibilidade de metais e de outras espécies químicas à biota aquática (SMA, 2010).

As maiores concentrações de COT próximos a Barragem de Pedreira podem estar relacionadas ao crescimento populacional no entorno do reservatório, elevando a carga de matéria orgânica lançada em suas águas, proveniente de resíduos domésticos e industriais. Não se pode desprezar, no entanto, a possibilidade de haver um processo de degradação pós-deposicional, embora o ambiente anóxico predominante nestes locais tenda a melhor preservar os resíduos de material orgânico (SIMPSON E BATLEY, 2003).

A elevada carga de matéria orgânica nestes pontos pode ser resultante ainda da influencia do antigo Lixão do Alvarenga. Situado nos limites dos municípios de Diadema e São Bernardo do Campo, o Lixão do Alvarenga encontrava-se irregular, sem nenhuma condição de funcionamento e recebia, até o ano de 2001, lixo doméstico do município de Diadema e deposição clandestina de lixo industrial do município de São Bernardo do Campo (SMA, 2010).

É fato que não houve nenhum planejamento anterior a disposição de resíduos no local. Como a área não era cercada, resíduos das mais diversas origens eram lançados sem nenhum controle em uma encosta lateral ao lixão. As instalações precárias e a inexistência de um sistema de escoamento e drenagem adequado permitiram por muito tempo que o chorume escoasse até o córrego local, que é afluente da Billings, sem qualquer tratamento (SMA, 2010).

A concentração de metais e os teores de matéria orgânica possuem uma forte afinidade em corpos d'água naturais (FORSTNER E WITTMANN, 1983). A matéria orgânica na coluna d'água age como verdadeiro sumidouro de metais, sendo os sedimentos de fundo seus locais de fixação. Os compostos organometálicos nestes ambientes deverão seguir a série de Irving-William:  $Hg > Cu > Pb > Zn > Cd > Fe$  (SPOSITO, 2008). Meurer (2006) afirma que a valência do metal irá afetar diretamente a capacidade de adsorção dos mesmos pelos sedimentos, pois quanto maior a valência do metal maior será sua capacidade adsortiva.

#### 5.1.2.4. *Pesticidas organoclorados e compostos orgânicos semi-voláteis*

As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) em três pontos do reservatório são mostradas na Tabela 9. O critério de escolha de cada ponto levou em consideração as características físicas e químicas distintas de cada ambiente, sendo eles: Barragem de Pedreira (PED), Braço do Rio Capivari (CAP) e Braço do Rio Grande (GDE). Dentre os HPAs acima dos VGQS, podemos citar os contaminantes acenafteno, fenantreno, fluoranteno e pireno.

As concentrações de acenafteno nos três pontos foram  $< 10 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Como a concentração deste elemento foi estimada e é muito próxima ao valor de TEL, não há a possibilidade de se avaliar o potencial tóxico do mesmo à fauna bentônica. O contaminante fenantreno ultrapassou o limiar TEL de  $41,9 \mu\text{g kg}^{-1}$  apenas na Barragem de Pedreira ( $52 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). As concentrações de fluoranteno foram superiores a TEL nos pontos Barragem de Pedreira e Braço do Rio Capivari ( $132$  e  $121 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente). Os valores de Pireno se apresentaram acima de TEL em todos os pontos, com concentrações de  $60,2$ ,  $66$  e  $82,3 \mu\text{g kg}^{-1}$  para os pontos PED, CAP e GDE, respectivamente. No entanto, estes valores são relativamente baixos quando comparados à amplitude dos limiares TEL e PEL ( $53$  e  $875 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente), e possivelmente não representam maiores risco aos organismos bentônicos.

Os HPAs podem ser gerados, principalmente, por três processos: (1) combustão da matéria orgânica, que pode ser tanto de queima de floresta ou combustíveis fósseis; (2) derramamentos de petróleo; ou (3) processos diagenéticos (degradação da matéria orgânica) (GALUZSKA E MIGASZEWSKI, 2004). O padrão molecular gerado por cada fonte é como uma impressão digital que possibilita a identificação dos processos geradores de HPAs quando se estuda a distribuição destes compostos em sedimentos.

Tabela 9 – Valores médios (em duplicata) da concentração de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) em três amostras de sedimento integral do reservatório Billings

Contaminante	TEL <sup>1</sup>	PEL <sup>2</sup>	PED <sup>3</sup>	CAP <sup>4</sup>	GDE <sup>5</sup>
	(µg kg <sup>-1</sup> )				
Acenafteno	6,71	88,9	<u>&lt; 10</u>	<u>&lt; 10</u>	<u>&lt; 10</u>
Antraceno	46,9	245	< 20	< 20	< 10
Benzo(a)antraceno	31,7	385	< 1	< 1	< 1
Benzo(a)pireno	31,9	782	16	15,5	30
Benzo(b)fluoranteno	-	-	< 10	< 10	< 10
Benzo(g,h,i)perileno	-	-	< 100	< 100	< 100
Benzo(k)fluoranteno	-	-	< 10	< 10	< 10
Criseno	57,1	862	< 20	< 20	< 20
Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	135	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Fenantreno	41,9	515	<u>52</u>	34	17
Fluoranteno	111	2355	<u>132</u>	<u>121</u>	82
Fluoreno	21,2	144	< 20	< 20	< 20
Indeno(1,2,3-d)pireno	-	-	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Naftaleno	34,6	391	< 30	< 30	< 30
Pireno	53	875	<u>60,2</u>	<u>66</u>	<u>82,3</u>

<sup>1</sup> *Threshold Effect Level*; <sup>2</sup> *Probable Effect Level*; <sup>3</sup> Barragem de Pedreira; <sup>4</sup> Braço do Rio Capivari; <sup>5</sup> Braço do Rio Grande. Observação: Os valores sublinhados encontram-se entre os limiares TEL e PEL.

Um dos vários métodos que podem ser usados para determinar as prováveis fontes dos HPAs é o cálculo de razões. As razões entre os isômeros não substituídos, fenantreno/antraceno (F/A) e fluoranteno/pireno (F/P), têm sido bastante utilizadas. Outra relação utilizada é entre HPA alquilado e HPA não substituído (BUDZINSKI et al., 1997). O petróleo, geralmente, contém mais fenantreno do que antraceno, já que o fenantreno é o isômero termodinamicamente mais estável. Conseqüentemente, a razão F/A é comumente alta em contaminação petrogênica, e baixa em poluição de origem pirolítica (SOCLO et al., 2000; YANG, 2000). Segundo Budzinski et al. (1997), sedimentos com F/A >10 foram contaminados, principalmente, por aportes petrogênicos, e F/A < 10 foram típicos de origem pirolítica.

Já o fluoranteno, que é termodinamicamente menos estável que o pireno, quando predomina numa amostra, indica origem pirolítica, enquanto o contrário sugere que os HPAs

foram derivados do petróleo (BUDZINSKI et al., 1997). Produtos pirolíticos são, usualmente, caracterizados por valores da razão Fl/P > 1 (BAUMARD et al., 1999).

Neste estudo, as razões fenantreno/antraceno (F/A) foram < 10 em todas as amostras, enquanto as razões fluoranteno/pireno (Fl/P) se apresentaram > 1 em todos os pontos, o que sugere que os HAPs, neste trabalho, possuem uma origem pirolítica de contaminação. Hidrocarbonetos aromáticos de origem pirolítica são caracterizados pela ocorrência predominante de HPAs de alta massa molecular, enquanto nos hidrocarbonetos do petróleo prevalecem aqueles de massa molecular mais baixa, estando os penta e hexaromáticos presentes apenas no nível de traços (BAUMARD et al., 1999).

Os estudos sobre HPAs mostram que quando liberados no meio aquático, estes se associam ao material particulado presente na coluna d'água, ou aderem fortemente ao sedimento, comportamento este decorrente da sua baixa solubilidade em água e natureza hidrofóbica (KUMBLAD et al., 2001). Porém, estudos mais recentes (D'AMATO, TORRES E MALM, 2007) têm levantado a hipótese de que a MO presente no sedimento é composta por uma fração lábil e uma fração refratária (carbono negro), e que esta agiria de forma mais eficaz que a primeira, atuando como um forte adsorvente para compostos hidrofóbicos.

Dentre os pesticidas organoclorados (Tabela 10), os contaminantes DDT e Mirex se apresentaram acima dos valores de TEL em todos os pontos analisados. Rodrigues (1997) avaliando a carga contaminante resultante de atividades agropecuárias no Estado de São Paulo, concluiu que os maiores riscos estão associados a locais onde há uso intensivo de herbicidas, principalmente em áreas de cultivo de cana-de-açúcar.

Em termos gerais, percebe-se que as concentrações de pesticidas nas amostras do reservatório Billings não apresentam elevado potencial tóxico. Em regiões tropicais, a radiação solar e altas temperaturas influenciam favoravelmente na remoção dos organoclorados do ambiente, ao gerar volatilização e degradação (KUMBLAD et al., 2001). Gunnarsson et al. (1995) citam que a alta produtividade biológica contribui para baixas concentrações de pesticidas, visto que contaminantes bioacumulativos, como pesticidas organoclorados, se diluem onde há uma grande biomassa, ou grande quantidade de matéria orgânica presente, o que ocorre nos ambientes aquáticos eutrofizados.

Tabela 10 – Valores médios (em duplicata) da concentração de pesticidas organoclorados em três amostras de sedimento integral do reservatório Billings

Contaminante	TEL <sup>1</sup>	PEL <sup>2</sup>	PED <sup>3</sup>	CAP <sup>4</sup>	GDE <sup>5</sup>
	(µg kg <sup>-1</sup> )				
Aldrin	-	-	< 1	< 1	< 1
Alfa BHC	-	-	< 1	< 1	< 1
Beta BHC	-	-	< 1	< 1	< 1
Delta BHC	-	-	< 1	< 1	< 1
Cis-clordano	-	-	< 2	< 2	< 2
DDD	3,54	8,51	1,3	2,1	9,0
DDE	1,42	6,75	<b>7,5</b>	<u>4,1</u>	<b>8,1</b>
DDT	1,19	4,77	<u>2,5</u>	<u>3,0</u>	<u>3,2</u>
Dieldrin	2,85	6,67	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Endosulfan I	-	-	< 1	< 1	< 1
Endosulfan II	-	-	< 2	< 2	< 2
Endosulfan sulfato	-	-	< 2	< 2	< 2
Endrin	2,67	62,40	< 1	< 1	< 1
Heptacloro	0,30	10,00	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Heptacloro epóxido	0,60	2,74	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Lindano	0,94	1,38	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mirex	7	1300	<u>51</u>	<u>56,8</u>	<u>54,9</u>
Toxafeno	-	-	< 100	< 100	< 100

<sup>1</sup> *Threshold Effect Level*; <sup>2</sup> *Probable Effect Level*; <sup>3</sup> Barragem de Pedreira; <sup>4</sup> Braço do Rio Capivari; <sup>5</sup> Braço do Rio Grande. Observação: Os valores sublinhados encontram-se entre os limiares TEL e PEL; valores em negrito encontram-se acima de PEL.

As concentrações de DDT foram de 2,5, 3,0 e 3,2 µg kg<sup>-1</sup> para os pontos Barragem de Pedreira, Braço do Rio Capivari e Braço do Rio Grande, respectivamente. O DDT é o mais conhecido dentre os inseticidas organoclorados e uma das substâncias mais estudadas no século XX (D'AMATO, TORRES E MALM, 2007). O DDT foi muito utilizado na agricultura como pesticida por cerca de 25 a 30 anos. Tanta foi a quantidade que se estimou que cada cidadão norte-americano ingeriu, através dos alimentos, uma média de 0,28 mg/dia em 1950 (CURTIS E LINES, 2000). Outra função para seu uso foi em programas de controle de doenças como malária e leishmaniose visceral, inclusive no Brasil (OLIVEIRA FILHO, 1997).

Torres (1998) pesquisou a presença de DDT e metabólitos, bem como outros pesticidas organoclorados, PCBs e HAPs no sedimentos dos rios brasileiros Guandú e Paraíba do Sul (Estado do Rio de Janeiro) e Rio Rato (Estado do Pará). Os dois primeiros situam-se em locais de poluição de origem industrial ou zonas agrícolas, enquanto que o Rio Rato situa-se em local endêmico para malária e febre amarela, combatidas com o uso de inseticidas. A presença de 0,2 – 0,8 ppb de DDT em sedimentos de fundo pode estar relacionada ao uso agrícola nos rios Guandú e Paraíba do Sul. No caso do Rio Rato, onde o DDT fora aspergido dentro de casas, encontrou-se até 68 ppb nos sedimentos de fundo.

Neste estudo, o metabólito DDE apresentou concentrações acima do limiar TEL no Braço do Rio Capivari ( $4,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) e do limiar PEL nos pontos Barragem de Pedreira e Braço do Rio Grande ( $7,5$  e  $8,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente). No meio aquático, sua absorção é muito rápida, sendo que dos principais metabólitos, DDE é o mais persistente, embora nem todos os organismos o produzam a partir do DDT (OMS, 1989). Bressa et al. (1997) estudaram os níveis de compostos organoclorados e  $\Sigma\text{DDT}$  em enguias (*Anguilla anguilla*, L.) oriundos do delta do Rio Pó, Itália. O metabólito mais abundante foi o *p,p'*-DDE, que chegou a uma concentração máxima de  $36,45 \mu\text{g kg}^{-1}$  (ppb) de peso seco, com média de  $29,65 \pm 6,80$  ppb. As concentrações de *p,p'*-DDT e *p,p'*-DDD foram, respectivamente,  $4,48 \pm 0,45$  ppb e  $21,42 \pm 5,66$  ppb.

As concentrações de Mirex nos três pontos do reservatório foram de 51, 56,8 e 54,9  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. O mirex é considerado um dos pesticidas mais estáveis e persistentes no solo e sedimentos. É ainda pouco solúvel em água, mas se liga facilmente às partículas de solo e sedimentos e pode se bioacumular. Pinto et al. (2007) realizaram uma simulação de perfil de permanência do mirex no solo em relação ao porcentual que atinge os lençóis freáticos por lixiviação, considerando-se um prazo de 500 anos. Os resultados mostraram que ao final do período somente 1,0% de mirex terá deixado o solo para atingir os lençóis freáticos.

Além disso, o mirex não é metabolizado pela maioria dos organismos e sofre uma biomagnificação na cadeia alimentar, isto é, sua concentração aumenta a cada etapa da cadeia alimentar. Durante muito tempo este composto foi utilizado como inseticida para matar formigas, lagartas, térmitas e vários outros insetos. Ainda é utilizado com estes fins em alguns países e também é largamente usado como retardador de chama em plásticos, borracha, tinta, papel e equipamentos elétricos e eletrônicos.

Desde 1985, a comercialização, o uso e a distribuição de produtos organoclorados destinados à agropecuária é proibido em território nacional. Historicamente, a América do Sul é considerado o continente em que houve o mais pesado uso de DDT, além de toxafeno e

lindano (CONNELL et al., 1999). Resíduos de pesticidas, especialmente organoclorados (DDT, BHC, aldrin, heptacloro e outros), encontram-se presentes nas áreas mais remotas da Terra. Os pesticidas aplicados em lavouras, terrenos ou em processos de reflorestamento ligam-se aos sedimentos do solo e sofrem lixiviação e contaminação de águas, volatilização e contaminação do ar ou são absorvidos por microrganismos, vegetais ou animais (RODRIGUES, 2011).

### 5.1.3. Compartimento água intersticial

As concentrações de metais na água intersticial do reservatório Billings são mostradas na Tabela 11. O Braço do Rio Grande apresentou as maiores concentrações de metais, com exceção de Zn, com teores mais elevados na amostra da Barragem de Pedreira. As concentrações de Cr apresentaram variação de 0,09 a 0,17 mg L<sup>-1</sup>, e encontram-se abaixo dos critérios de qualidade da água estabelecidos pelo NOAA para efeitos agudos e crônicos em organismos (570 e 74 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente).

Tabela 11 – Valores médios (em duplicata) das concentrações de metais presentes na água intersticial do reservatório Billings e sua comparação com os critérios de qualidade da água estabelecidos pelo NOAA

Ponto	Cr (mg L <sup>-1</sup> )	Fe (mg L <sup>-1</sup> )	Mn (mg L <sup>-1</sup> )	Ni (mg L <sup>-1</sup> )	Zn (mg L <sup>-1</sup> )
PED	0,09	0,44	0,03	2,0	118,0
COC	0,16	0,80	0,03	nd	26,0
CCE	0,09	0,36	0,02	3,0	10,0
BOR	0,15	0,76	0,04	2,0	17,0
TAQ	0,14	0,76	0,04	nd	15,0
PBC	0,15	0,80	0,04	nd	16,0
RGD	0,12	0,40	0,05	1,0	29,0
CAP	0,12	0,42	0,01	nd	16,0
PEQ	0,10	0,51	0,02	nd	23,0
GDE	0,17	0,93	0,06	nd	18,0
<hr/>					
VGQS NOAA	Efeitos agudos/crônicos				
(BUCHMAN, 2008)	570/74	-	2300/80	470/52	120/120

nd = não detectado;

Valores sublinhados encontram-se entre os limiares TEL e PEL;

Valores em negrito encontram-se acima de PEL.

As concentrações de ferro apresentaram um valor mínimo na região do Corpo Central ( $0,36 \text{ mg L}^{-1}$ ) e máximo no Braço do Rio Grande ( $0,93 \text{ mg L}^{-1}$ ), sendo que atualmente não existem critérios de qualidade para comparação destas concentrações com efeitos crônicos e/ou agudos. Os metais cádmio (Cd), cobre (Cu) e chumbo (Pb) não foram detectados em nenhuma das amostras de água intersticial.

As concentrações de Ni na água intersticial foram determinadas apenas em quatro das amostras analisadas, variando entre  $1,0$  a  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ , e encontram-se abaixo dos critérios de qualidade da água estabelecidos pelo NOAA para efeitos agudos e crônicos em organismos ( $470$  e  $52 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente). Em relação ao Zn, a variação nas concentrações foi de  $10$  a  $118 \text{ mg L}^{-1}$ . O máximo valor foi determinado no Ponto da Barragem de Pedreira e encontra-se próximo ao limiar de efeitos agudos e crônicos em organismos ( $120 \text{ mg L}^{-1}$  para ambos).

As concentrações de Mn apresentaram variação de  $0,01$  a  $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ , e encontram-se abaixo dos critérios de qualidade da água estabelecidos pelo NOAA para efeitos agudos e crônicos em organismos ( $2300$  e  $80 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente). Em condições de baixo  $E^H$  e pH, como as do reservatório Billings, as formas reduzidas de  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  irão predominar termodinamicamente em relação às formas oxidáveis (geralmente  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), que são geralmente encontradas na natureza como óxidos e oxi-hidróxidos (STUMM E MORGAN, 1981). Assim, espera-se que o  $\text{Mn}^{2+}$  produzido durante o processo redutivo sedimentar seja encontrado na forma de complexo orgânico (ELDERFIELD, 1981). Caso haja algum desequilíbrio na interface água intersticial/sedimento, o íon  $\text{Mn}^{2+}$  pode se liberar da água intersticial e precipitar nas formas de sulfetos, carbonatos e fosfatos (BURDIGE, 1993).

As baixas concentrações de metais na água intersticial do reservatório podem ser explicadas pelo fato das amostras apresentarem elevados teores de umidade e carbono orgânico e partículas finas de sedimento, visto que nessas condições geralmente os metais encontram-se complexados. Embora estas propriedades possam reduzir as concentrações de metais em águas intersticiais, o consequente aumento nutricional e o tamanho ótimo de partícula podem aumentar a taxa de exposição via ingestão por organismos (LUOMA E RAINBOW, 2008).

## 5.2. VALORES-GUIA DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS)

### 5.2.1. Valores-guia baseados na Teoria do Equilíbrio de Partição (EqP)

As concentrações de metais extraídos simultaneamente ( $\Sigma_{MES}$ ) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) são mostrados na Tabela 12. A  $\Sigma_{MES}$  apresentou valor máximo próximo à Barragem de Pedreira (11,44  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) e mínimo no sítio de referência, localizado no Braço do Rio Capivari (1,37  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). As concentrações de SVA apresentaram um gradiente crescente em direção às áreas urbanizadas, com mínimo de 3,63  $\mu\text{mol g}^{-1}$  no sítio de referência e máximo de 18,94  $\mu\text{mol g}^{-1}$  próximo ao Braço do Rio Cocaia. A partir da obtenção da  $\Sigma_{MES}$  e SVA, aplicou-se a linha de evidência baseada no Equilíbrio de Partição (EqP).

Tabela 12 – Valores médios ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ) da somatória de concentrações de metais extraídos simultaneamente ( $\Sigma_{MES}$ ), teores de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA), diferença entre as concentrações de MES e SVA ( $\Sigma_{MES-SVA}$ ) e da razão entre MES-SVA normalizados em função do COT

Ponto	$\Sigma_{MES}$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	SVA ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	$\Sigma_{MES-SVA}$	(MES-SVA)/ $f_{COT}$
PED	11,44 $\pm$ 0,55	8,12 $\pm$ 0,69	<b>3,32 <math>\pm</math> 0,23</b>	0,38 $\pm$ 0,03
COC	4,40 $\pm$ 0,46	18,94 $\pm$ 0,70	-14,54 $\pm$ 0,66	nd
CCE	3,73 $\pm$ 0,40	7,81 $\pm$ 0,46	-4,08 $\pm$ 0,07	nd
BOR	5,25 $\pm$ 0,48	15,60 $\pm$ 1,01	-10,35 $\pm$ 1,48	nd
TAQ	3,98 $\pm$ 0,29	4,16 $\pm$ 0,34	-0,17 $\pm$ 0,62	nd
PBC	4,55 $\pm$ 0,39	3,79 $\pm$ 0,52	<b>0,77 <math>\pm</math> 0,15</b>	0,12 $\pm$ 0,02
RGD	7,91 $\pm$ 0,37	4,59 $\pm$ 0,30	<b>3,32 <math>\pm</math> 0,43</b>	0,65 $\pm$ 0,08
CAP	1,37 $\pm$ 0,16	3,63 $\pm$ 0,42	-2,26 $\pm$ 0,35	nd
PEQ	2,54 $\pm$ 0,38	5,05 $\pm$ 0,40	-2,51 $\pm$ 0,27	nd
GDE	4,54 $\pm$ 0,20	4,68 $\pm$ 0,48	-0,14 $\pm$ 0,28	nd

Valores em negrito apresentam  $\Sigma_{MES-SVA} > 0$  e potencial toxicidade;

nd – Valores onde a  $\Sigma_{MES-SVA} < 0$  não necessitam ser normalizados pela fração de carbono orgânico total (COT).

A  $\Sigma_{MES-SVA}$  foi  $\geq 0$  apenas nos pontos PED, PBC e RGD (Barragem de Pedreira, Braço do Rio Pedra Branca e Riacho Grande, respectivamente). Uma vez que estes pontos podem apresentar potencial tóxico, procedeu-se o cálculo de normalização baseado na fração COT,

visto que o método MES-SVA inicialmente adotado previa apenas a ausência de toxicidade, sem exceções. Já a mais recente abordagem levando em consideração a normatização pela fração COT prevê a presença de toxicidade, com um grau de incerteza (25% das amostras) dentro do qual tanto a toxidez quanto a não toxidez podem ocorrer (USEPA, 2000).

Os resultados normatizados foram menores que  $130 \mu\text{mol g}^{-1}$  nos três pontos, indicando que a toxicidade é improvável nesses ambientes, possivelmente devido à complexação de metais pela matéria orgânica. Os demais pontos onde a  $\Sigma_{\text{MES-SVA}} < 0$  demonstram que a concentração da mistura de metais presente nos sedimentos é aceitável para a proteção da fauna bentônica, uma vez que há um controle da fase sulfídica sobre esses metais.

Nas áreas anóxicas dos sedimentos, reações com sulfetos, especialmente FeS, são dominantes (BATLEY E SIMPSON, 2013). Metais pesados dissolvidos reagem com FeS formando sulfetos insolúveis. FeS (e MnS) também são denominados SVA devido a sua solubilidade em diluir HCl. Se a concentração molar de SVA exceder a soma das concentrações de metais pesados extraídos simultaneamente (MES) dos sedimentos durante a extração de SVA, então não deve haver toxidez, já que não haverá formas de metais livres (DITORO et al., 1991). Este modelo tem sido aplicado amplamente em estudos de qualidade de sedimentos, mostrando-se eficaz para metais como cádmio, chumbo, zinco e níquel (KWOK et al., 2014).

Neste estudo, os VGQS baseados em EqP indicaram toxicidade improvável em todas as amostras de sedimento. No entanto, a teoria do EqP não é facilmente aplicada a metais, principalmente devido aos sedimentos superficiais – incluindo os buracos criados nas paredes dos sedimentos pelos organismos – serem expostos à coluna d'água oxigenada e suas propriedades passarem a ser descritas como óxidas ou sub-óxidas em mínimos milímetros de profundidade (LUOMA E RAINBOW, 2008). Enquanto nessas condições as fases de SVA, formadas sob condições anóxicas, podem persistir, suas concentrações são geralmente baixas e altamente variáveis. Dessa forma, torna-se necessário avaliar a linha de evidência ecotoxicológica para predizer com maior certeza os efeitos tóxicos (STROM et al., 2011).

### **5.2.2. Valores-guia baseados em abordagens empíricas**

Os critérios de classificação de substâncias químicas (Tabela 13) adotados pela CETESB para sedimentos variam desde Ótimo até Péssimo, e baseiam-se nos VGQS estabelecidos pela CCME (1999). No presente estudo, os pontos Corpo Central e Braço do Rio Pequeno (CCE e PEQ, respectivamente) são classificados em Regular, já os pontos Braço do

Rio Pedra Branca e Braço do Rio Capivari (PBC e CAP, respectivamente) classificados como Ruim. Todos os demais pontos classificam-se no critério de qualidade Péssima, pois o pior contaminante supera o limite de 1,5x o valor de PEL.

Tabela 13 – Critérios para o diagnóstico da qualidade de sedimentos de substâncias químicas adotados pela CETESB

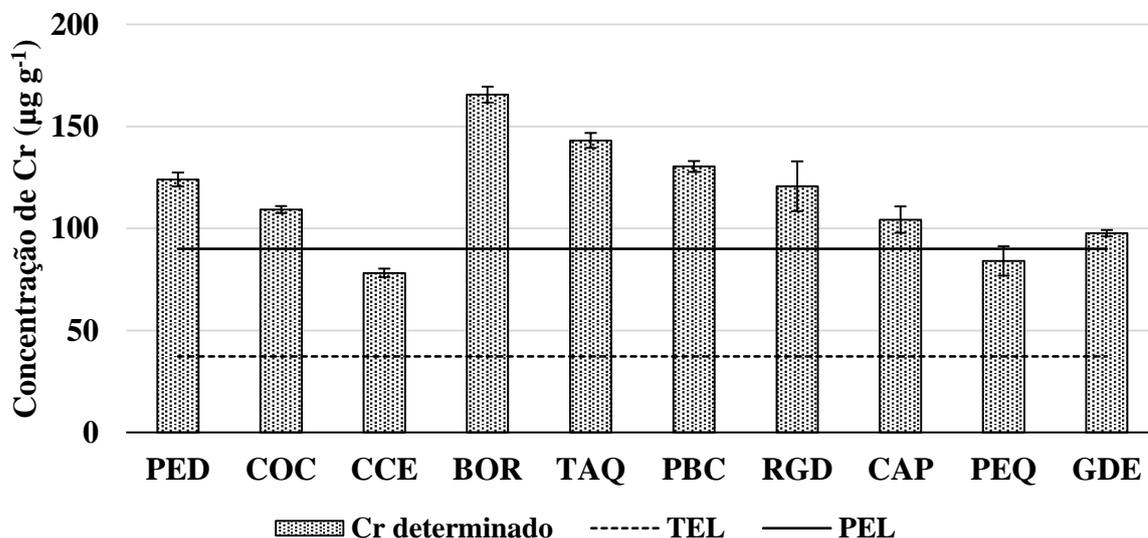
<b>Classificação</b>	<b>Critério*</b>
Ótima	Todos os contaminantes em concentração inferior a TEL
Boa	O pior contaminante com concentração acima de TEL mas inferior 50% da distância entre TEL e PEL
Regular	O pior contaminante com concentração acima de TEL superior a 50% da distância entre TEL e PEL, mas inferior a PEL
Ruim	O pior contaminante com valor entre PEL e até 1,5 PEL
Péssima	O pior contaminante com valor superando 1,5 PEL

\* Segundo valores guias estabelecidos pelo CCME (1999).

#### 5.2.2.1. Cromo (Cr)

As concentrações de Cr nas amostras de sedimento integral, conforme mostra a Figura 16, variaram entre 78,2  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Corpo Central) e 165,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Braço do Rio Bororé). Com exceção das amostras do Corpo Central e Braço do Rio Pequeno (CCE e PEQ, respectivamente), todos os demais pontos foram superiores ao limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota (Nível 2 ou PEL), estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 454/2012. A média das concentrações de Cr no reservatório (115  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) foi 3x maior do que os VRR determinados por Nascimento (2003) no mesmo local (38  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Figura 16 – Valores médios ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ) das concentrações totais de cromo (Cr) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012).



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

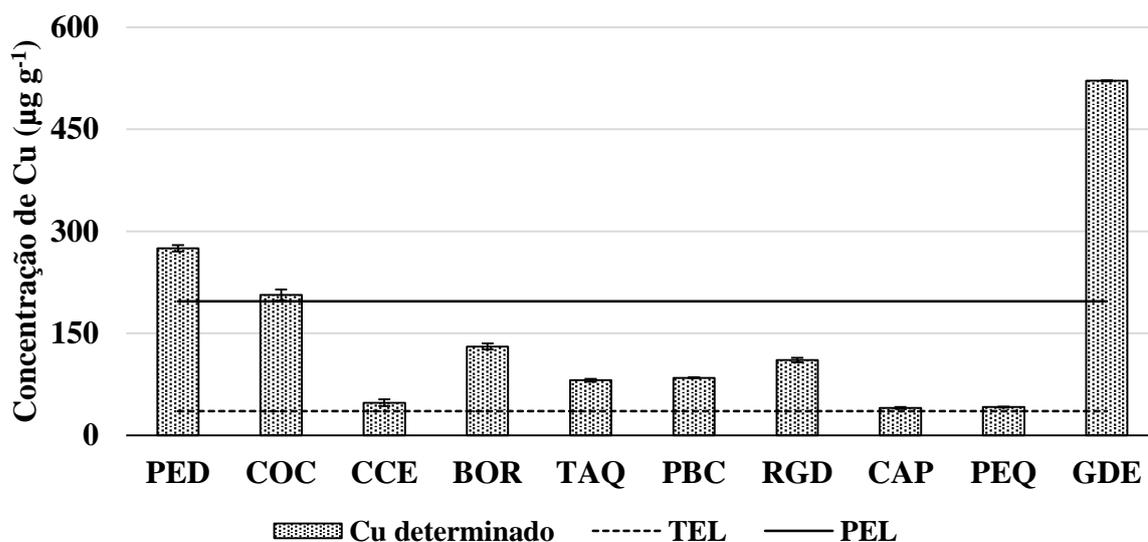
Avaliando a contaminação por metais em 13 pontos de pesca no reservatório Billings durante o mesmo período de coleta deste estudo, Hortellani et al. (2013) determinaram concentrações de Cr variando entre 74,7 e 107  $\mu\text{g g}^{-1}$ . O Cr ocorre na crosta terrestre em um concentração média de 100  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Nos sedimentos teores basais variam de 9 a 86  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Níveis altos, acima de 600  $\mu\text{g g}^{-1}$  são encontrados em sedimentos de embasamento ricos em cromo.

O Cr é largamente empregado nas indústrias, especialmente em galvanoplastias, onde a cromeação é um dos revestimentos de peças mais comuns. Pode ocorrer como contaminante de águas sujeitas a lançamentos de efluentes de curtumes e de circulação de águas de refrigeração, onde é utilizado para o controle da corrosão. A forma hexavalente é mais tóxica do que a trivalente.

### 5.2.2.2. Cobre (Cu)

As concentrações de Cu nas amostras de sedimento integral, conforme mostra a Figura 17, variaram entre 40,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  (CAP) e 521,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  (GDE), com média de 153,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os valores médios obtidos nos dez pontos do reservatório foram muito próximos à média global obtida por Nascimento (2003) no reservatório (169  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). No entanto, o mesmo definiu como VRR concentrações de 18  $\mu\text{g g}^{-1}$  para este elemento na região. O Cu ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 50  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Devido a sua forte afinidade com argilas, óxidos de ferro e manganês e materiais carbonatados, a concentração em sedimentos é geralmente elevada. Tipicamente o valor de concentração sedimento/água para Cu excede a 100.

Figura 17 – Valores médios ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ) das concentrações totais de cobre (Cu) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012).



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

Com exceção dos pontos PED, COC e GDE, que se encontram acima dos limiares PEL, todos os demais valores concentram-se entre os limiares TEL e PEL estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 454/2012. Avaliando a contaminação por metais em 13 pontos de

pesca no reservatório Billings durante o mesmo período de coleta deste estudo, Hortellani et al. (2013) determinaram concentrações de Cu variando entre 10,24 e 358,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Embora as concentrações de Cu tenham sido acima dos limites de TEL em todas as amostras, este elemento não foi determinado nas amostras de água superficial e água intersticial, o que demonstra que o mesmo encontra-se ligado à outras formas que não as biodisponíveis. Isso tipicamente ocorre quando o pH está em torno da neutralidade, pois a maioria do Cu inorgânico da solução encontra-se complexada com carbonatos, nitratos, sulfetos e cloretos. Em algumas águas, mais de 90% do Cu pode estar aderido a ácidos húmicos.

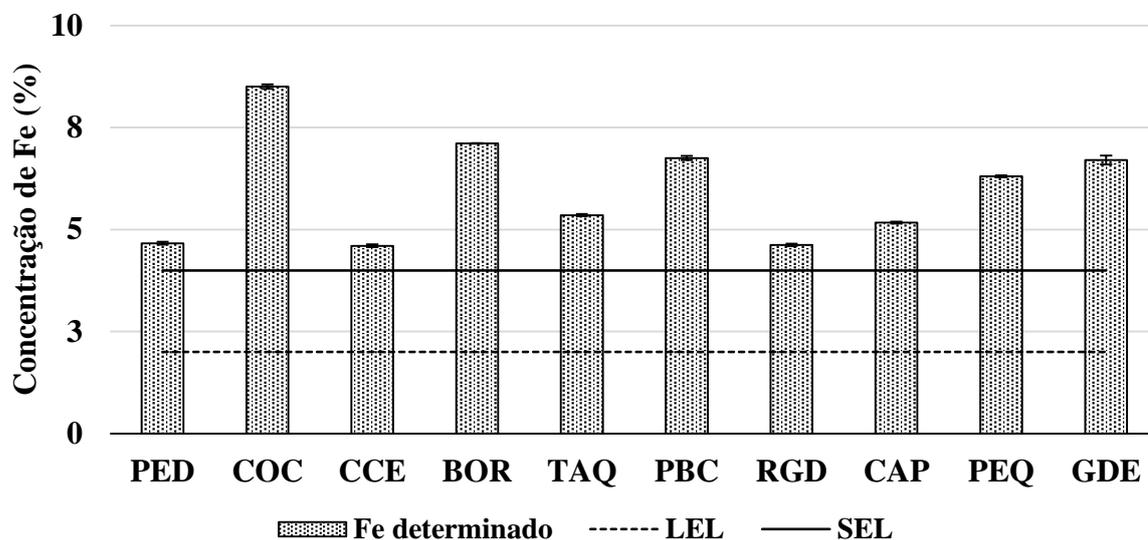
A elevada concentração de Cu no Braço do Rio Grande (GDE) foi devida, possivelmente, ao acúmulo do mesmo devido à aplicação de algicidas próximo à área de captação de água para abastecimento público. O Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo (CETESB, 2009) relata a aplicação de cerca de 50 toneladas de algicidas no mês de abril, cerca de 25 toneladas no mês de maio e cerca de 10 toneladas no mês de junho.

O Cu é fortemente complexado tanto pelo carbono orgânico particulado quando dissolvido. Sedimentos com maiores concentrações carbono orgânico e argilas apresentam maiores sítios de ligação para este elemento (SIMPSON et al., 2011). Strom et al. (2011) demonstraram que os VGQS para Cu normalizados em função do COT na fração  $< 63 \mu\text{m}$  podem ser úteis tanto para fornecer um nível adequado de proteção à toxidez quanto melhorar a predição dos efeitos para sedimentos com propriedades variáveis. Especificamente, sedimentos irão apresentar um risco muito baixo de toxidez aguda para Cu quando as concentrações forem menores do que  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  na água intersticial e superficial, e abaixo de  $12 \text{mg Cu g}^{-1}$  COT na fração  $< 63 \mu\text{m}$ .

### 5.2.2.3. Ferro (Fe)

Os valores médios das concentrações de Fe e sua comparação com os VGQS estabelecidos por Persaud et al. (1992) são mostrados na Figura 18. As concentrações de Fe variaram entre 4,6% e 8,5%, com média de 6,0%. Naturalmente presente em abundância em alguns solos tropicais, as concentrações deste elemento se apresentaram acima dos limites estabelecidos por SEL em todas as amostras, indicando que a proteção e a restauração da mata ciliar do reservatório são medidas essenciais para reduzir o aporte de partículas devido aos processos erosivos. De acordo com a CETESB (2016), no caso de Mn e Fe, as elevadas concentrações destes elementos estão associadas às características naturais dos rios e sua bacia.

Figura 18 – Valores médios ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ) das concentrações totais de ferro (Fe) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade de Ontario/Canadá (PERSAUD et al., 1992).



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

No relatório anual “Qualidade das Águas Superficiais do Estado de São Paulo” do ano de 2015, a CETESB determinou uma concentração de 8,5% de Fe próximo ao Braço do Rio Cocaia (COC), muito semelhante ao determinado no presente estudo. Este ponto é um ambiente hipereutrofizado e por muito tempo foi sujeito à influência do bombeamento das águas do Rio Pinheiros e da carga difusa (esgoto doméstico), proveniente da forte ocupação urbana.

Os teores de Fe possuem extrema importância na geoquímica do reservatório, visto que juntamente com as argilas, COT, teores de sulfetos e oxi-hidróxidos de manganês serão os principais responsáveis pela retenção de metais como Pb, Cd e Zn no componente autigênico (BURTON JR., 2002). Dessa forma, a contaminação por metais pesados devido à remobilização do sedimento é de grande preocupação para a biota local.

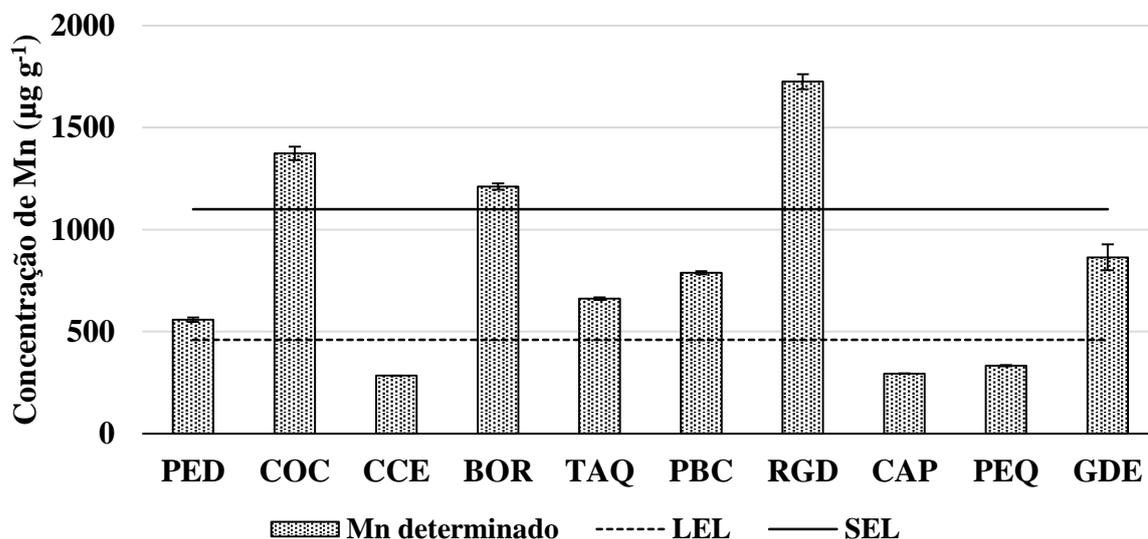
Óxidos de Fe e Mn são bastante conhecidos como complexadores de metais (BURTON JR., 2002). Estes substratos são termodinamicamente metaestáveis e apresentam extensiva substituição isomórfica, sendo tipicamente de grão fino, amorfos ou pobremente cristalizados, apresentando grande área superficial, alta capacidade de troca catiônica e

superfícies carregadas negativamente (presença de matéria orgânica ou  $\text{pH} > 9$ ). Em solos e sedimentos, óxidos de Fe e Mn ocorrem como finas películas, recobrando minerais e partículas finas dispersas. A área superficial nestes substratos varia de 200 a 300  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

#### 5.2.2.4. Manganês (Mn)

Os valores médios das concentrações de Mn e sua comparação com os VGQS estabelecidos por Persaud et al. (1992) são mostrados na Figura 19. As concentrações deste elemento na crosta terrestre, geralmente, são muito maiores que as de outros micronutrientes, com exceção do Fe. No presente estudo, os teores médios de Mn foram de 809,1  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com mínimo de 284  $\mu\text{g g}^{-1}$  e máximo de 1.724,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  (RGD). Estes resultados foram superiores aos determinados pela CETESB (2016) nos braços do Rio Cocaia e do Rio Grande (801  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 469  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente). Na avaliação realizada por Hortellani et al. (2013) as concentrações de Mn variaram entre 378,3 e 431,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Figura 19 – Valores médios ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ) das concentrações totais de manganês (Mn) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade de Ontário/Canadá (PERSAUD et al., 1992).



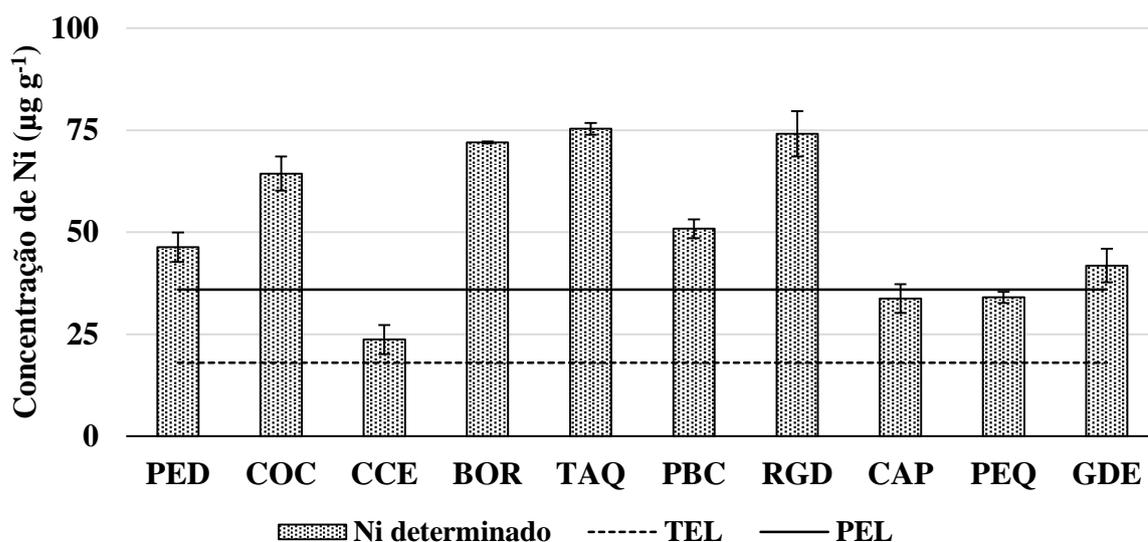
Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

### 5.2.2.5. Níquel (Ni)

Os valores de níquel (Ni) determinados no presente estudo (Figura 20) variam de 23,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  a 75,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com média de 51,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Com exceção das amostras do Corpo Central, Braço do Rio Capivari e Braço do Rio Pequeno (CCE, CAP e PEQ, respectivamente), todos os demais foram superiores ao limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota (Nível 2 ou PEL) estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 454/2012. Os valores médios de Ni obtidos nos dez pontos do reservatório foram cerca de 2x maiores do que os VRR obtidos por Nascimento (2003) no reservatório (26  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Figura 20 – Valores médios ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ) das concentrações totais de níquel (Ni) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012).



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

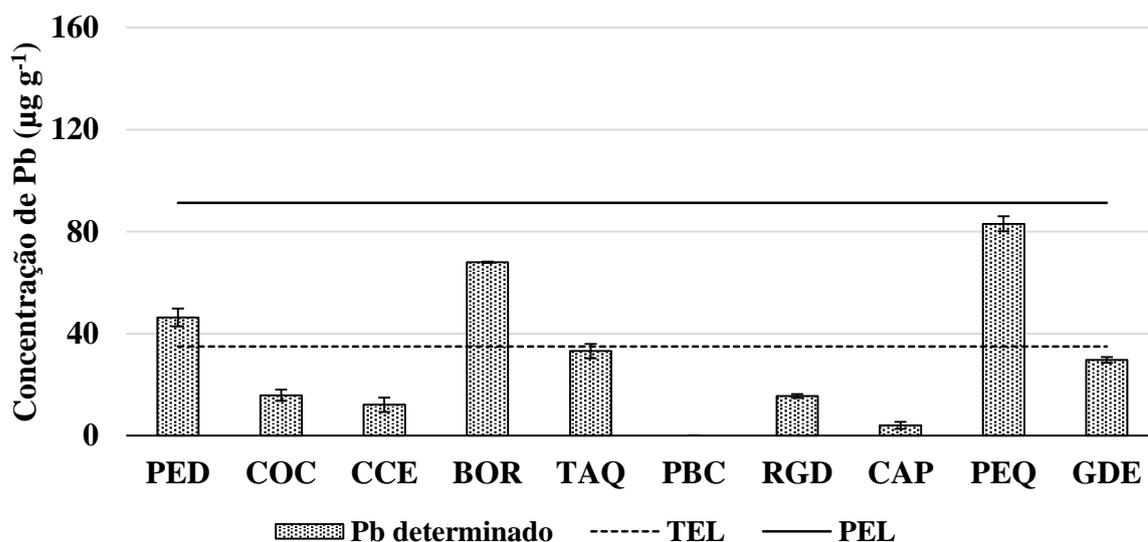
O Braço do Taquacetuba (TAQ) apresentou as maiores concentrações de Ni (75,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dentre todos os demais pontos. Este ponto apresenta uma condição anóxida controlada pela concentração de matéria orgânica (5,7%) e de sulfetos reativos ( $4,16 \pm 0,34 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), os quais imobilizam parcialmente os metais. Segundo a CETESB (2016) a qualidade dos sedimentos deste local encontra-se comprometida, com elevadas concentrações de metais e compostos

orgânicos, presença de toxicidade e biota empobrecida. A média de Ni na superfície do globo terrestre é  $40 \mu\text{g g}^{-1}$ , sendo que solos derivados de material de origem basálticos apresentam em média  $140 \mu\text{g g}^{-1}$  deste elemento (ALLOWAY, 1990). Em geral, em ambientes como o do reservatório Billings, com condições de  $\text{pH} > 6$ , a retenção de metais é favorecida, principalmente pelos óxidos de Fe e Mn (McBRIDE, 1994), exercendo importante papel na disponibilidade de Ni no sedimento.

#### 5.2.2.6. Chumbo (Pb)

Com exceção dos pontos Barragem de Pedreira (PED), Braço do Rio Bororé (BOR) e Braço do Rio Pequeno (PEQ), os teores de Pb (Figura 21) encontram-se no limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, ou seja, abaixo de TEL. As concentrações de Pb variaram entre  $0 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $83,1 \mu\text{g g}^{-1}$ , com média de  $30,8 \mu\text{g g}^{-1}$ . Com exceção dos pontos BOR e PEQ, os valores médios de Pb encontram-se abaixo dos VRR obtidos por Nascimento (2003) no reservatório ( $61 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Figura 21 – Valores médios ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ) das concentrações totais de chumbo (Pb) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012).



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

Em geral, o teor de Pb em solos não contaminados é de, aproximadamente,  $17 \mu\text{g g}^{-1}$ , tendendo a aumentar em rochas silicatadas com o aumento no conteúdo de sílica (ALLOWAY, 2010). Levando em conta o fato de que o Pb é um elemento de baixa mobilidade no perfil do sedimento, teores máximos de  $83,1 \mu\text{g g}^{-1}$  na superfície do perfil dificilmente representam risco à biota. Em condições redutoras, o Pb encontra-se precipitado na forma insolúvel PbS, formado a partir da redução dos sulfatos (ALLOWAY, 2010).

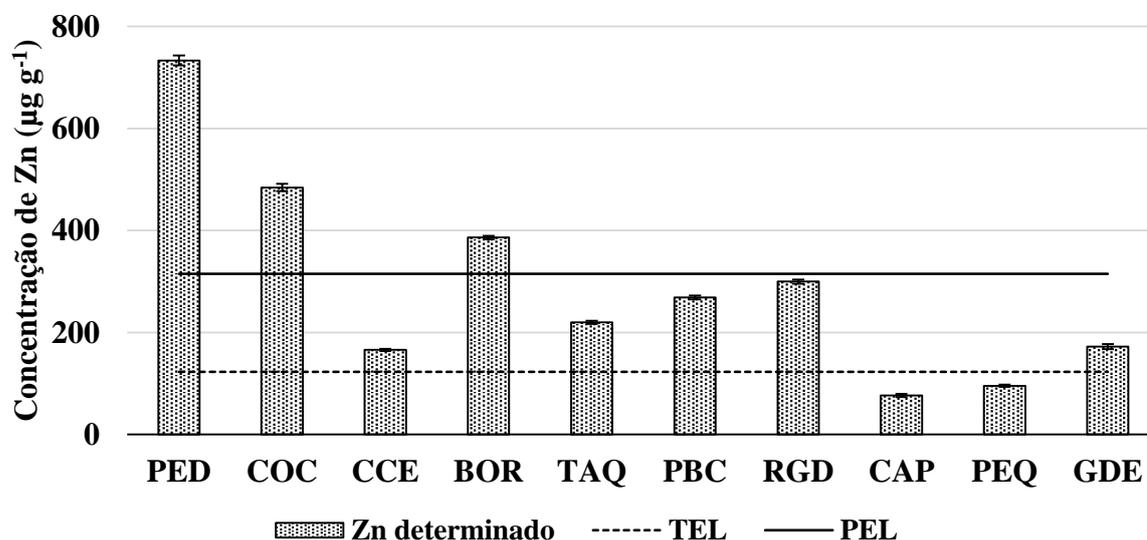
Metais pesados como o Pb são constituintes naturais de rochas e solos, nos quais normalmente ocorrem em baixas concentrações, não representando riscos para o homem, animais e plantas (COSTA et al., 2004). Estes elementos ocorrem como constituintes de minerais primários e são incorporados na estrutura cristalina destes minerais por substituição isomórfica durante sua cristalização (ALLOWAY, 1997).

#### 5.2.2.7. Zinco (Zn)

Os teores de Zn (Figura 22) apresentaram média de  $290,3 \mu\text{g g}^{-1}$ , com mínimo de  $76,6 \mu\text{g g}^{-1}$  e máximo de  $733,4 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os pontos PED, COC e BOR apresentaram maiores concentrações de Zn, e estão localizados próximos a Região Metropolitana de São Paulo. Estes valores superaram o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota (Nível 2 ou PEL) estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 454/2012.

Os pontos CAP e PEQ apresentaram valores abaixo do limiar do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota (TEL). Já os demais pontos apresentaram valores intermediários entre TEL e PEL. Os valores médios de Zn obtidos nos dez pontos do reservatório foram cerca de 3,5x maiores do que os VRR obtidos por Nascimento (2003) no reservatório ( $82 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Metais como o Zn, de origem natural de rochas, apresentam menores riscos aos seres vivos (COSTA et al., 2004), aliado ao fato de que este elemento possui uma maior mobilidade no perfil. No geral, estudos de mobilidade têm demonstrado que Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais do solo, enquanto Zn, Mn e Ni são, relativamente, mais móveis (FONTES et al., 2000; POLETO E MERTEN, 2008). Este comportamento é comum, principalmente para os elementos e materiais de origem com teores no solo naturalmente elevados, como Cu e Zn, e os solos originários do basalto.

Figura 22 – Valores médios ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ) das concentrações totais de zinco (Zn) em 10 amostras de sedimento integral do reservatório Billings e sua comparação com os valores guia de referência da qualidade nacionais (CONAMA, 2012).



Legenda: PED – Barragem de Pedreira; COC – Braço do Rio Cocaia; CCE – Corpo Central; BOR – Braço do Rio Bororé; TAQ – Braço do Taquacetuba; PBC – Braço do Rio Pedra Branca; RGD – Riacho Grande; CAP – Braço do Rio Capivari; PEQ – Braço do Rio Pequeno; GDE – Braço do Rio Grande.

Fonte: Autoria própria.

As elevadas concentrações de Zn na água superficial do reservatório podem ser explicadas pelo fato de que este elemento, quando comparado aos demais metais, possui uma menor afinidade por argilominerais presentes no sedimento (SPOSITO, 2008). O Zn é bastante utilizado em galvanoplastias na forma metálica e de sais tais como cloreto, sulfato e cianeto. A presença de Zn é comum em águas naturais, excedendo  $20 \text{ mg L}^{-1}$  em 95 dos 135 mananciais pesquisados um levantamento nos EUA. O Zn é um elemento essencial para o crescimento, porém, em concentrações acima de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , confere sabor à água.

### 5.3. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

Buscando sumarizar as relações entre as diferentes variáveis, uma análise de componentes principais (ACP) foi gerada constando os parâmetros de qualidade da água e do compartimento sedimento integral. A ACP sumariza 16 variáveis, sendo elas: pH, condutividade, turbidez, potencial redox, MES-SVA/ $f_{\text{CO}}$ , porcentual de carbono orgânico total

(COT), oxigênio dissolvido (OD), sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e a concentração dos metais Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

Conforme mostra a Tabela 14, os quatro primeiros componentes (F1, F2, F3 e F4) atingiram, conforme preconiza Kaiser (1958), autovalores acima da unidade. Visando agrupar as diversas variáveis e validar a ACP, alguns autores têm trabalhado com um número de componentes principais que expliquem acima de 70% da variância dos dados (CARVALHO JUNIOR et al., 2008). Neste trabalho, esse valor foi ultrapassado somando-se as duas primeiras componentes (F1 + F2 = 75,33%), possibilitando portanto a validação do método.

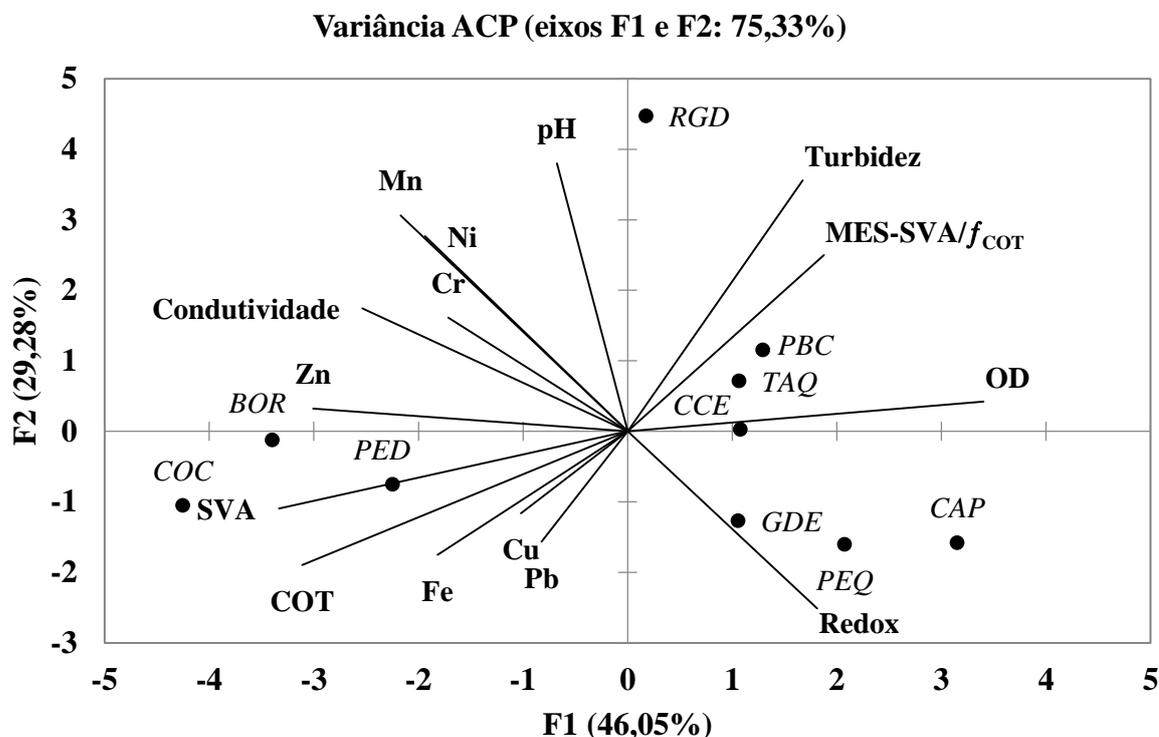
Tabela 14 – Autovalores, porcentagem de variância e porcentagem acumulativa da análise de componentes principais (ACP) das variáveis analisadas no reservatório Billings

<b>Parâmetros</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>F4</b>
Autovalores	5,40	2,89	1,75	1,42
% Variância	46,05	29,28	11,67	9,50
Variância acumulada	46,05	75,33	87,00	96,50

A Figura 23 mostra a ACP das variáveis analisadas. A primeira componente (F1) da ACP é influenciada em ordem de importância pelas variáveis OD (15,5%), SVA (14,9%), COT (13,0%) e Zn (12,1%), seguido pelas demais variáveis em menor grau de importância. A contribuição das variáveis da segunda componente (F2) é explicada principalmente pelas variáveis pH (19,4%), turbidez (17,0%), Mn (12,6%) Ni (10,2%) e MES-SVA/ $f_{COT}$  (8,4%).

Com exceção da amostra Riacho Grande (RGD), distinta das demais pelo elevado valor de pH, turbidez e concentração de Mn, a ACP permitiu agrupar três grupos de amostras com características distintas. O primeiro grupo é composto pelos pontos CCE, TAQ e PBC (Corpo Central, Braço do Taquacetuba e Braço do Rio Pedra Branca, respectivamente). Estes pontos se correlacionam positivamente com as variáveis turbidez, MES-SVA/ $f_{COT}$  e OD. Por outro lado, apresentam correlação negativa com os teores de SVA ( $r = -0,85$ ) e os metais Cu, Fe e Pb ( $r = -0,27$ ,  $-0,45$  e  $-0,23$ , respectivamente).

Figura 23 – Análise de componentes principais (ACP) das variáveis pH, condutividade, turbidez, potencial redox, MES-SVA/ $f_{COT}$ , carbono orgânico total, oxigênio dissolvido, sulfetos volatilizáveis por acidificação e teores de metais na água e sedimento integral do reservatório Billings



Fonte: Autoria própria.

O segundo grupo é composto pelas amostras PED, COC e BOR (Barragem de Pedreira, Braço do Rio Cocaia e Braço do Rio Bororé, respectivamente). Os elevados teores de sulfetos, COT, Zn e Cu são responsáveis pela formação deste grupo distinto. O Cu, por exemplo, possui elevada afinidade por sulfetos e desta forma, tem sua mobilidade aumentada (USEPA, 2000). O terceiro grupo é formado pelas amostras CAP, PEQ e GDE (Braço do Rio Capivari, Braço do Rio Pequeno e Braço do Rio Grande, respectivamente) e possui correlação com os elevados valores de OD e potencial redox.

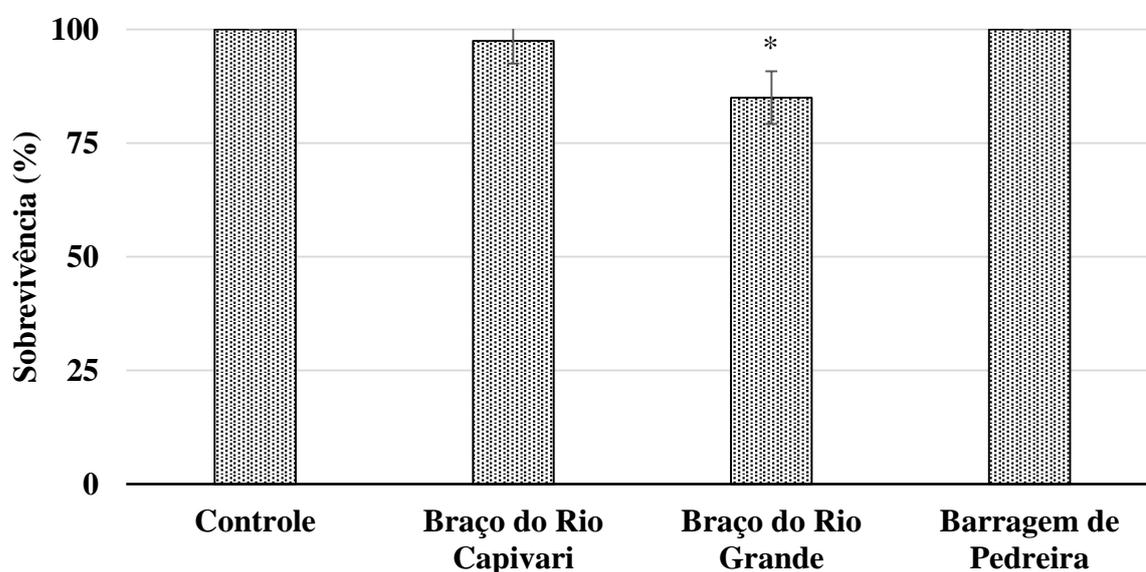
## 5.4. ENSAIOS TOXICOLÓGICOS

### 5.4.1. Compartimento água superficial

Os resultados do ensaio ecotoxicológico agudo com amostras d'água do reservatório Billings são mostrados na Figura 24. O Braço do Rio Grande (GDE) apresentou efeito agudo no organismo *Daphnia magna* apenas em  $15 \pm 5,77\%$  das amostras. Os demais pontos não apresentaram qualquer efeito quando comparados a amostra Controle.

No monitoramento do Sistema Billings realizado pela CETESB (2014) no mesmo ponto (RGDE02900), o efeito agudo atingiu 20% das amostras analisadas no ano. Segundo a CETESB (2014), nas águas deste ponto detectou-se Cu dissolvido, associado a aplicação de algicidas, em concentrações capazes de causar toxicidade, nos meses de outubro, novembro e dezembro.

Figura 24 – Médias ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 4$ ) dos valores de sobrevivência do cladócero *Daphnia magna* nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle



Efeito tóxico agudo encontra-se assinalado (\*) em amostras estatisticamente diferentes do controle ( $p > 0.05$ ) pelo Teste t de Bioequivalência.

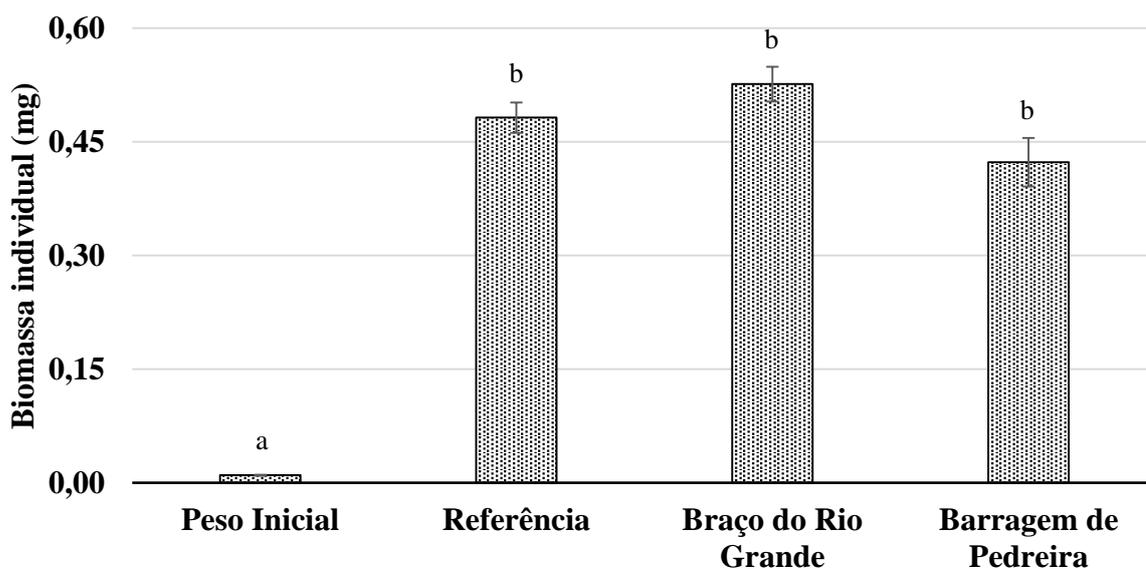
Fonte: Autoria própria.

Os valores de biomassa individuais do cladócero *D. magna* durante os 10 dias de testes são mostradas na Figura 25. Assim como nos testes de efeitos agudos, o crescimento dos

organismos não foi afetado. A média de peso individual dos cladóceros no início dos testes foi de  $0,01 \pm 0,00$  mg. Ao final do período, a amostra da Barragem de Pedreira foi a que apresentou maior biomassa individual ( $0,49 \pm 0,03$  mg).

Esse aumento se deve possivelmente às maiores concentrações de carbono orgânico particulado deste ponto. Para fins de comparação, a amostra Raisin River (ausente de contaminantes) apresentou a mesma taxa de crescimento individual de sítio de referência (Braço do Rio Capivari) de  $0,48 \pm 0,02$  mg. A amostra com a menor taxa de crescimento foi a do Braço do Rio Grande, possivelmente relacionada aos indivíduos que não sobreviveram durante a realização do teste de efeitos agudos.

Figura 25 – Valores de biomassa individual do cladóceros *Daphnia magna* nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle

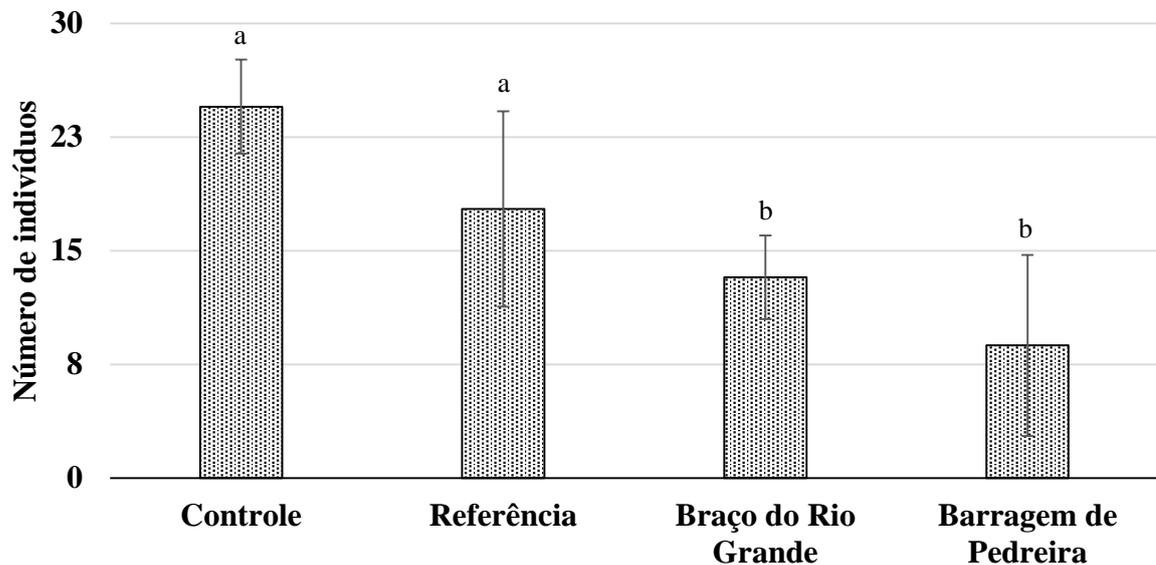


Letras distintas indicam diferença signitiva ( $p>0,05$ ) pelo Teste de Tukey.

Fonte: Autoria própria.

Embora o percentual de sobrevivência de *D. magna* tenha sido elevado, cabe mencionar que todas as amostras apresentaram efeito tóxico crônico quanto à reprodução dos organismos (Figura 26).

Figura 26 – Número de indivíduos do cladócero *Daphnia magna* nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle



Letras distintas indicam diferença significativa ( $p > 0.05$ ) pelo Teste de Tukey.

Fonte: Autoria própria.

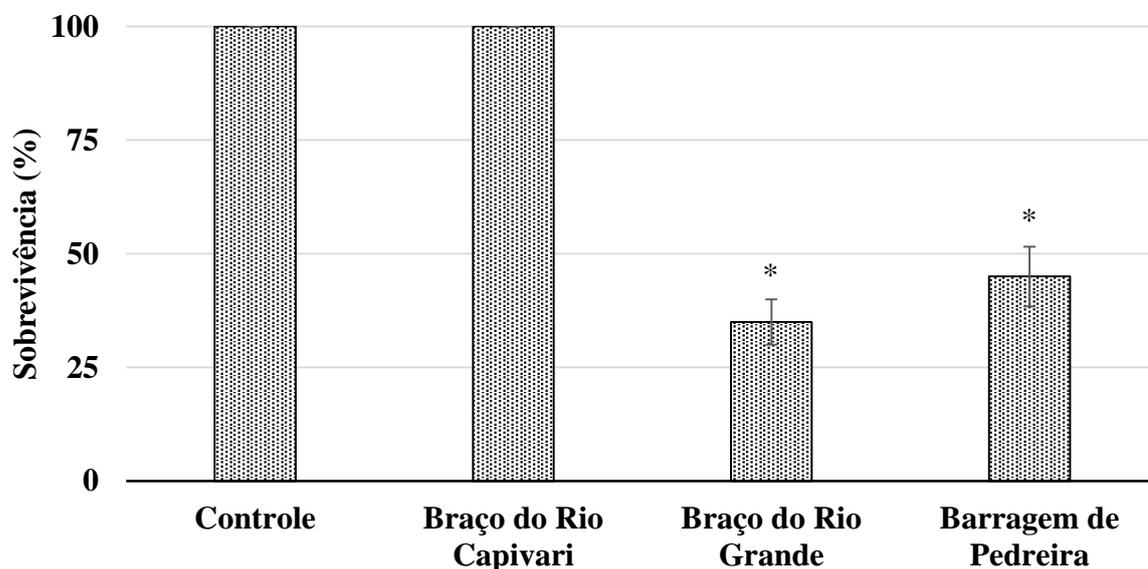
A amostra Controle apresentou uma reprodução média de  $24,50 \pm 2,75$  neonatos, enquanto os pontos Referência (CAP), Braço do Rio Grande e Barragem de Pedreira apresentaram valores de reprodução médias de  $17,75 \pm 1,75$ ,  $13,25 \pm 1,25$  e  $8,75 \pm 2,75$  neonatos, respectivamente. Os efeitos tóxicos crônicos registrados nestes pontos podem estar relacionados à presença de cianobactérias, as quais podem causar efeitos adversos aos organismos devido à liberação de toxinas e/ou obstrução do aparelho filtrador (CETESB, 2014).

Avaliando os efeitos da exposição de cobre em *D. magna* via ingestão, Janssen et al. (2000) relataram que embora a dieta por cobre tenha resultado em um aumento de 75% da taxa de crescimento e reprodução dos cladóceros adultos, não contribuiu para a toxicidade dos mesmos, confirmando dados prévios da literatura sobre a resistência deste organismo a este elemento.

#### 5.4.2. Compartimento sedimento integral

As amostras coletadas foram submetidas a ensaios ecotoxicológicos com o anfípoda *Hyalella azteca*, permitindo assim, a classificação do sedimento quanto a seu potencial tóxico. O diagnóstico dos efeitos agudos no organismo *H. azteca* é mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Médias ( $\pm$  desvio padrão,  $n = 4$ ) dos valores de sobrevivência do anfípoda *Hyalella azteca* nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle



Efeito tóxico agudo encontra-se assinalado (\*) em amostras estatisticamente diferentes do controle ( $p > 0.05$ ) pelo Teste t de Bioequivalência.

Fonte: Autoria própria.

As amostras Controle e o sítio de Referência (CAP) apresentaram sobrevivência de 100 e  $95 \pm 5\%$ , respectivamente. Embora o ponto CAP tenha apresentado concentrações de Cr e Fe acima dos limites de PEL, não apresentou efeitos tóxicos agudos para o organismo *H. azteca*. Aparentemente, o Cr não apresenta grandes riscos de toxicidade nestes organismos, corroborando com o estudo de Besser et al. (2004), que afirmam que efeitos agudos ocasionados por Cr em sedimentos de água doce são baixos quando existem concentrações substanciais de SVA no ambiente.

A comparação das concentrações de Fe com os VGQS SEL/LEL é aparentemente superprotetora e ineficaz. Efeitos tóxicos ocasionados por este elemento eram esperados na amostra CAP, e não ocorreram. Embora todas as amostras tenham apresentado valores acima de SEL, a concentração dos óxidos de ferro em solos varia de  $< 10$  a mais de  $500 \text{ g kg}^{-1}$  e está relacionada com a ação combinada de fatores externos (clima, material de origem, drenagem, tempo de intemperização e atividade biológica) e processos internos de formação do solo, tais como: gleização, podzolização, ferritização e alitização (COSTA E BIGHAM, 2009).

Cabe salientar que o ponto CAP foi classificado como Péssimo na avaliação química realizada pela CETESB (2016). Segundo a mesma, sedimentos cuja concentração de

contaminantes permita que sejam classificados como de qualidade Ruim ou Péssima, em decorrência da verificação de substâncias que excedem os limites de referência, a observação da estrutura da comunidade bentônica pouco alterada e a ausência de efeitos tóxicos aos organismos expostos nos bioensaios podem indicar a indisponibilidade dos contaminantes.

De acordo com o monitoramento anual realizado pela CETESB, os pontos Braço do Rio Grande e Barragem de Pedreira também foram classificados como péssimos na avaliação ecotoxicológica para anfípoda *H. azteca*. O sedimento da região do Bororé piorou em relação a 2013 e 2014, em que foi classificado como Ruim e o reservatório Rio Grande manteve a classificação obtida em 2014 (CETESB, 2016).

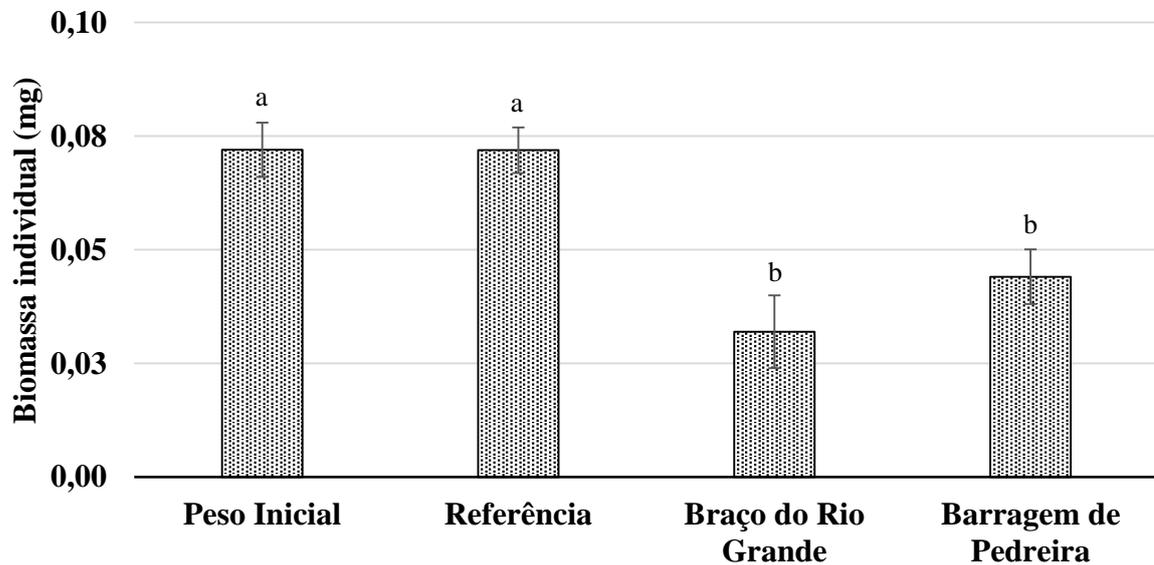
Embora a LDE baseada no Equilíbrio de Partição (EqP) tenha sugerido a ausência de toxicidade nos sedimentos do reservatório Billings, os pontos Braço do Rio Grande e Barragem de Pedreira apresentaram sobrevivência em apenas  $32,5 \pm 6,57\%$  e  $45 \pm 5,77\%$  dos organismos, respectivamente. Isso ocorre devido ao fato de que os modelos baseados em EqP geralmente negligenciam o potencial de exposição de metais aos organismos via ingestão.

Sedimentos finos com elevados teores de COT, como os do reservatório, possuem elevada afinidade por metais. Nessas condições, as concentrações de metais na água intersticial serão baixas, e o elevado conteúdo nutricional e ótimo tamanho de partículas para ingestão pelos organismos irão favorecer a exposição dos mesmos aos metais (STROM et al., 2011).

Em sedimentos superficiais, espera-se que a exposição dos organismos aos metais ocorra via ingestão, através da água intersticial, dos buracos escavados pelos organismos no sedimento e pela água superficial (HARE, TESSIER E WARREN, 2001). Nestes sedimentos, a biodisponibilidade de cobre será menos influenciada pelas concentrações de SVA, e deve ser influenciada principalmente pela matéria orgânica particulada, pelas fases de hidróxidos de Fe e pela granulometria dos sedimentos (SIMPSON E BATLEY, 2007).

Os efeitos crônicos relacionados a biomassa individual do organismo *H. azteca* são mostrados na Figura 28. As amostras Controle e o sítio de Referência (Braço do Capivari) apresentaram biomassa individuais de  $0,072 \pm 0,01$  mg ao longo do período de teste. No entanto, os pontos Braço do Rio Grande e Barragem de Pedreira apresentaram valores de biomassa individuais de  $0,032 \pm 0,01$  e  $0,031 \pm 0,01$  mg, respectivamente.

Figura 28 – Valores de biomassa individual do anfípoda *Hyalella azteca* nos pontos Referência, Braço do Rio Pedra Grande e Barragem de Pedreira em comparação ao experimento controle



Letras distintas indicam diferença signitiva ( $p > 0.05$ ) pelo Teste de Tukey.

Fonte: Autoria própria.

No monitoramento da CETESB (2016) destaca-se o ponto do Reservatório do Rio Grande (RGDE02900), que apresentou efeito tóxico crônico em 40% das amostras e efeito agudo em 20% das amostras analisadas no ano. Nas águas deste ponto detectou-se cobre dissolvido, associado a aplicação de algicidas, em concentrações capazes de causar toxicidade, nos meses de outubro, novembro e dezembro. Destacam-se ainda os pontos BILL02100 e BILL02500, com efeito crônico em cerca de metade das amostras analisadas durante o ano.

Além desses, cabe mencionar o ponto BILL02900 (*Summit Control*), que apresentou efeito tóxico crônico em todas as amostras analisadas e o ponto do Braço do Rio Pequeno (BIRP02500), que apresentou toxicidade crônica em 78% das amostras e aguda em 11% das amostras analisadas durante o ano (CETESB, 2016).

## 6. CONCLUSÕES

As principais fontes de poluição do reservatório encontram-se em seu trecho inicial e consistem no bombeamento do rio Pinheiros e no lançamento de efluentes nas bacias de drenagem do Braço do Rio Cocaia e Bororé, visto que os teores de metais nas águas superficial e intersticial do reservatório são relativamente baixos e ausentes de efeitos crônicos ou agudos pelos ensaios toxicológicos. Em seu percurso do corpo central até o trecho final, próximo ao Riacho Grande, a água do reservatório aparentemente passa por um processo de autodepuração.

As concentrações dos pesticidas organoclorados mirex e DDT nos sedimentos indicam uma baixa probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática (acima de TEL), enquanto o DDE, mais persistente, demonstrou uma alta probabilidade de ocorrência destes efeitos próximos às áreas de Pedreira e no Braço do Rio Grande (acima de PEL). Os HPAs demonstraram ser de origem pirogênica e não petrogênica, no entanto, também comprometem a qualidade dos sedimentos do reservatório.

Os VGQS baseados em EqP indicaram toxicidade improvável em todas as amostras de sedimento do reservatório. No entanto, os ensaios ecotoxicológicos com *Hyalella azteca* confirmaram efeitos agudos e crônicos para estes organismos. Embora a teoria do EqP não tenha sido eficaz na predição dos efeitos tóxicos, foi imprescindível para compreender a dinâmica dos metais no mesmo. Os elevados teores de sulfetos e matéria orgânica demonstram ser os maiores responsáveis pela complexação e equilíbrio dos metais neste ambiente

A utilização dos VGQS empíricos TEL/PEL e os propostos por Nascimento (2003) demonstraram ser eficazes para predição de efeitos tóxicos. As concentrações de metais presentes nos sedimentos classificam-se como Péssimo em grande parte da Billings. Os pontos Barragem de Pedreira e Braço do Rio Grande apresentaram diversos metais acima de PEL, indicando uma alta probabilidade de efeitos adversos à biota aquática, comprovada pelos ensaios toxicológicos.

Assim, a combinação de VGQS empíricos e teóricos pode – de maneira não-regulatória – ser considerada uma solução efetiva e de baixo-custo para a tomada de decisão sobre locais passivos de contaminação. Por fim, se aplicados apropriadamente, os VGQS podem contribuir na determinação de onde a contaminação dos sedimentos, em diferentes ecossistemas aquáticos, oferecem índices relativamente baixos ou altos de toxidez aos organismos bentônicos.

## 7. RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Como sugestão para trabalhos futuros, diversas pesquisas poderiam ser conduzidas visando a implementação de um banco de dados a nível nacional, buscando assim estabelecer localmente critérios para a avaliação da qualidade de sedimentos através de diversas LDE. Dessa forma, poderiam ser desenvolvidos os seguintes estudos:

- Estabelecimento de VGQS locais, como os realizados por Nascimento (2003), para metais e compostos orgânicos utilizando abordagens empíricas, cujos valores demonstraram atualmente ter uma boa capacidade de predição;
- Melhoria e/ou adaptação dos valores baseados na Teoria do Equilíbrio de Partição (EqP) para uma melhor predição local da qualidade dos sedimentos, visto que sua capacidade preditiva varia de acordo com as características de cada região;
- Testes com maior número de organismos alvos, visto que atualmente grande parte dos estudos é realizada utilizando os organismos *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* e *Hyalella azteca*;
- Atualmente, são poucos os grupos de pesquisa que avaliam a estrutura da comunidade bentônica, sendo esta de suma importância, pois a mesma responde de forma integrada aos contaminantes que estão atuando nos corpos d'água. Recomenda-se, portanto, que esforços sejam feitos por meio de parcerias interinstitucionais para a avaliação desta LDE, pois desta forma os estudos realizados em âmbito nacional podem se equiparar às análises de risco ecológico (ARE) realizadas em países como o Canadá, Austrália, Nova Zelândia e Estados Unidos.

## REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.), **Heavy Metals in Soils**. Chapman and Hall: London, 1990. 339p.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. 2° Ed. Chapman & Hall: New York, 1997.

ANZECC. **ANZECC interim sediment quality guidelines**. Report for the Environmental Research Institute of the Supervising Scientist. Sydney, Australia, 1997.

ANZECC/ARMCANZ. **Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality**. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council/Agricultural and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Canberra, 2000.

ARAÚJO, R.P.A.; SHIMIZU, G.Y.; ALMEIDA, C.A.; ROCHA, O. **Testes com invertebrados para avaliar a toxicidade de contaminantes associados ao sedimento de ecossistemas de água doce**. In: MOZETO, A.A.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce - Projeto Qualised. Cubo Multimídia, São Carlos, 2006. 224p.

ASTM. **Standard test method for measuring the toxicity of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates**. Philadelphia, 2000. 117p.

BARRICK, R.C.; BECKER, D.S.; WESTON, D.P.; GINN, T.C. **Commencement Bay Nearshore/Tideflats Remedial Investigation, Final Report**. Washington (State) Department of Ecology and U.S. Environmental Protection Agency. EPA-910/9-85-134-b. Bellevue, Washington: Tetra Tech, Inc. 2 volumes + appendices, 1988.

BARTLETT, A.J.; BORGMANN, U.; DIXON, D.G.; BATCHELOR, P.; MAGUIRE, R.J. Toxicity and bioaccumulation of tributyltin in *Hyalella azteca* from freshwater harbor sediments in the Great Lakes Basin, Canada. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science**, v.62, p.1243-1253, 2005.

BATELLE. **Sediment Quality Criteria Methodology Validation: Calculation of Screening Level Concentrations from Field Data, Final Report**. Prepared for the U.S Environmental Protection Agency, Criteria and Standards Division, Washington, D.C.: BATELLE, 1986. 60p.

BATLEY, G.E.; STAHL, R.G.; BABUT, M.P.; BOTT, T.L.; CLARK, J.R.; FIELD, L.J.; HO, K.T.; MOUNT, D.R.; SWARTZ, R.C.; TESSIER, A. **Scientific underpinnings of sediment-quality guidelines**. In: Wenning, R.J.; Batley, G.E.; Ingersoll, C.G.; Moore, D.W. (Eds.) Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments. SETAC Press: Pensacola, p.39–120, 2005.

BATLEY, G.E.; SIMPSON, S. **Sediment quality guidelines**. In: FÉRARD, J.F.; BLAISE, C. (Eds.) Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology. Springer Reference: Dordrecht, 2013.

BATLEY, G.E.; SIMPSON, S.L. Advancing Australia's sediment quality guidelines. **Australas Journal of Ecotoxicology**, v.14, p.11–20, 2009.

BAUMARD, P.; BUDZINSKY, H.; GARRIGUES, P.; DIZER, H.; HANSEN, P. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. **Marine Environmental Research**, n. 47, p. 17-47, 1999.

BORREGO, J.; MORALES, J. M.; DE LA TORRE, M. L.; GRANDE, J. A. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (Southwestern Spain). **Environmental Geology**, v.41, p.785-796, 2002.

BRESSA, G.; SISTI, E.; CIMA, F. PCBs and organochlorinated pesticides in eel (*Anguilla anguilla* L.) from the Po delta. **Marine Chemistry**, vol. 58, p. 261–266, 1997.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, n. 58, p. 85-97, 1997.

BURDIGE, D.J. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Science Reviews*, vol. 35, p. 249-284, 1993.

BURTON JR., G.A. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**, v. 3, p. 65-75, 2002.

BURTON JR., G.A.; ROSEN, G.; CHADWICK, D.B.; GREENBERG, M.S.; TAULBEE, W.K.; LOTUFO, G.R.; REIBLE, D.D. A sediment ecotoxicity assessment platform for in situ measures of chemistry, bioaccumulation and toxicity. Part 1: System description and proof of concept. **Environmental Pollution**, v.162, p.449-456, 2012.

BURTON, E.D.; PHILIPS, I.R.; HAWKER, D.W. Geochemical partitioning of copper, lead, and zinc in benthic, estuarine sediment profiles. **Journal of Environmental Quality**, v.34, p.263–273, 2005.

BURTON, G.A.; BATLEY, G.E.; CHAPMAN, P.M. A weight-of-evidence framework for assessing ecosystem impairment: improving certainty in the decision-making process. **Human Ecological Risk Assessment**, v.8, p.1675–1696, 2002.

CAMPANA, O.; BLASCO, J.; SIMPSON, S.L. Demonstrating the appropriateness of developing sediment quality guidelines based on sediment geochemical properties. **Environmental Science & Technology**, v.47, p.7483-7489, 2013.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. CCME. **Protocol for the derivation of Canadian sediment quality Guidelines for the protection of aquatic life. EPC-98E**. Guidelines Division Technical Secretariat of the CCME Task Group on Water Quality Guidelines. Environmental Canada: Ottawa, 1999.

CARVALHO JUNIOR, W.; SCHAEFER, C.E.G.R.; CHAGAS, C.S.; FERNANDES FILHO, E.I. Análise multivariada de Argissolos da faixa Atlântica Brasileira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 2081-2090, 2008.

CHAPMAN, P. M. The sediment Quality Triad approach to determining pollution induced degradation. **Science of the Total Environment**, v.97, pp.815-835, 1990.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. CETESB. **Aplicação da tríade na avaliação da qualidade de sedimentos em redes de monitoramento**. Relatório Técnico. São Paulo, 2007. 107p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. CETESB. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**. Relatório Técnico. São Paulo: CETESB, 2009. 44p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. CETESB. **Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo. Parte I – Águas Doces 2015**. Relatório Técnico. São Paulo: CETESB, 2016. 406p.

CHAPMAN, P.M. Determining when contamination is pollution — Weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, v.33, p.492-501, 2007.

CHOUERI, R.B.; CESAR, A.; ABESSA, D.M.S.; TORRES, R.J.; RIBA, I.; PEREIRA, C.D.S.; NASCIMENTO, M.R.L.; MORAIS, R.D.; MOZETO, A.A.; DELVALLS, T.A. Harmonized framework for ecological risk assessment of sediments from ports and estuarine zones of North and South Atlantic. **Ecotoxicology**, v.19, p.678–696, 2010.

CONNELL, D.W.; MILLER, G.J.; MORTIMER, M.R.; SHAW, G.R.; ANDERSON, S.M. Persistent lipophilic contaminants and other chemical residues in the Southern Hemisphere. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, vol. 29, p. 47-82, 1999.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acesso em: 31 jan. 2016. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução N° 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Brasília, SEMA, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acesso em: 31 jan. 2016.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. Ed(s). **Química e mineralogia do solo. I - Conceitos básicos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 505-572.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; TORMENA, C.A.; PINTRO, J.C. Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v.413, p.73-79, 2004.

CRANE, J.L.; MACDONALD, D.D. Applications of numerical sediment quality targets for assessing sediment quality conditions in a US Great Lakes areas of concern. **Environmental Management**, v.32, p.128-140, 2003.

CUBBAGE, J.; BATTS, D.; BRIENDENBACH, S. **Creation and analysis of freshwater sediment quality values in Washington State**. Environmental Investigations and Laboratory Services Program, Washington Department of Ecology, Olympia, WA, USA, 1997.

CURTIS, C. F.; LINES, J. D. Should DDT be Banned by International Treaty? **Parasitology Today**, v. 16, n. 3, 2000.

D'AMATO, C.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. Determinação do ΣDDT encontradas em peixes comestíveis de diferentes áreas da Amazônia Brasileira. *Oecologia Brasilienses*, vol. 11(2), p. 202-212, 2007.

DAVIES, B.E. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p.206-223.

DAVUTLUOGLU, O.I.; SECKIN, G.; ERSU, C.B.; YILMAZ, T.; SARI, B. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.2250-2259, 2011.

DeDECKERE, E.; COOMAN, W.D.; LELOUP, V.; MEIRE, P.; SCHMITT, C.; VON DER OHE, P.C. Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Journal of Soils and Sediments**, v.11, p.504-517, 2011.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; CARLSON, A.R.; ANKLEY, G.T. Acid-volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. **Environmental Science and Technology**, v.26, p.96-101, 1992.

DI TORO, D.M.; McGRATH, J.A.; HANSEN, D.J. Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: methodology and initial application. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.24, p.2410–2427, 2005.

DI TORO, D.M.; McGRATH, J.A.; HANSEN, D.J. Technical basis for narcotic chemicals and polycyclic aromatic hydrocarbon criteria. I. Water and tissue. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.19, p.1951-1970, 2000.

DI TORO, D.M.; ZARBA, C.S.; HANSEN, D.J.; BERRY, W.J.; SWARTZ, R.C.; COWAN, C.E.; PAVLOU, S.P.; ALLEN, H.E.; THOMAS, N.A.; PAQUIN, P.R. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.10, p.1541–1583, 1991.

DRISCOLL, S.B.K.; BURGESS, R.M. An overview of the development, status, and application of equilibrium partitioning sediment benchmarks for PAH mixtures. **Human Ecological Risk Assessment**, v.13, p.286–301, 2007.

ELDERFIELD, H. Metal-organic associations in interstitial waters of Narragansett Bay sediments. *American Journal Science*, vol. 281, p. 1184-1196, 1981.

ENGLER, R.M.; LONG, E.R.; SWARTZ, R.C.; DITORO, D.M.; INGERSOLL, C.G.; BURGESS, R.M.; GRIES, T.H.; BERRY, W.J.; BURTON, G.A.; O'CONNOR, T.P.; CHAPMAN, P.M.; FIELD, L.J.; POREBSKI, L.M. **Chronology of the development of sediment quality assessment methods in North America**. In: WENNING, R.; BATLEY, G.;

INGERSOLL, C.; MOORE, D. (Eds.) Use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments. SETAC Press: Pensacola, 2005.

ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables. <<http://www.ec.gc.ca>>, atualizado em 2002.

FDEP. FLORIDA DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION. **Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Vol. I. Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines.** MacDonald Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia, 1994. Disponível em: <[http://www.dep.state.fl.us/waste/quick\\_topics/publications/documents/sediment/volume1.pdf](http://www.dep.state.fl.us/waste/quick_topics/publications/documents/sediment/volume1.pdf)>. Acesso em: 17 fevereiro de 2015.

FIELD, L.J.; MACDONALD, D.D.; NORTON, S.B. Predicting amphipod toxicity from sediment chemistry using logistic regression models. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.21, p.1993-2005, 2002.

FONTES, M.P.F.; OLIVEIRA, T.S.; DA COSTA, B.L.M.; CAMPOS, A.A.G. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. **Geoderma**, v.96, p.81–99, 2000.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.** Berlin: Springer–Verlag, 1983. 486 p.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.M. Concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments of Lake Wigry and selected rivers near Suwaki, northeastern Poland. **Prace Komisji Paleogeografii Czwartorze du Polska Akademia Umiejetnos'ci (in Polish with English summary)**, v.2, p.49-54, 2004.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.543-551, 1997.

GUNNARSSON, J.; BROMAN, D.; JONSON, P.; OLSSON, M.; ROSENBERG, R. Interactions between eutrophication and contaminants: towards a new research concept for the European Aquatic Environment. **Ambio**, vol. 2, p. 383-385, 1995.

HARE, L.; TESSIER, A.; WARREN, L. Cadmium accumulation by invertebrates living at the sediment–water interface. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 20:880–889, 2001.

HART, W.B.; DOUDOROFF, P.; GREENBANK, J. **The Evaluation of the Toxicity of Industrial Wastes, Chemicals, and Other Substances to Freshwater Fishes.** Waste Control Laboratory, Atlantic Refining Co., Philadelphia, PA, 1945.

HOFFMANN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON JR., G.A.; CAIRNS JR., J. **Handbook of Ecotoxicology.** 2<sup>nd</sup> edition. CRC Press: Boca Raton, 2003. 1315p.

HORTELLANI, M.A.; SARKISI, J.E.S.; MENEZES, L.C.B.; BAZANTE-YAMAGUISHI, R.; PEREIRA, A.S.A.; GARCIA, P.F.G.; MARUYAMA, L.S.; DE CASTRO, P.M.G. Assessment of Metal Concentration in the Billings Reservoir Sediments, São Paulo State, Southeastern Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Vol. 24, No. 1, p. 58-67, 2013.

IBGE. Censo Demográfico 2010. Disponível em: <<http://www.censo2010.ibge.gov.br>>

INGERSOLL, C.G.; HAVERLAND, P.S.; BRUNSON, E.L.; CANFIELD, T.J.; DWYER, F.J.; HENKE, C.E.; KEMBLE, N.E.; MOUNT, D.R.; FOX, R.G. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod, *Hyalella azteca* and the midge, *Chironomus riparius*. **Journal of Great Lakes Resources**, v.22, p.602–623, 1996.

JANSSEN, C.R.; DE SCHAMPHELAERE, K.A.C.; HEIJERICK, D.G.; MUYSSSEN, B.T.; LOCK, K.; BOSSUYT, B. Uncertainties in the environmental risk assessment of metals. **Human Ecological Risk Assessment**, v.6, p. 1003–18, 2000.

JARDIM, W.F. Medição e interpretação de valores do potencial redox ( $E^H$ ) em matrizes ambientais. **Química Nova**, Vol. 37, No. 7, 1233-1235, 2014.

KAISER, H.F. The varimax criterion for analytic rotation factor analysis. **Psychometrika**, v. 23, p. 187-200, 1958.

KARICKHOFF, S.W.; CARREIRA, L.A.; MELTON, C.; McDANIEL, V.K.; VELLINO, A.N.; NATE, D.E. **Computer prediction of chemical reactivity: The ultimate SAR**. USEPA Report EPA600/M-89-017, Athens, GA, USA, 1989.

KIMBALL, K.D.; LEVIN, S.A. Limitations of laboratory bioassays: the need for ecosystem-level testing. **BioScience**, v.35, p.165-171, 1985.

KUMBLAD, H.A.; OLSSON, A.; KOUTNY, V.; BERG, H. Distribution of DDT residues in fish from the Songkhla Lake, Thailand. **Environmental Pollution**, vol. 112, p. 193-200, 2001.

KWOK, K.W.H.; BATLEY, G.E.; WENNING, R.J.; ZHU, L.; VAGHELuwe, M.; LEE, S. Sediment quality guidelines: challenges and opportunities for improving sediment management. **Environmental Quality Benchmarks for Protecting Aquatic Ecosystems**, v.21, p.17-27, 2014.

LEE, P.K.; YU, Y.H.; YUN, S.T.; MAYER, B. Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments. **Chemosphere**, v.60, p.672-689, 2005.

LEMES, M.J.L.; FIGUEIREDO FILHO, P.M.F.; PIRES, M.A.F. Influência na mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. **Química Nova**, v.26, p. 13-26, 2003.

LONG, E.R.; MACDONALD, D.D. **National status and trends program approach**. In: Sediment classification methods compendium, Chapter 14. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 823-R-92-006, Washington, D.C., 1992.

LONG, E.R.; MACDONALD, D.D. Recommended uses of empirically derived sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. **Human and Ecological Risk Assessment**, v.4, p.1019-1039, 1998.

LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; CALDER F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v.19, p.81-97, 1995.

LONG, E.R.; MORGAN, L.G. **The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program**. National Oceanic and Atmospheric Administration Technical Memorandum, NOS OMA 52, Seattle, WA, USA, 1990.

LUOMA, S.N.; RAINBOW, P.S. **Metal contamination in aquatic environments: Science and lateral management**. New York: Cambridge, 2008. 573 p.

MACDONALD, D.D.; CARR, R.S.; CALDER, F.D. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v.5, p.253-278, 1996.

MACDONALD, D.D.; INGERSOLL, C.G.; BERGER, T.A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Archaeological Environmental Contaminant Toxicology**, v.39, p.20–31, 2000.

MAGUIRE, R.J. Review of the persistence, bioaccumulation and toxicity of tributyltin in aquatic environments in relation to Canada's toxic substances management policy. **Water Quality Research Journal of Canada**, v.35, p.633–679, 2000.

MARIANI, F. C. **Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento**. 2003. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Ecossistemas terrestres e aquáticos) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994.

McCREADY, S.; BIRCH, G.F.; LONG, E.R. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity – A chemical dataset for evaluating sediment quality guidelines. **Environmental International**, v.32, p.455-465, 2006.

McPHERSON, C.; CHAPMAN, P.M.; deBRUYN, A.M.H.; COOPER, L. The importance of benthos in weight of evidence sediment assessments — A case study. **Science of the Total Environment**, v.394, p.252-264, 2008.

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: EVANGRAF, 2006. 285p

MOZETO, A.A.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce - Projeto Qualised**. Cubo Multimídia, São Carlos, 2006. 224p.

MURDOCH, A.; AZCUE, J.M. **Manual of Aquatic Sediment Sampling**. Lewis Publishers: Boca Raton, 1995. 219 pp.

NASCIMENTO, M.R.L. Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da bacia hidrográfica do rio Tietê, SP. 2003. 142 f. (Tese de Doutorado). UFSCar, São Carlos. 2003.

NEFF, J.M.; WORD, J.Q.; GULBRANSEN, T.C. **Recalculation of Screening Level Concentrations for Non-Polar Organic Contaminants in Marine Sediments**. Final Report. US Environmental Protection Agency: Washington, DC, 1987.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration). Screening quick reference tables (SquiRTs), 1999. <http://response.restoration.noaa.gov/cpr/sediment/squirt/squirt.html>. Acesso em: 25/08/2016.

OLIVEIRA FILHO, A. M. **General Overview on Vector Control in Relation to the Organic Insecticide Pollution in Brazil**. In: Proceedings of the International Workshop on Organic Micropollutants in the Environment. IBCCF – UFRJ. Rio de Janeiro – Brasil, 1997.

OMEE. ONTARIO MINISTRY OF THE ENVIRONMENT AND ENERGY. **Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario**. Ontario Ministry of the Environment and Energy: Toronto, 1993.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. OMS. Série de Informes Técnicos: Luta antivetorial aplicada a malária e outras doenças transmitidas por mosquitos. 1989.

PEREIRA, R.S. **Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos**. Revista Eletrônica de Recursos Hídricos. IPH-UFRGS. v.1, n.1, p. 20-36, 2004.

PERSEAUD, D.; JAAGUMAGI, R.; HAYTON, A. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Toronto ON, Canada: Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, 1992. 27 p.

PINTO, G.M.F.; PINTO, J.F.; FILHO, R.M. Avaliação de contaminação ambiental causada por poluentes orgânicos persistentes utilizando simulação computacional. **Química Nova**, vol. 30, n. 3, p. 565-568, 2007.

POLETO, C. **Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano**. 137 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

POLETO, C.; MERTEN, G.H. Estudos de Zn e Ni em sedimentos fluviais em suspensão e o risco potencial aos recursos hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.13, p.147-154, 2008.

POLETO, C.; BORTOLUZZI, E.C.; CHARLESWORTH, S.M.; MERTEN, G.H. Urban sediment particle size and pollutants in Southern Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 9, p. 317-327, 2009.

POMPÊO, M.; PADIAL, P.R.; MARIANI, C.F.; CARDOSO-SILVA, S.; MOSCHINI-CARLOS, V.; SILVA, D.C.V.R.; PAIVA, T.C.B.; BRANDIMARTE, A.L. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? *Geochimica Brasiliensis*, v. 27, n. 2, p. 104-119, 2013.

QUEGE, K.E.; SIQUEIRA, E.Q. Avaliação Da Qualidade Da Água No Córrego Botafogo Na Cidade De Goiânia-GO. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/I-174.pdf>>. Acesso em: 10 de dezembro de 2016.

RODRIGUES, F. M.; PISSARRA, T. C. T.; CAMPOS, S. Caracterização morfométrica da microbacia hidrográfica do córrego da Fazenda da Glória, município de Taquaritinga, SP. *Irriga*, Botucatu, v. 13, n. 3, p. 310 – 322, 2008.

SANCHEZ-BAYO, F. Sources and toxicity of pollutants. In: SANCHEZ-BAYO, F.; VAN DEN BRINK, P.J.; MANN, R.M. (Eds.) **Ecological impacts of toxic chemicals**. Bentham Science: Danvers, Estados Unidos, 2011.

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - SMA. Elaboração do Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Bacia Hidrográfica do Reservatório Billings Relatório Final. Processo N° 7097/2007, Contrato SMA/CPLEA N° 09/2007, São Paulo, 2010.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório**. 2003. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SILVÉRIO, P.F.; NASCIMENTO, M.R.L.; MOZETO, A.A. Valores-guia da qualidade de sedimentos de ambientes aquáticos continentais e valores de referência de metais e metalóides em sedimentos. In: MOZETO, A.A.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce - Projeto Qualised**. Cubo Multimídia: São Carlos, 2006. 224p.

SIMPSON, S.L.; BATLEY, G.E. Disturbances to metal partitioning during toxicity testing of iron (II)-rich estuarine pore waters and whole sediments. **Environmental Toxicology Chemistry**, v.22, p.424–432, 2003.

SIMPSON, S.L.; BATLEY, G.E. Predicting metal toxicity in sediments: a critique of current approaches. **International Environmental Assessment Management**, v.3, p.3–16, 2007.

SIMPSON, S.L.; BATLEY, G.E.; CHARITON, A.A.; STAUBER, J.L.; KING, C.K.; CHAPMAN, J.C.; HYNE, R.V.; GALE, S.A.; ROACH, A.C.; MAHER, W.A. **Handbook for Sediment Quality Assessment**. CSIRO. NSW: Banger, 2005. 117p.

SIMPSON, S.L.; KING, C.K. Exposure-pathway models explain causality in whole sediment toxicity tests. **Environmental Science Technology**, v.39, p.837–843, 2005.

SMITH, S.L.; MACDONALD, D.D.; KEENLEYSIDE, K.A. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. **Journal of Great Lakes Resources**, v.22, p.624-638, 1996.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, PH.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**, n. 40, p. 387-396, 2000.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2<sup>nd</sup>. Ed. New York: Oxford University, 2008. 342 p.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**. 2 ed. Wiley-Interscience New York, 1981. 780 pp.

STROM, D., SIMPSON, S.L., BATLEY, G.E., JOLLEY, D.F. Accounting for the influence of sediment particle size and organic carbon on toxicity of copper to benthic invertebrates in oxic/sub-oxic surface sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.30, p.1599–1610, 2011.

SWARTZ, R.C. Consensus sediment quality guidelines for PAH mixtures. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.18, p.780–787, 1999.

TORRES, J. P. M. **Ocorrência de Micropoluentes Orgânicos (organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em sedimentos fluviais e solos tropicais**. Tese (Doutorado em Biofísica). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.

TORRES, R. F. **Disponibilidade dos Metais Cobre e Chumbo em um Canal de Maré Receptor de Efluentes de Carcinicultura**. 2009. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Ceará. 2009. 134p.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **An overview of sediment quality in the United States**. EPA 905/9-88-002. Office of Water Regulations and Standards, Washington, DC, and EPA Region 5, Chicago, 1987.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Listing of Fish and Wildlife Consumption Advisories**. EPA 823-C-97-004. Washington, DC, 1996.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates**. EPA/600/R-94/064. 2<sup>nd</sup> ed., Washington, D.C., 2000. 192p.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: Metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc)**. EPA-600-R-02-011. Office of Research and Development, Washington, DC, 2005.

USEPA/USACE. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY/ UNITED STATES ARMY CORPS OF ENGINEERS. **Technical committee for criteria for dredged and fill material. Ecological evaluation of proposed discharge of dredged material into ocean waters: implementation manual for Section 103 of Public Law 92–532**. Vicksburg, 1973.

VANGHELUWE, M.L.U; VERDONCK, F.A.M.; BESSER, J.H.; BRUMBAUGH, W.G.; INGERSOLL, C.G.; SCHLEKAT, C.E.; GARMAN, E.R. Improving sediment-quality guidelines for nickel: development and application of predictive bioavailability models to assess chronic toxicity of nickel in freshwater sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.32, p.2507–2519, 2013.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. DESA- UFMG. v.1, 1996. 240p.

VROM. **Circular on Target Values and Intervention Values for Soils Remediation: DBO/1999226863**. Netherlands Government Gazette, v.39, pp.1-11, 2000.

WENGRAT, S.; BICUDO, D.C. Spatial evaluation of water quality in an urban reservoir (Billings Complex, southeastern Brazil). **Acta Limnologica Brasiliensia**, vol. 23, no. 2, pp. 200-216, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S2179-975X2011000200010>.

WHATELY, M. **Seminário Billings 2002: avaliação e identificação de áreas e ações prioritárias para a conservação, recuperação e uso sustentável da Bacia Hidrográfica da Billings**. São Paulo: Instituto Socioambiental, 2003.

WORD, J.Q.; ALBRECHT, B.B.; ANGERA, M.L. Predictive ability of sediment quality guidelines. In: WENNING, R.; BATLEY, G.; INGERSOLL, C.; MOORE, D. (Eds.) **Use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments**. SETAC Press: Pensacola, 2002. p.121–161

YANG, G-P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution**, n. 108, p. 163-171, 2000.

YANG, Z.; WANG, Y.; SHEN, Z.; NIU, J.; TANG, Z. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the main stream, tributaries, and lakes of the Yangtze river catchment of Wuhan, China. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p.1186-1194, 2009.

ZAHRA, A.; HASHMI, M.Z.; MALIK, R.N.; AHMED, Z. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah – Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. **Science of the Total Environment**, v.470-471, p.925-933, 2014.