RECURSO ÁGUA

Tecnologias e pesquisas para o uso e a conservação de ecossistemas aquáticos

Daniel C. V. R. Silva
Lucas G. Queiroz
Luiz E. T. Gomes
Rodrigo J. Marassi
Marcelo L. M. Pompêo

editora cubo
soluções para o universo acadêmico

RECURSO ÁGUA

TECNOLOGIAS E PESQUISAS PARA O USO E A CONSERVAÇÃO DE ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS

Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva
Lucas Gonçalves Queiroz
Luiz Eduardo Thans Gomes
Rodrigo José Marassi
Marcelo Luiz Martins Pompêo
Organizadores

Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva
Lucas Gonçalves Queiroz
Luiz Eduardo Thans Gomes
Rodrigo José Marassi
Marcelo Luiz Martins Pompêo
Douglas Alvarez Alamino
Leila dos Santos Machado
Luciano Fogaça de Assis Montag
Maria Anete Leite Rubim
Monica Lopes-Ferreira
Morelia Camacho-Cervantes
Pablo Gesundheit
Victoria Vera-Vera
Maria Soria Extremera
Cassiana Carolina Montagner
Teresa Cristina Brazil de Paiva
Sheila Cardoso-Silva
Amrita Kaur Khalsa Colognesi Lopes
Gilmar Clemente Silva
Fernanda Aparecida Sampaio da Silva
Breno J. F. Drumond
Autores

Lenice Divina Ramos
Wesley Pereira Gomes de Assis
Fotógrafos

Recurso Água:
Tecnologias e pesquisas para o uso e a conservação de ecossistemas aquáticos

1ª edição

editora cubo
soluções para o universo acadêmico

São Carlos, 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Recurso água [livro eletrônico] : tecnologias e pesquisas para o uso e a conservação de ecossitemas aquáticos / Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva ... [et al.]. -- 1. ed. -- São Carlos, SP : Editora Cubo, 2021.
22mb ; E-book

Outros autores : Lucas Gonçalves Queiroz, Luiz Eduardo Thans Gomes, Rodrigo José Marassi, Marcelo Luiz Martins Pompêo.
ISBN 978-65-86819-07-6

1. Água - Abastecimento 2. Ecossistemas 3. Hidrografia 4. Pesquisas 5. Tecnologia I.Queiroz, Lucas Gonçalves. II. Gomes, Luiz Eduardo Thans. III. Marassi, Rodrigo José. IV. Pompêo, Marcelo Luiz Martins.

21-54816 CDD-577.6

Índices para catálogo sistemático:

1. Água : Aspectos ambientais : Ecologia : Ciências da vida 577.6

Aline Graziele Benitez - Bibliotecária - CRB-1/3129

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6

Dedico aos meus pais, Ângela e Iberê, pelo amor incondicional, e pelo constante incentivo e estimulo para que eu alcançasse os meus sonhos.
À minha esposa Verónica, pelos quase 6 anos de companheirismo e reciprocidade.
Aos meus dois príncipes, Gael e Esteban, estrelas de minha vida.

Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva

Dedico este livro a Ciência, que como agente transformador da sociedade traz luz ao mundo obscuro em que vivemos, aos pesquisadores brasileiros, que seguem em frente mesmo diante de tantas adversidades, e a esperança de um futuro onde o conhecimento científico seja um bem comum.

Lucas Gonçalves Queiroz

A todos que participaram deste trabalho e aqueles que lerão este livro e terão sua curiosidade despertada.

Luiz Eduardo Thans Gomes

Dedico esta obra a todos os amantes da Natureza e todos que respeitam as leis da natureza como um bem essencial para sobrevivência dos seres vivos.

Rodrigo José Marassi

Agradeço à Viviane e ao Lucas, grandes parceiros da minha vida, que pela simples presença já dão os estímulos necessários para seguir em frente

Marcelo Luiz Martins Pompêo

A ignorância gera mais frequentemente confiança do que o conhecimento: são os que sabem pouco, e não aqueles que sabem muito, que afirmam de uma forma tão categórica que este ou aquele problema nunca será resolvido pela ciência.

Charles Darwin

OS AUTORES

Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva

Professor Adjunto A da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA). Possui Mestrado e Doutorado em Ecologia de Ecossistemas terrestres e aquáticos pelo IB-USP. Possui experiência em limnologia e ecotoxicologia, atuando também na área de análise de risco ambiental e saneamento ambiental.

Lucas Gonçalves Queiroz

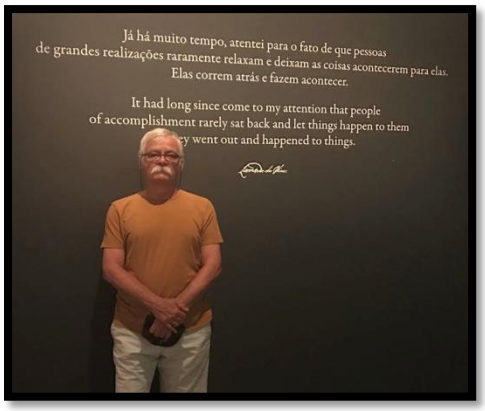
Graduado em Ciências Biológicas (licenciatura e bacharelado) pela Universidade Federal de Uberlândia. Mestre e Doutor em Ciências pela Universidade de São Paulo. Atua nas seguintes áreas: Ecotoxicologia, limnologia e ecologia aplicada.

Luiz Eduardo Thans Gomes

Possui mestrado em Biotecnologia (IQ/UNESP) e Doutorado em Ciências (EEL/USP). Experiência em desenvolvimento e validação analítica nas áreas química e farmacêutica. Interesses em Química Ambiental, Análise Instrumental e Estatística.

Rodrigo José Marassi

Engenheiro de agronegócios, Mestre em Tecnologia ambiental (UFF) e Doutor em Biotecnologia Industrial (EEL-USP). Áreas de interesse: Caracterização e Tratamento de Efluentes, Recuperação de Recursos, Bioenergia, Bioprocessos aplicado nos Agronegócios / Agroindústria e Tecnologia eletroquímica microbiana.



Marcelo Luiz Martins Pompêo

Professor Doutor da Universidade de São Paulo (USP), lotado no Departamento de Ecologia, do Instituto de Biociências. Possui Mestrado e Doutorado pela USP. Possui interesse em Ecologia Aquática, limnologia, Ecotoxicologia, sedimento, macrófitas aquáticas e Sensoriamento Remoto.

OS AUTORES CONVIDADOS (1ºs AUTORES)

Douglas Alvarez Alamino

Biólogo, Mestre e atualmente Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Agronomia pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Possui interesse em temas como Fisiologia, Bioquímica e Morfo-anatomia de Plantas Aquáticas; Limnologia; Ecotoxicologia; Análise de Risco e Impacto Ambiental em Áreas Degradadas.

Leila dos Santos Machado

Mestra em Ciências Ambientais pela Universidade Estadual Paulista, Instituto de Ciência e Tecnologia – ICT UNESP Sorocaba, onde cursa atualmente, Doutorado em Ciências Ambientais. Possui interesse na área de Limnologia, trabalhando com Ecologia de Fitoplâncton e a problemática das Cianobactérias e Cianotoxinas em reservatórios de abastecimento público.

Luciano Fogaça de Assis Montag

Professor Associado III da Universidade Federal do Pará (UFPA). Possui Mestrado e Doutorado em Zoologia pelo Programa de Pós-graduação em Zoologia do ICB - UFPA. Pós-doutorado pela Texas A&M University (Texas – EUA). Possui interesse em temas como Ecologia de comunidades, Limnologia, Ecologia de riachos e Biologia e ecologia de peixes.

Maria Anete Leite Rubim

Professora Titular da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Possui Mestrado em Biologia de Água Doce e Pesca Interior pelo INPA, Doutorado em Ciências Biológicas pela UNESP e Pós-Doutorado pela Universidade de Sevilla, Espanha. Tem experiência na área de Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca, com ênfase em Limnologia.

Monica Lopes-Ferreira

Pesquisadora Instituto Butantan, Possui Doutorado em Imunologia (ICB-USP). Possui interesse em temas como regulação da resposta imune, toxicologia ambiental e propriedades farmacêuticas de moléculas candidatas. Compartilha com a sociedade o conhecimento cientifico através de vários projetos, muitos dos quais são realizados em escolas publicas e particulares.

Morelia Camacho-Cervantes

Investigadora Asociada en el Instituto en Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Doctora en Ciencias por la University of St Andrews. Sus líneas de investigación son la ecología de especies invasoras y el comportamiento animal.

.

Pablo Gesundheit

Profesor de Asignatura de la Facultad de Ciencias de la UNAM (México). Posee el título de Maestro en Ciencias por el Instituto de Ecología de la UNAM. Tiene intereses por temas de ecología y biogeografía acuáticas, así como por la conservación de sistemas de agua dulce y calidad del agua.

Victoria Vera-Vera

Profesional de Estudios y Diseños de la EP-Aguas de Manta (EPAM). Integrante del Grupo de Investigação “ECUACTOX” (ULEAM). Maestría en análisis, conservación y restauración de los componentes físicos y bióticos de los hábitats (UJA-SPAIN). Interés en temas como Ecotoxicología, Análisis de Riesgos Ambientales, Saneamiento Ambiental, Proyectos, Ecología Acuática.

Maria Soria Extremera

Estudante de doutorado em ecologia, ciência ambiental e fisiologia vegetal na Universidade de Barcelona (UB). Meu doutorado trata da gestão e conservação de rios temporários. Possui interesse em ecologia aquática geral, incluindo questões sociais relacionadas aos processos participativos e à ciência cidadã.

Cassiana Carolina Montagner

Professora e pesquisadora do Departamento de Química Analítica do IQ-UNICAMP. Mestrado em Química Analítica (IQ-UNICAMP - 2007), Doutorado em Ciências (IQ-UNICAMP - 2011). Pós Doutorado em Ecotoxicologia Aquática pela Faculdade de Tecnologia (FT-UNICAMP) (2012-2014) e em Tecnologias para Reuso de Água e formação de DBPs pela University of South Carolina (USC), USA (2017).

Teresa Cristina Brazil de Paiva

Professora Titular da Universidade de São Paulo (USP). Possui Doutorado em Ciências pelo Instituto de Química-UNICAMP. Tem experiência na área de Ciência Ambiental, atuando nos seguintes temas: Ecotoxicologia Aquática; Caracterização e Tratamento de Efluentes Industriais e Monitoramento de Águas Superficiais; Limnologia.

Sheila Cardoso-Silva

Professora Visitante da Universidade Federal do Acre (MECO-UFAC), pós-doutoranda no Instituto Oceanográfico IO-USP. Possui pós-doutorado em Ciências Ambientais pela UNESP-ICT-Sorocaba e Mestrado e Doutorado em Ecologia de Ecossistemas Terrestres e Aquáticos pelo IB-USP. Tem experiência na área de Ecologia, com ênfase em Limnologia.

Amrita Kaur Khalsa Colognesi Lopes

Engenheira Ambiental (EEL-USP), com pesquisas em desenvolvimento e avaliação de revestimentos alternativos para células fotovoltaicas, e de revestimentos eletrozincados de baixo impacto ambiental. Possui interesse em temas relacionados à legislação e gestão ambiental e recursos hídricos.

Gilmar Clemente Silva

Professor Associado da Universidade Federal Fluminense (UFF). Possui Mestrado e Doutorado em Química pelo IQ-UNESP Araraquara. Tem interesse em temas relacionados às Tecnologias Eletroquímicas Microbianas, Eletro-biorefinaria, Microscopia de Força Atômica Aplicada ao Estudo de Biofilmes Eletroativos.

Fernanda Aparecida Sampaio da Silva

Pós-doutoranda em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal Fluminense. Possui mestrado e doutorado em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal Fluminense (UFF), pós-doutorado em Biotecnologia Industrial pela Universidade de UFF. Atua nas áreas de nanotecnologia e sustentabilidade.

Breno J. F. Drumond

Engenheiro de Desenvolvido, Projeto e Obras na Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Possui Mestrado de Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal Fluminense (UFF) e Graduado em Engenharia Ambiental pela UniFOA. Trabalha com projetos de tratamento de efluentes industriais sendo especializado em ETE’s do setor Siderúrgico.

OS FOTÓGRAFOS (CAPA E SESSÕES)

Nós, organizadores do livro, gostaríamos de agradecer à Sra. Lenice Divina Ramos e ao Sr. Wesley Pereira Gomes de Assis, pelas maravilhosas fotos cedidas por ambos os cidadãos do município de São Félix do Xingu-PA. As quatro imagens (capa principal e capas das sessões) são oriundas de rios pertencentes à Região Hidrográfica do Xingu.

SUMÁRIO

PREFÁCIO

Cristiano Venícius de Matos Araújo.....01

INTRODUÇÃO GERAL

A importância do estudo da Água

Autores e Organizadores.....03

SESSÃO 1 – RISCOS AMBIENTAIS E ECOLOGIA AQUÁTICA

Capítulo I

Inseticidas neonicotinóides: uma ameaça aos corpos hídricos brasileiros

Lucas Gonçalves Queiroz e Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva.....11

Capítulo II

Mesocosmos como modelo experimental na avaliação da ecotoxicidade aquática

Lucas Gonçalves Queiroz e Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva.....35

Capítulo III

Riscos Ambientais e para saúde humana da liberação de compostos estrogênicos residuais em ambientes aquáticos

Douglas Alvarez Alamino e Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva.....60

Capítulo IV

Comunidade fitoplanctônica e seus limitantes ambientais no reservatório de Guarapiranga, São Paulo

Leila dos Santos Machado et al.....110

Capítulo V

Monocultura de palma de dendê na Amazônia e a biodiversidade de riachos

Luciano Fogaça de Assis Montag et al.....131

Capítulo VI

Distribuição de macrófitas aquáticas em águas brancas e pretas na bacia do rio Solimões/Amazonas

Maria Anete Leite Rubim e Jesús Manuel Castilho.....162

Capítulo VII

O modelo Zebrafish e sua contribuição ao meio ambiente

Monica Lopes-Ferreira et al.....188

Capítulo VIII

Comportamiento animal como indicador de la calidad de cuerpos de agua dulce

Morelia Camacho-Cervantes e Constantino Macías Garcia……...220

Capítulo IX

Evaluando la calidad del água

Pablo Gesundheit e Constantino Macías Garcia……..235

Capítulo X

Métodos de exposicion no forzada en sistemas multi-compartimentados para incluir la selección de hábitat como respuesta a la contaminación

Victoria Vera-Vera et al.....294

Capítulo XI

Metodologias para el estudio y evaluacion del estado de los ríos temporales

Maria Soria et al…….....329

SESSÃO 2 – QUÍMICA AMBIENTAL

Capítulo XII

Aspectos analíticos para a determinação de contaminantes ambientais no contexto da ecotoxicologia

Cassiana Carolina Montagner et al.....381

Capítulo XIII

Desenvolvimento e validação de método analítico para detecção e quantificação de bentazona em água superficial

Teresa Cristina Brazil de Paiva et al.....415

Capítulo XIV

Qualidade das águas de três reservatórios para abastecimento público na região metropolitana de São Paulo (RMSP)

Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva et al……...465

Capítulo XV

Bacia Amazônica no Pará: Principais impactos e perspectivas

Daniel Clemente Vieira Rêgo da Silva et al……...499

SESSÃO 3 – TECNOLOGIA DE TRATAMENTO E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Capítulo XVI

Aplicações da diretiva quadro da água da união europeia na avaliação do estado químico do reservatório Paiva Castro (Mairiporã, SP): uma experiência brasileira

Sheila Cardoso-Silva et al.....560

Capítulo XVII

A legislação brasileira, a ferramenta de enquadramento dos corpos hídricos e sua efetividade da garantia da qualidade das águas no Brasil

Amrita K.K.C. Lopes et al.....606

Capítulo XVIII

Geração de bioeletricidade em corpos hídricos

Gilmar Clemente Silva et al.....662

Capítulo XIX

A nanotecnologia como método alternativo para remediação de águas contaminadas

Fernanda Aparecida Sampaio da Silva.....690

Capítulo XX

Biodigestores e leito cultivado para tratamento e geração de biogás de efluentes domésticos e resíduos orgânicos

Breno J. F. Drumond et al……715

PREFÁCIO

O primeiro sentimento que tive ao receber o convite dos editores de "*Recurso Água: Tecnologias e pesquisas para o uso e a conservação de ecossistemas aquáticos*" para escrever o prefácio do livro foi de uma enorme surpresa, seguida de uma sensação de honra pela magnitude da tarefa, pela importância da temática e pelo respeito aos editores e autores. À medida que fui avaliando o conteúdo do livro, com suas seções e capítulos, uma sensação de alegria e satisfação ia crescendo, devido à pertinência do livro e de como ele foi estruturado.

Em alguns casos, os estudos ambientais carecem de uma interdisciplinaridade que facilite a compreensão e que deixe claro que o funcionamento dos ecossistemas como um todo é muito mais complexo que a visão dos seus componentes isoladamente. Em temas relacionados com a conservação ambiental, as abordagens multidisciplinares são cruciais para o processo de construção do conhecimento e, portanto, devem ser sempre bem recebidas e encorajadas.

Minha grata surpresa ao ler o presente livro é que consegue abarcar os riscos aos quais os ecossistemas aquáticos estão sujeitos sob diferentes perspectivas. Os leitores encontrarão enfoques a diferentes escalas biológicas, desde microrganismos a vertebrados, inclusive com a integração da espécie humana como parte importante dos sistemas, não apenas nas transformações que causamos, mas também nos efeitos que podemos sofrer. Podemos ver também abordagens puramente laboratoriais, passando por mesocosmos e estudos em campo. Os capítulos relacionados com estudos *in situ* mostram claramente como a ecotoxicologia pode unir-se à ecologia para uma melhor compreensão da dinâmica dos ecossistemas e de como estes são afetados pela contaminação. O livro mostra de maneira bastante acertada a diversidade que pode haver nos enfoques dos estudos ambientais, trazendo desde temas puramente experimentais, metodológicos ou estudos com uma avaliação temporal sobre a evolução dos ecossistemas, dando assim ferramentas aos leitores das diferentes abordagens possíveis de serem usadas. Também

merece ressaltar a importância que alguns capítulos dão à Química Ambiental e sua parte analítica nos estudos, que é fundamental para a identificação dos elementos químicos.

Mostrando que os estudos ambientais não têm somente a faceta de avaliação de impacto, o presente livro traz uma importante seção tecnológica voltada ao tratamento de águas e desenvolvimento de ferramentas que ajudam a tornar as atividades industriais mais sustentáveis, reduzindo seu impacto nos ecossistemas. Finalmente, o livro oferece também uma visão sobre como o conhecimento científico pode contribuir na gestão dos ecossistemas, alertando sobre a necessidade de rever os limites de contaminação considerados aceitáveis e incluir novos parâmetros e abordagens para garantir a qualidade ambiental e a conservação da biodiversidade.

Essa diversidade de temas integrados de maneira tão acertada faz com que "*Recurso Água: Tecnologias e pesquisas para o uso e a conservação de ecossistemas aquáticos*" seja um livro recomendado para profissionais e estudantes de diferentes áreas relacionadas com o meio ambiente. Outro importante marco dessa integração vê-se também na linguagem usada, com capítulos em português e espanhol, oferecendo uma oportunidade para que muitos potenciais leitores não familiarizados com o idioma inglês, amplamente usado na literatura científica, possam beneficiar-se desta mais que recomendada e necessária obra.

Cristiano V.M. Araújo

Puerto Real (Espanha), 29 de Novembro de 2020.

INTRODUÇÃO GERAL

O termo Limnologia é oriundo da palavra grega LIMNE, que significa Lagos, sendo uma disciplina que contempla corpos hídricos continentais, tais como: Rios, Riachos, Lagos, Reservatórios, Açudes, Represas, etc. Em um contexto mais atual, a Limnologia abrange estudos com enfoque nas condições físicas, químicas e biológicas dos corpos hídricos, analisando a relação entre estes no tempo e no espaço. Por ser uma disciplina mais ampla, esta possui uma relação interdisciplinar com outras, tais como Botânica, Zoologia, Geologia, Química, Ecologia e Meteorologia. São vários os aspectos discutidos dentro da Limnologia, e de forma geral, tenta-se entender padrões de qualidade da água, sedimento e a distribuição dos organismos dentro dos corpos hídricos, tentando-se correlacionar o meio abiótico com os organismos dispostos no ambiente. Dessa forma, apresenta um ilimitado campo de atuação nas pesquisas básicas, como estruturação e função dos ecossistemas aquáticos, e aplicada, como no controle da qualidade das águas e seus usos. No Brasil, a Limnologia se desenvolveu mais profundamente na década de 70, tendo se consolidado muito nos últimos anos. Atualmente, são vários os grupos de pesquisa e programas de pós-graduação distribuídos pelo país.

Definição de água e suas principais características

A água é formada por dois elementos químicos, Hidrogênio (H) e Oxigênio (O), cuja molécula é definida como H_2O. As características específicas da água fazem desta molécula o composto mais importante para a existência da vida na terra. Sua bipolaridade (carga + e -) a fazem ser considerada como um solvente universal. Dentre os principais parâmetros avaliados pelos cientistas que trabalham com água, estão: Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade, Oxigênio Dissolvido (OD), Turbidez, Sólidos (Suspensos e Dissolvidos), Temperatura, Dureza (em $mg.L^{-1}$ de $CaCO_3$), Viscosidade, Densidade e Salinidade. Todos esses influenciam diretamente na abundância e diversidade de organismos aquáticos. São fatores limitantes à vida, e a alteração do valor ideal para os organismos pode desencadear um desequilíbrio ambiental. Como exemplo, podemos citar o OD,

que em concentrações baixas (< 4 $mg.L^{-1}$), pode causar grande mortalidade. Contextualizando, temos casos como o da Baía de Guanabara no Rio de Janeiro, ou o próprio Rio Tietê em São Paulo, quando vez ou outra, grandes cardumes de peixes são encontrados mortos, flutuando sobre a superfície da água. Enfim, nos capítulos que fazem parte desta obra, tais elementos serão abordados de forma mais completa e contextualizada, a fim de que o leitor compreenda mais profundamente a relação e influência da água sobre os organismos aquáticos.

Importância Ambiental, Social e Econômica da Água

A água, elemento químico imprescindível para a vida, é abundante na América do Sul, se destacando o Brasil, Colômbia e Peru. Mas, ainda assim, não significa que seja acessível a todos e potável. Em regiões com maior estresse hídrico, guerras são travadas em reinvindicação ao acesso e uso da água, ou até mesmo à posse e controle dos recursos hídricos. Dentre os casos mais conhecidos, estão os da Bacia do Nilo (África), Bacia do Tigre e Eufrates (Oriente Médio), Planalto do Tibete (China) e Colinas de Golã (Oriente Médio) (Disponível em: www.guiaestudanteabril.com.br). Um país que tenha o acesso e o controle de rios e lagos, seguramente estará em maior vantagem econômica do que outros, pois a água possibilita o desenvolvimento de forma mais concreta de uma região. A importância ambiental da água se dá pela necessidade da mesma como fator limitante aos seres vivos (base do metabolismo), ou seja, tendo uma ampla relação com a biodiversidade local. A água também se relaciona com as condições climáticas, sendo o seu ciclo (evaporação, condensação e evaporação) o responsável pela manutenção da vida na terra. Na questão social, temos regiões mais desenvolvidas onde há recursos hídricos disponíveis em maiores quantidades, de forma a atender diversas demandas. Considerando exclusão social como privação do acesso a determinados bens essenciais à manutenção da vida, a água é um dos principais representantes dessa necessidade. Em função disto, é necessária uma análise entre a água, pobreza e exclusão social. Segundo Bosh (2001), há um vinculo entra a água, pobreza e saneamento, em que as dimensões afetadas são: Saúde, Educação, Gênero e inclusão Social e Renda e

Consumo. Por último, e não menos importante, temos os aspectos econômicos da importância da água, onde a presença de corpos hídricos pode atender a demandas na produção de energia elétrica, abastecimento de água (cobrança pelo uso), usos industriais (processos e produtos), usos agrícolas (pecuária e agricultura), navegação, pesca, etc. Todos estes podendo trazer lucros e benefícios para a sociedade. Portanto, cabe aqui ressaltar, que a água, elemento que deve ser tratado de forma sustentável, se bem preservada e utilizada de forma ambientalmente correta, pode vir a direcionar a sociedade para um desenvolvimento social, político e econômico sustentável e viável à longo prazo.

Definição de bacia hidrográfica

Quando queremos estudar um reservatório, por exemplo, é conveniente que tomemos como objeto de estudo a porção física que forma sua bacia hidrográfica. Ao chover, a água escorre pelas montanhas, muitas vezes atingindo ou formando um rio, que leva essa água até o mar. Toda essa região que coleta e transporta essa água é chamada de bacia hidrográfica, que para os rios formados montanha acima tem uma pequena área e, na medida que essa água continua a descer e se encontrar com outros rios, a área da bacia hidrográfica fica cada vez maior. Essa abordagem com base na bacia é necessária, visto ser premente conhecer o entorno do reservatório. Na prática, esse conhecimento do entorno permitirá explicar eventuais alterações de qualidade da água ou do sedimento observados no reservatório, e também auxiliará na proposição de programas de monitoramento e manejo. Esperam-se diferenças na qualidade da água e do sedimento na respectiva porção do reservatório, caso esta água que entra nessa porção, previamente escorreu por uma área bem protegida ou caso tenha passado por um ambiente muito antropizado, como uma cidade ou uma área agrícola, por exemplo. Estas diferenças observadas na qualidade da água que entra pelos inúmeros rios formadores dos reservatórios terão dependência dos usos e ocupações nas suas respectivas bacias hidrográficas, e poderá ser um forte fator explicativo da observada heterogeneidade espacial da qualidade da água ou do sedimento verificadas no reservatório.

Impactos gerais sobre os corpos hídricos

Relativo à realidade brasileira, podemos observar inúmeros impactos sobre a qualidade das águas e dos sedimentos de reservatórios. Temos o próprio manejo para o controle do crescimento fitoplanctônico, como potencialmente prejudicial à qualidade do sedimento, como observado por Leal et al. (2018). Há também claros indícios relacionados aos contaminantes emergentes (Montaner et al., 2019, López-Doval, et al., 2017). No entanto, a entrada de nutrientes decorrente da falta de coleta e tratamento de esgotos pode ser considerada o principal problema nacional. Para se ter ideia do problema, de acordo com o Atlas Esgotos (http://atlasesgotos.ana.gov.br/), para cerca de 45% da população brasileira não há tratamento dos esgotos, sendo lançados in natura no corpo de água mais próximo. A situação fica mais comprometedora ainda, visto que muitas das estações de tratamento dos esgotos em operação trabalham fora dos seus parâmetros de dimensionamento, o que permite ampliar a carga de nutrientes lançados nos mananciais.

Por impacto ambiental, considera-se toda e qualquer alteração física, química e biológica no ecossistema natural e, potencialmente, causado pela ação antrópica. A atividade humana pode acarretar em impactos ambientais adversos diretos e indiretos ao ecossistema aquático e, ainda, levar ao desequilíbrio ecológico, onde um ou vários elementos deste ecossistema deixam de realizar o seu papel fundamental na manutenção e no desenvolvimento. O lançamento de resíduos ou efluentes em corpos hídricos é uma prática muito comum nos dias atuais com despejos domésticos, municipais ou industriais, a qual foi herdada pelo acelerado crescimento populacional e pelo processo de revolução industrial para suprir suas necessidades. Entende-se, hoje, que os resíduos e efluentes ou qualquer matéria oriunda da ação antrópica devem ser adequados e tratados antes de sua disposição final para mitigar impactos negativos no ecossistema, e mesmo que estes estejam dentro dos padrões de lançamentos estabelecidos por lei é notório que possam causar impactos. A ciência nos permite citar como exemplos de impactos gerais negativos em corpos hídricos: a alteração das características de qualidade da água, depleção de oxigênio dissolvido

associada com a carga orgânica, processo de eutrofização associada com a carga de nutrientes despejada e toxicidade, todos esses fatores levando ao desiquilíbrio ecológico. Indiretamente, a ação antrópica também pode afetar o ambiente aquático negativamente por meio do uso e ocupação do solo, como a utilização inadequada de fertilizantes e defensores químicos na agricultura que podem infiltrar até o lençol freático ou escoar até o leito de um rio, e a supressão da vegetação que conduzirá ao desiquilíbrio no ciclo hidrológico e aumento excessivo de transporte de massa para os corpos hídricos adjacentes. Por esta razão, as estratégias de conservação dos recursos hídricos e de combate a poluição devem ser sistematicamente integradas entre todos os elos e setores da sociedade moderna com a formação de recursos humanos, com a informação por investigação cientifica fomentando projetos de leis e uma fiscalização bem-sucedida para assim garantir a manutenção dos recursos ambientais e do equilíbrio ecológico para gerações futuras.

Importância do estudo da água em um contexto interdisciplinar

Não é exagero afirmar que a água, como uma substância indispensável para a ocorrência de qualquer vida no planeta, necessita da mão obra mais qualificada possível e disponível que contemple esta importância, e que sejam envolvidos especialistas de praticamente todos os campos do conhecimento. Em um pequeno recorte, podemos destacar a necessidade de engenheiros para a otimização das estações de tratamento, químicos na avaliação de sua qualidade, biólogos e sanitaristas, responsáveis pelo dimensionamento que agentes poluentes podem causar em qualquer população de seres vivos (obviamente humanos incluídos) e sociólogos na condução de estudos que apontem os efeitos que o não acesso a uma fonte de água tratada podem causar a uma comunidade. Como foi dito no início do parágrafo, todos necessitamos de água. A recíproca também é verdadeira.

O trabalho com a água e a formação de recursos humanos em distintas áreas de saber

Em uma sociedade onde a exploração de recursos naturais ocorre de forma tão intensa, é esperado que os impactos destas atividades antrópicas reflitam não só no meio ambiente, como também no âmbito social. Os recursos hídricos e seus serviços ecossistêmicos constituem um tema bastante amplo que permite uma série de abordagens diferentes. Entretanto, para que se possa compreender como a sociedade verdadeiramente impacta estes recursos ambientais, é necessário ter uma visão integrada sobre o mundo que nos cerca. À medida que a pesquisa ambiental avança, novas descobertas suscitam preocupações a respeito da susceptibilidade dos ambientes aquáticos aos impactos ambientais. Assim, é necessário um esforço cada vez maior dos mecanismos de articulação entre setores envolvidos na formação de recursos humanos destinados à preservação dos ecossistemas aquáticos. Uma maior atuação de profissionais capacitados sobre a problemática ambiental permite tanto o desenvolvimento tecnológico como o cumprimento da legislação protetora de corpos hídricos. Em especial, se considerarmos o aspecto interdisciplinar que permeia os recursos hídricos, diferentes profissionais podem estar envolvidos ativamente em estudos que buscam compreender os impactos sobre os corpos hídricos, formas de uso, além de propor medidas sustentáveis ao uso futuro destes recursos. Desta forma, aderir a um programa destinado à formação e capacitação de profissionais e atração de atores sociais envolvidos na preservação de ecossistemas aquáticos é de grande importância na disponibilidade de recursos hídricos e garantia de seus serviços ecossistêmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bosch, C., Hommann, K., Sadoff, C., Travers, Lee., 2001. Agua, saneamiento y la pobreza. Draft for Commnets. World Bank. Disponível em: http://cidbimena.desastres.hn/filemgmt/files/Aguaypobreza.pdf. Acesso em 11/12/2020.

Leal, P.R., Moschini-Carlos, V., López-Doval, J.C., Cintra, J.P., Yamamoto, J.K., Bitencourt, M.D., Santos, R.F., Abreu, G.C., Pompêo, M.L.M., 2018. Impact of copper sulfate application at an urban Brazilian reservoir: A

geostatistical and ecotoxicological approach. Science of the Total Environment, v. 618, p. 621-634, 2018

López-Doval, J., Montagner, C.C., De Alburquerque, A.F., Moschini-Carlos, V., Umbuzeiro, G., Pompêo, M.L.M., 2017. Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. Science of the Total Environment, v. 575, p. 1307-1324, 2017.

Montagner, C.C., Sodré, F.F., Acayaba, R.D., Vidal, C., Campestrini, L., Locatelli, M.A., Pescara, I.C., Albuquerque, A.F., Umbuzeiro, G.A., Jardim, W.F., 2019. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. Journal of the Brazilian Chemical Society, 30(3), 614-632. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180232

SEÇÃO 1

RISCOS AMBIENTAIS E ECOLOGIA AQUÁTICA

CAPÍTULO I

Inseticidas Neonicotinóides: uma ameaça aos corpos hídricos brasileiros

*Lucas Gonçalves Queiroz[1], Daniel C. V. R. Silva[2]

[1]Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo
[2]Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Instituto de Estudos do Xingu, São Félix do Xingu, Pará

*lucasgoncalvesqueiroz@gmail.com

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-01

RESUMO

O principal modelo agrícola adotado no Brasil é baseado no uso de uma grande quantidade de agrotóxicos com o intuito de eliminar pragas e aumentar a produção de alimentos. Os neonicotinóides constituem o grupo de inseticidas mais vendido no Brasil e o intenso uso destes compostos tem resultado na contaminação de ambientes adjacentes às áreas agrícolas, causando prejuízos a grupos de organismos não-alvo presentes nestes ecossistemas. Nos últimos anos, os inseticidas neonicotinóides imidacloprido e acetamiprido têm sido detectados em ecossistemas aquáticos brasileiros e seus efeitos sobre organismos aquáticos têm sido avaliados a fim de elucidar os impactos causados pela contaminação de corpos hídricos. Os neonicotinóides são capazes de causar alterações comportamentais, reprodutivas, fisiológicas, citogenéticas, podendo ainda levar à morte determinadas populações de organismos aquáticos. Embora existam muitas evidências da presença de neonicotinóides em corpos hídricos brasileiros e de seus malefícios a comunidade aquática, a legislação brasileira ainda não estabelece limites para estes compostos, o que dificulta o controle e monitoramento destes compostos.

Palavras-chave: Agrotóxicos; Imidacloprido; Acetamiprido; Poluição hídrica; Ecotoxicologia aquática

O USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL

Os agrotóxicos, também denominados pesticidas, defensivos agrícolas, praguicidas ou biocidas, são compostos químicos utilizados pela agricultura para eliminar, repelir ou controlar organismos que possam trazer prejuízos para a produção de alimentos (Gomez et al. 2020).

Do ponto de vista econômico, o uso de pesticidas baseia-se no aumento da produção do cultivo, melhoria na qualidade da produção e a redução do custo em mão-de-obra e energia. A nível mundial estima-se que a agricultura utilize anualmente cerca de 2,5 milhões de toneladas de ingrediente ativo de agrotóxicos, o que faz com que estes produtos sejam considerados componentes fundamentais para o aumento da produção agrícola (Fenner et al. 2013; Chen et al. 2018).

A Revolução Verde e o desenvolvimento tecnológico associado a ela resultou em um aumento considerável na produtividade agrícola de muitos países, incluindo o Brasil, cujo principal modelo agrícola adotado na década de 1970 deu prioridade ao uso intensivo de equipamentos agrícolas, fertilizantes e agrotóxicos, o que resultou em um aumento no desempenho econômico do setor (Soares and Porto 2009; Mueller and Mueller 2016).

Na última década, o mercado brasileiro de agrotóxicos expandiu rapidamente (190%) num ritmo de crescimento maior que o dobro do apresentado pelo mercado global (93%), o que coloca o Brasil em primeiro lugar no ranking mundial, desde 2008 (Rigotto et al. 2014; Albuquerque et al. 2016).

De acordo com o Boletim de Vendas de Agrotóxicos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2019), no ano de 2018 foram vendidas no Brasil aproximadamente 550 mil toneladas de ingrediente ativo de agrotóxicos, o que corresponde a um aumento de aproximadamente 338% em relação ao ano 2000, quando foi iniciado este levantamento (Fig. 1). Os dados de vendas referentes aos anos de 2007 e 2008 não foram sistematizados pelo IBAMA.

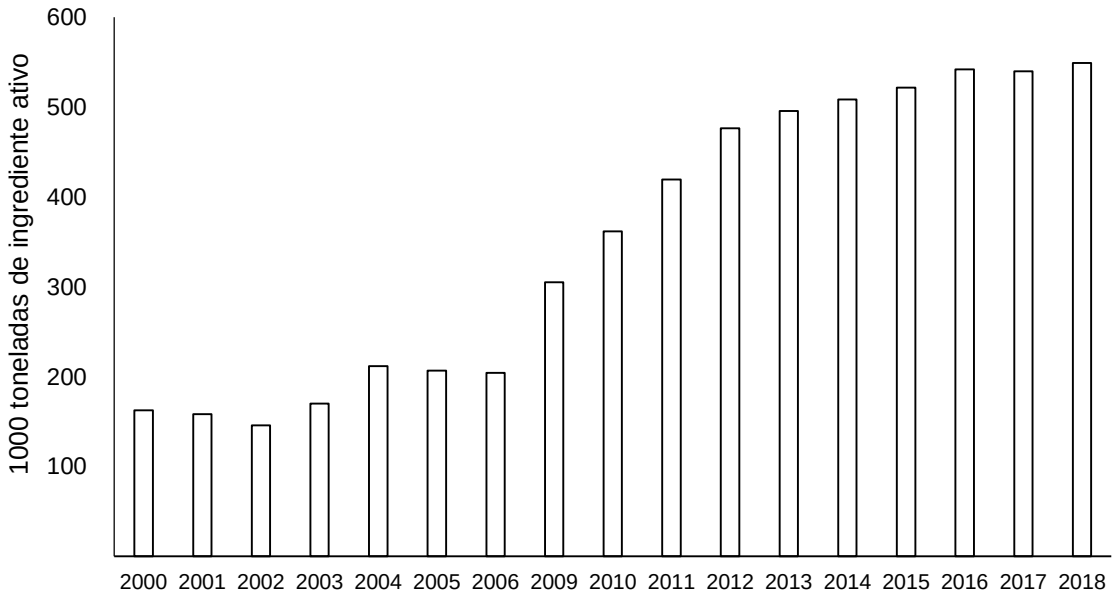


Fig. 1. Consumo de ingredientes ativos de agrotóxicos no Brasil entre os anos de 2000 e 2018. Fonte: IBAMA, 2019.

Dentre as principais classes de agrotóxicos mais vendidas no ano de 2018, os herbicidas, fungicidas e inseticidas, representaram respectivamente 61,69, 13,35 e 10,43% do mercado brasileiro.

De acordo com o Relatório Consolidado de Ingredientes Ativos do Ministério da Agricultura (2017), existem inseticidas de diferentes grupos químicos registrados, como: organofosforados, metilcarbamatos, piretróides, benzoilureia e neonicotinóides. Este último grupo tem se destacado no mercado global devido as suas propriedades, que o torna uma ótima opção comercial para a eliminação de insetos causadores de prejuízos em uma grande variedade de lavouras.

INSETICIDAS NEONICOTINÓIDES

Na década de 90, o mercado global de inseticidas era dominado pelos compostos organofosforados, carbamatos e piretróides. Contudo, a resistência das pragas, a preocupação com a exposição cumulativa de trabalhadores e as evidências de que o desenvolvimento neural prejudicado em crianças poderia estar associado a estas substâncias, levaram ao desenvolvimento de uma nova classe de pesticidas: os neonicotinóides (Eskenazi et al. 1999).

Os neonicotinóides constituem um grupo de inseticidas desenvolvidos a partir da molécula de (S)-(-)-nicotina isolada como um alcaloide de espécies do gênero *Nicotiana* sp. (Fig. 2). Esta molécula era utilizada como inseticida e aplicada sobre as culturas como extrato aquoso das folhas de tabaco. Entretanto, devido à elevada toxicidade em mamíferos e limitada eficiência como inseticida, a (S)-(-)-nicotina deixou de ser amplamente utilizada e passou a servir como base para estudos que visavam desenvolver novas moléculas com o mesmo mecanismo de ação (Jeschke et al. 2013).

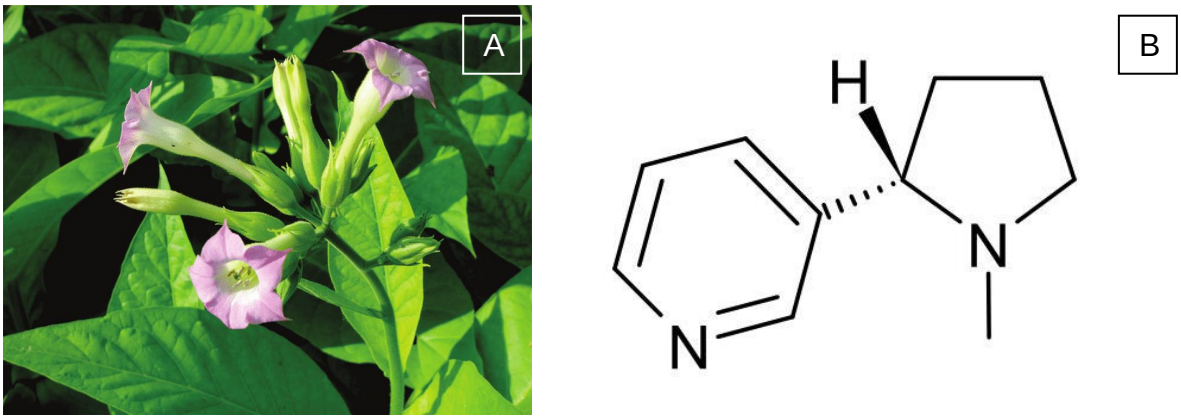


Fig. 2. *Nicotiana tabacum* (A) e estrutura molecular da molécula de (S)-(-)-nicotina (B) isolada de espécies do gênero *Nicotiana* sp. Fonte: A: Chase et al. (2018).

Os neonicotinóides foram desenvolvidos e registrados no início da década de 1990 e o imidacloprido (IMI) foi o primeiro composto neonicotinóide comercializado em 1991 (Jeschke and Nauen 2008). Devido ao sucesso comercial do imidacloprido, outros pesticidas desenvolvidos a partir da molécula de (S)-(-)-nicotina foram criados, como: nitempiram, acetamiprida, tiametoxam, tiaclopride, clotianidina e dinotefuran (Fig. 3). Atualmente, os neonicotinóides representam a classe de pesticidas mais vendida no mercado global (Jeschke et al. 2010; Sgolastra et al. 2020).

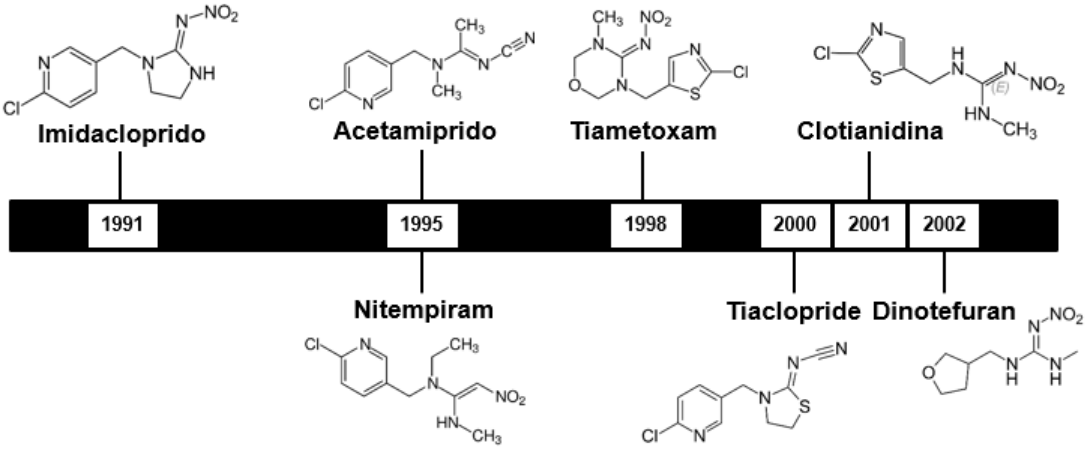


Fig. 3. Principais inseticidas neonicotinóides e ano de introdução no mercado.

Este grupo de compostos é amplamente utilizado para eliminar insetos que podem causar danos às culturas. Além disso, podem ser utilizados na medicina veterinária para controle de pulgas, carrapatos e vermes em animais domésticos ou ainda como pesticida para controle de pragas domésticas (Pisa et al. 2015).

Em 2008, os neonicotinóides representavam 25% do mercado global de inseticidas e 80% do mercado de sementes tratadas. Atualmente, o uso deste grupo de pesticidas é registrado para mais de 140 culturas em mais de 120 países (Jeschke et al. 2010; Simon-Delso et al. 2015; Lu et al. 2020).

Estes inseticidas apresentam elevada eficiência, pois são eficazes em baixas doses, proporcionam controle a longo prazo, oferecem elevado grau de segurança para a colheita e podem ser aplicados sobre um grande número de culturas utilizando diferentes métodos (Anderson et al. 2015; Morrissey et al. 2015).

Outra característica que justifica o sucesso comercial destes compostos está na capacidade de atuar sobre um grande número de espécies de insetos que podem trazer prejuízos para as culturas. As principais famílias de insetos incluem Aphidae, Aleyrodidae, Cicadellidae, Chrysomelidae, Elateridae, Fulgoroidea e Pseudodoccidae (Simon-Delso et al. 2015).

Os pesticidas neonicotinóides atuam sobre o sistema nervoso de insetos, mais especificamente como agonistas de receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChRs), responsáveis pela neurotransmissão pós-sináptica (Fig. 4). Outros grupos de inseticidas também atuam sobre estes receptores, porém, os neonicotinóides foram os primeiros pesticidas em que a seletividade pode ser atribuída a uma elevada afinidade por estes receptores (Matsuda et al. 2001).

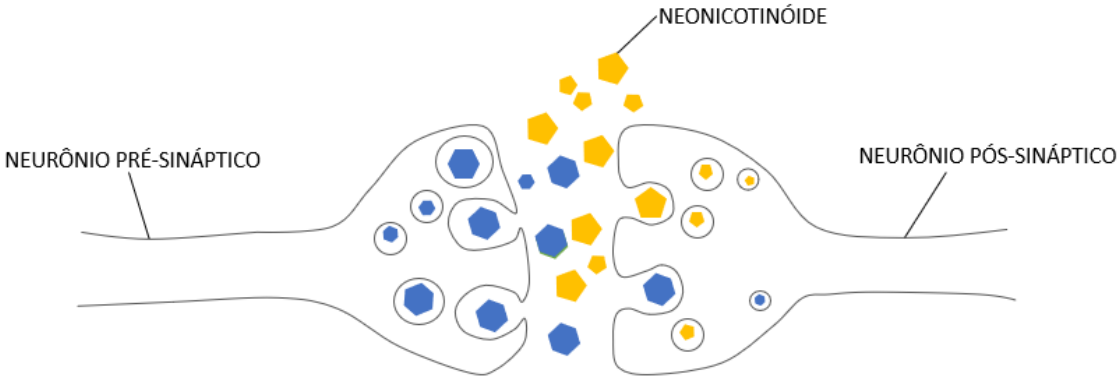


Fig. 4. Mecanismo de ação dos neonicotinóides no sistema nervoso de insetos.

Esta seletividade aos receptores de insetos é resultado das interações eletronegativas dos compostos em sub-sítios específicos para nAChRs de insetos, não encontrados nos receptores equivalentes de vertebrados. A ligação dos neonicotinóides ao nAChRs resulta em toxicidade com efeitos no sistema nervoso central similares aos da nicotina, que se manifestam como uma excitação incomum, espasmos corporais, paralisia e morte (Yamamoto and Casida 1999; Anderson et al. 2015; Wang et al. 2020).

Devido à elevada eficiência deste grupo de inseticidas, pesquisadores têm buscado novas moléculas que apresentem o mesmo modo de ação. Assim, a medida que as pragas tornarem-se resistentes aos produtos disponíveis no mercado, estas novas moléculas poderão substituí-los (Zhang et al. 2017).

USO DE INSETICIDAS NEONICOTINÓIDES NO BRASIL

De acordo com o Relatório de Vendas de Ingredientes Ativos por UF, disponibilizado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA (2019), os inseticidas neonicotinóides mais vendidos no Brasil são o Imidacloprido e o Acetamiprido.

O imidacloprido (IMI) (1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine) apresenta fórmula molecular $C_9H_{10}ClN_5O_2$ com fórmula estrutural apresentada na Fig. 5 (Simon-Delso et al. 2015; Xia et al. 2016).

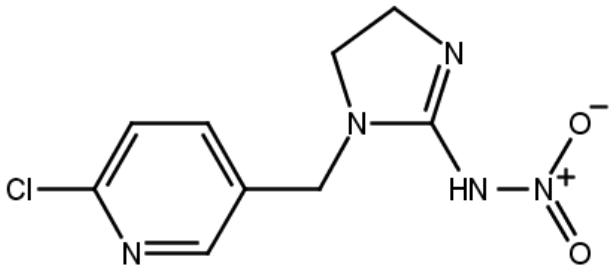


Fig. 5. Fórmula estrutural da molécula de imidacloprido (IMI).

Segundo o relatório, no ano de 2018, as vendas de imidacloprido no Brasil atingiram 10.021,22 toneladas do ingrediente ativo (Fig. 6), um valor 7 vezes maior que o registrado em 2009 (1.399,15 toneladas), quando o levantamento foi iniciado. Os estados que apresentaram maior consumo deste pesticida em 2018 foram Mato Grosso (18,82%) e São Paulo (16,06%) (Fig. 7).

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2019), 37 produtos permitidos para comercialização no Brasil levam o IMI em sua composição. Estes produtos podem ser aplicados em diferentes tipos de culturas, sendo capazes de combater uma grande diversidade de pragas (Tab. 1) a partir de diferentes modalidades de emprego, como aplicação terrestre, foliar, tratamento de sementes e aplicação no tronco.

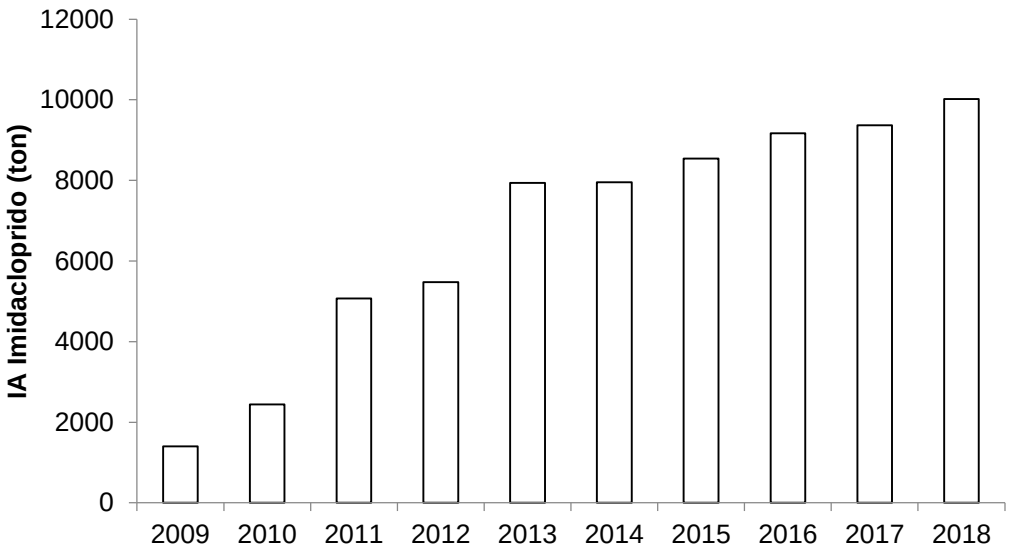


Fig. 6. Valores anuais, em toneladas, do ingrediente ativo Imidacloprido (IMI) comercializado no Brasil entre 2009 e 2018.

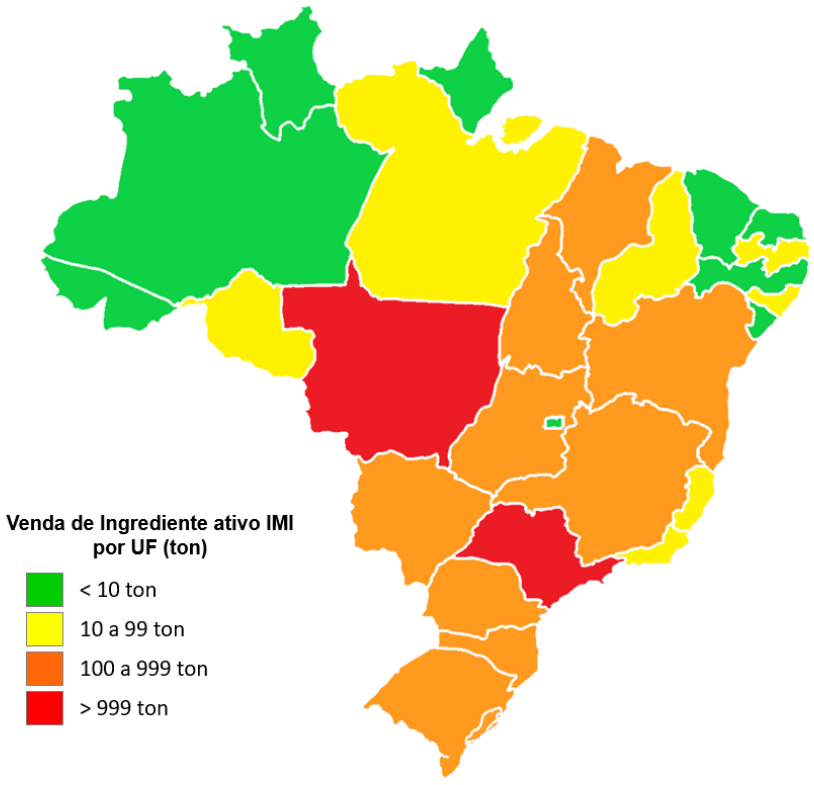


Fig. 7. Venda de ingrediente ativo imidacloprido (IMI) por Unidade Federativa (UF) em 2018 em toneladas (ton).

Tab. 1. Principais culturas em que o pesticida neonicotinóide imidacloprido (IMI) pode ser aplicado e as pragas associadas a essas culturas.

Cultura	Pragas
Abacaxi	Cochonilha-do-abacaxi (*Dysmicoccus brevipes*); Cupim-de-montículo (*Syntermes molestus*)
Abóbora	Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B); Tripes (*Thrips palmi*); Pulgão-do-algodoeiro (*Aphis gossypii*)
Alface	Pulgão-da-alface (*Dactynotus sonchi*); Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B)
Algodão	Pulgão-do-algodoeiro (*Aphis gossypii*); Tripes (*Frankliniella schultzei*)
Alho	Tripes (*Thrips tabaci*)
Batata	Pulgão-verde (*Myzus persicae*); Tripes (*Thrips palmi*)
Berinjela	Tripes (*Thrips palmi*); Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B); Pulgão-verde (*Myzus persicae*)
Cana-de-açúcar	Cigarrinha-vermelha (*Mahanarva fimbriolata*); Cupins (*Heterotermes tenuis*);
Cebola	Tripes (*Thrips tabaci*)
Citros	Minadora-das-folhas (*Phyllocnistis citrella*); Cochonilha-de-placa (*Orthezia praelonga*); Cochonilha-pardinha (*Selenaspidus articulatus*); Pulgão-preto (*Toxoptera citricida*); Cigarrinha-da-cvc (*Oncometopia facialis*); Cochonilha-escama-farinha (*Pinnaspis aspidistrae*); Cochonilha-verde (*Coccus viridis*); Cochonilha-cabeça-de-prego (*Chrysomphalus ficus*); Psilídeo (*Diaphorina citri*)
Couve	Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B); Pulgão-da-couve (*Brevicoryne brassicae*)
Eucalipto	Cupim-de-montículo (*Syntermes molestus*); Cupim-de-chifre (*Cornitermes bequaerti*); Vespa-da-galha (*Leptocybe invasa*)
Feijão	Cigarrinha (*Empoasca kraemeri*); Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B); Vaquinha-verde-amarela (*Diabrotica speciosa*)
Fumo	Broca-do-fumo (*Faustinus cubae*); Pulgão-verde (*Myzus persicae*); Lagarta-rosca (*Agrotis ipsilon*)
Melancia	Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B); Tripes (*Thrips palmi*); Pulgão-do-algodoeiro (*Aphis gossypii*)

Pinus	Pulgão-do-pinus (*Cinara atlantica*)
Tomate	Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B); Pulgão-verde (*Myzus persicae*); Tripes (*Thrips palmi*)

(MAPA, 2019)

O segundo neonicotinóide mais comercializado no Brasil, o Acetamiprido (ACE) ((E)-N-[(chloro-3-pyridylmethyl)-N'-cyano-N methylethanimidamide) possui fórmula molecular $C_{10}H_{11}ClN_4$ com fórmula estrutural apresentada na Fig. 8.

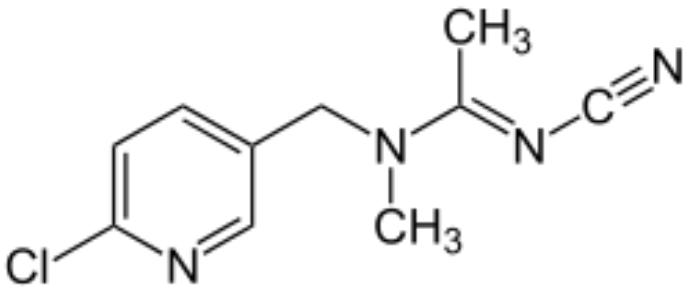


Fig. 8. Fórmula estrutural do acetamiprido.

No ano de 2018, as vendas de ACE no Brasil atingiram 1.065,12 toneladas do ingrediente ativo (IBAMA, 2019) (Fig. 9), um consumo nove vezes menor que o de IMI. Os estados que apresentaram maior consumo deste pesticida foram Mato Grosso (35,62%) e Bahia (13,15%) (Fig. 10).

Até o final de 2019, 33 produtos permitidos para comercialização no Brasil levam o ACE em sua composição. Além disso, o ACE também é utilizado para eliminar uma grande quantidade de pragas (Tab. 2).

Como observado, o Estado do Mato Grosso é o principal consumidor de inseticidas neonicotinóides do país. Considerando os todos ingredientes ativos listados no Relatório de Vendas de Ingredientes Ativos de 2018, o Mato Grosso é considerado o maior consumidor em 43,5% dos 85 agrotóxicos. Isto se deve, sobretudo, ao fato de que houve um grande desenvolvimento da

fronteira agrícola da região Centro-Oeste do Brasil, fazendo com que a agricultura se tornasse o seu principal setor econômico.

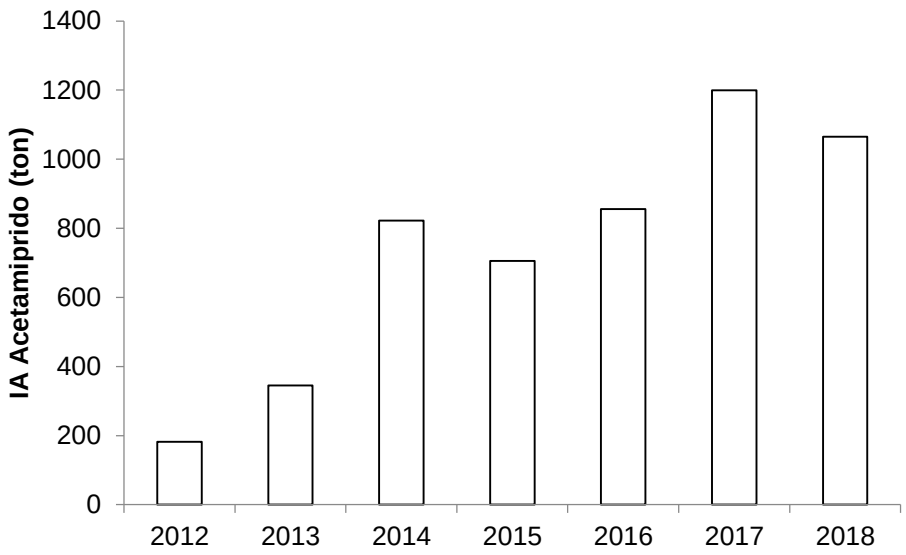


Fig. 9. Valores anuais, em toneladas, do ingrediente ativo Acetamiprido (ACE) comercializado no Brasil entre 2012 e 2018.

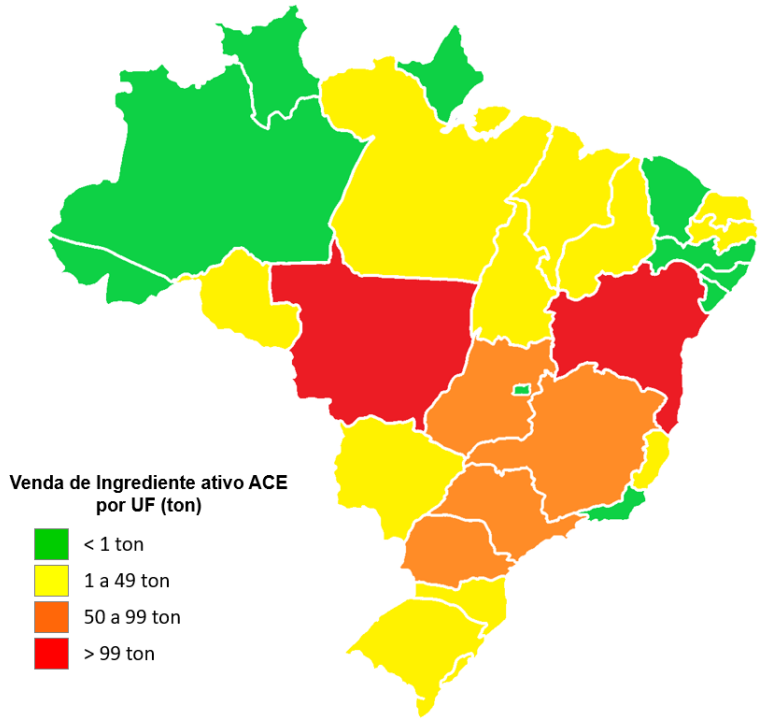


Fig. 10. Venda de ingrediente ativo acetamiprido (ACE) por Unidade Federativa (UF) em 2018 em toneladas (ton).

Tab. 2. Principais culturas em que o pesticida neonicotinóide acetamiprido (ACE) pode ser aplicado e as pragas associadas a essas culturas.

Cultura	Pragas
Algodão	Pulgão-do-algodoeiro (*Aphis gossypii*)
Batata	Pulgão-verde (*Myzis persicae*)
Cevada	Pulgão-dos-cereais (*Rhopalosiphum maidis*); Pulgão-da-folha (*Metopolophium dirhodum*)
Feijão	Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B); Cigarrinha-verde (*Empoasca kraemeri*)
Maçã	Mosca-das-frutas (*Anastrepha fraterculus*); Mariposa-oriental (*Grapholita molesta*)
Mamão	Cochonilha (*Aonidiela comperei*), Cigarrinha (*Empoasca* spp.)
Melão	Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B); Pulgão-das-inflorescências (*Aphis gossypii*)
Melancia	Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B); Pulgão-das-inflorescências (*Aphis gossypii*)
Milho	Pulgão-dos-cereais (*Rhopalosiphum maidis*)
Pinhão Manso	Cigarrinha-verde (*Empoasca* spp.)
Soja	Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B)
Tomate	Pulgão-verde (*Myzus persicae*); Tripes (*Frankliniella schultzei*); Mosca-branca (*Bemisia tabaci* raça B), Tripes (*Thrips palmi*)
Trigo	Pulgão-da-folha (*Metopolophium dirhodum*); Pulgão-da-espiga (*Sitobion abenae*)

(MAPA, 2019)

RISCO AMBIENTAL DE INSETICIDAS NEONICOTINÓIDES

Nas décadas seguintes ao lançamento dos neonicotinóides foi observado um declínio significativo das populações de abelhas em todo o mundo. Inicialmente, os pesquisadores sugeriram que diferentes fatores poderiam estar a associados como parasitas, infecções virais e bacterianas, perda de hábitat ou ainda uma combinação destes fatores (Fitzpatrick et al.

2007; Dainat et al. 2012). Além destes, havia também a suspeita de que algum composto químico pudesse estar envolvido.

Em 2010, a Comissão Europeia, em um comunicado ao Parlamento Europeu e o Conselho sobre saúde das abelhas (Comissão Europeia, 2010) divulgaram o seguinte:

> "Na última década, vários problemas afetaram o setor apicultor em diferentes países do mundo. Em particular, nos últimos anos, houve vários relatos de aumento da mortalidade em abelhas na União Europeia e em outros lugares. Isso causou sérias preocupações em todo o mundo, mas os estudos científicos não foram capazes de determinar a causa exata ou a extensão dessas crescentes mortalidades. No entanto, a saúde das abelhas está ligada a diferentes fatores naturais (bacteriano, viral, parasitário etc.); disponibilidade de tratamentos adequados; espécies invasoras; e mudanças ambientais. Outros fatores a serem considerados incluem o uso de pesticidas na agricultura. Pelo menos, a fim de esclarecer se e em que medida eles podem desempenhar um papel na saúde das abelhas".

Nos anos seguintes, estudos demonstraram que os neonicotinóides desencadearam efeitos negativos sobre o comportamento, reprodução e o sucesso das colônias de abelhas (Vanbergen et al. 2013; Woodcock et al. 2016). Estas informações causaram preocupação da comunidade científica, uma vez que as abelhas possuem grande importância tanto no ponto de vista ambiental, na manutenção dos ecossistemas, como econômico, na produção alimentar.

Em 2017, após a publicação de dados que demonstravam os impactos que os neonicotinóides causavam em abelhas, a Comissão Europeia apresentou uma proposta que limitava ainda mais a utilização dos pesticidas imidacloprido, clotianidina e tiametoxam. O acordo definiu que estas substâncias fossem banidas em áreas externas, sendo utilizadas somente em estufas permanentes. Além disso, diversos estudos ainda tem sido realizados a fim de compreender os efeitos destes compostos e assim implementar medidas

necessárias para a preservação das abelhas (Domenica et al. 2017; Chandran et al. 2018).

Quanto ao rigor em relação ao uso destes compostos, o Brasil segue na contramão. Em 2012, baseado na preocupação mundial sobre os impactos destes compostos em abelhas, o IBAMA anunciou a reavaliação dos inseticidas tiametoxam, clotianidina e imidacloprido, porém até o segundo semestre de 2019 os processos não foram concluídos. Outro agravante é que durante o primeiro semestre de 2019, o Ministério da Agricultura liberou registros de 10 novos produtos com inseticidas neonicotinóides em sua composição no mercado brasileiro. Destes, 1 possuía o acetamiprido como ingrediente ativo, 2 possuíam o tiametoxam e 7 levavam o imidacloprido em sua composição. Além disso, a Resolução nº 1.129 de 26 de abril de 2019 incluiu à monografia do ingrediente ativo imidacloprido o emprego domissanitário para produtos de baixo volume (3,0%), destinando o uso deste composto em residências.

O potencial poluidor dos neonicotinóides é alto, uma vez que apresentam elevada solubilidade, persistência no ambiente aquático e são susceptíveis ao transporte, podendo atingir áreas adjacentes e corpos hídricos próximos às lavouras (Armbrust and Peeler 2002; Hilton et al. 2016; Batikian et al. 2019; Saggioro et al. 2019). Assim, a movimentação destes pesticidas para outros ambientes representa um grande risco para organismos presentes nestas áreas, uma vez que já tem sido demonstrado que estes compostos podem causar impactos na estrutura da comunidade biótica de organismos não-alvo.

NEONICOTINÓIDES NOS ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS

O uso indiscriminado juntamente com o aumento no consumo ao longo dos últimos anos tornou ambientes adjacentes, como corpos hídricos, mais susceptíveis à contaminação por estes pesticidas. Atualmente, a poluição por pesticidas é considerada um dos principais fatores associados ao declínio biodiversidade de invertebrados em todo o mundo (Sgolastra et al. 2020), podendo ainda comprometer o abastecimento público (Lu et al. 2020).

Até o momento, a maioria das informações sobre os efeitos da exposição de organismos não-alvo aos compostos neonicotinóides estão

relacionadas aos organismos terrestres, principalmente às abelhas (Botías et al. 2016). Este enfoque se deve, principalmente, ao fato de que as abelhas são responsáveis pela polinização de diferentes culturas e pela suspeita de que os neonicotinóides podem ter alguma influência sobre a redução das populações de abelhas (Van der Sluijs et al. 2013; Lu et al. 2020). Entretanto, nos últimos anos, estudos têm apontado que organismos aquáticos também estão susceptíveis à exposição por este grupo de inseticidas.

O impacto de pesticidas sobre organismos aquáticos depende de uma série de fatores ambientais, como a composição e a estrutura da comunidade, além das propriedades físico-químicas apresentadas pelo composto, incluindo solubilidade em água, degradação e adsorção do solo. Neste aspecto, os neonicotinóides são agrotóxicos com elevado risco para o compartimento aquático, uma vez que possuem grande probabilidade de serem arrastados para corpos hídricos após eventos de precipitação pluviométrica (Hayasaka et al. 2012; Hernández-Moreno et al. 2019). Os incipientes contidos na formulação dos produtos comerciais, como surfactantes, podem ainda facilitar o arraste do inseticida pelo escoamento superficial (Gupta et al. 2002). Outra via de entrada de pesticidas no ambiente aquático está associada à deposição atmosférica após a pulverização sobre as lavouras, ou ainda devido ao arraste de poeira contaminada para corpos hídricos próximos das áreas de cultivo (Hayasaka et al. 2012; Pisa et al. 2015; Raby et al. 2018; de Souza et al. 2020) (Fig. 11).

Os padrões de entrada de pesticidas consistem tipicamente em um curto período de alta concentração química, seguido por um declínio na concentração devido à diluição, degradação e destinação de parte destes compostos para o ar ou sedimentos. Neste contexto, elevadas concentrações podem causar efeitos tóxicos agudos resultando em mortalidade de indivíduos dentro de uma comunidade (Hayasaka et al. 2012). Por outro lado, em baixas concentrações, onde não são observados efeitos como mortalidade e imobilidade, estes compostos podem apresentar efeitos subletais, influenciando no desenvolvimento, reprodução, comportamento e nas funções fisiológicas de organismos aquáticos (Van Dijk et al. 2013).

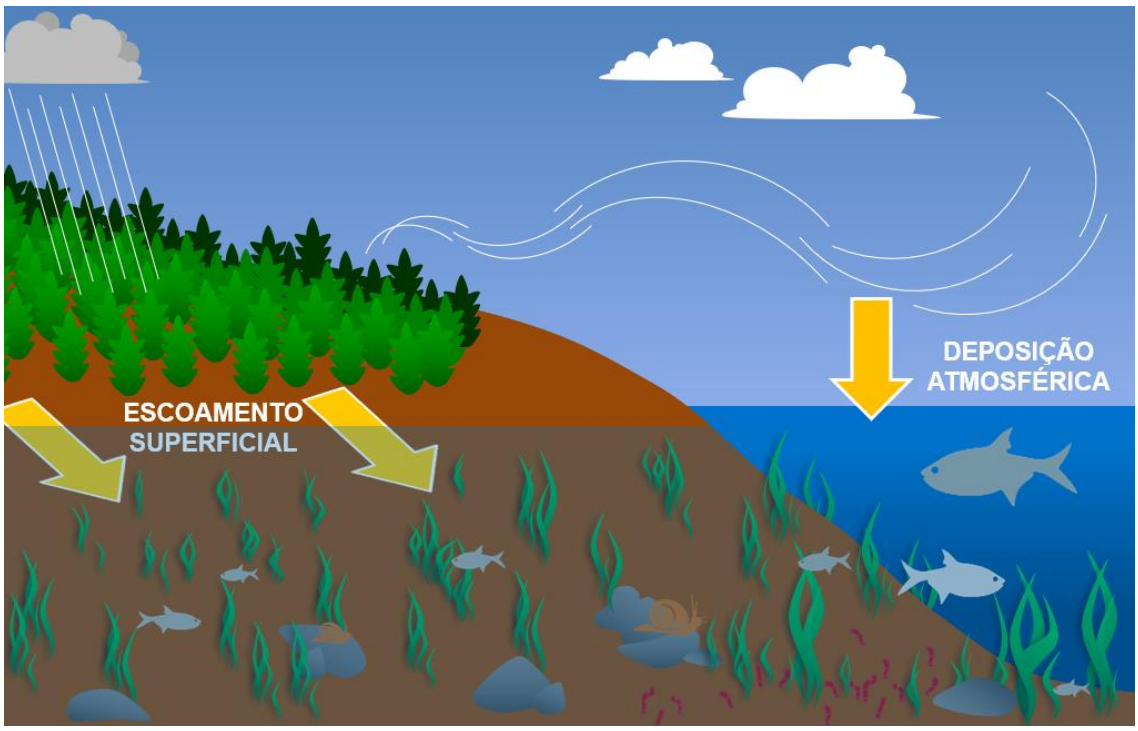


Fig. 11. Vias de contaminação por inseticidas neonicotinóides.

Estudos têm apontado que a presença de neonicotinóides em corpos hídricos está associada à redução da biodiversidade destes ambientes, afetando espécies e populações de animais não-alvo em águas superficiais contaminadas (Morrissey et al. 2015; Botías et al. 2016; Chandran et al. 2018). Diferentes efeitos sobre organismos aquáticos não-alvo têm sido reportados, como alteração nos hábitos alimentares (Pestana et al. 2009), reprodução (Böttger et al. 2013), danos genéticos, redução da resposta imune e alterações celulares (Hong et al. 2018).

CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS BRASILEIROS POR INSETICIDAS NEONICOTINÓIDES

Na maioria dos países ainda há uma escassez de dados quanto ao monitoramento ambiental para neonicotinóides em corpos hídricos. Embora estudos realizados em diferentes países têm reportado a presença de IMI em águas superficiais ao redor do mundo em concentrações que variaram de 0,001 a 320,0 $\mu g.L^{-1}$ (Morrissey et al. 2015). Os procedimentos analíticos utilizados para detecção destes compostos exigem equipamentos bastante sensíveis, o que torna a quantificação de compostos um estudo caro e

inacessível em muitos casos. Além disso, estas análises podem ser ineficazes em concentrações mais baixas do que as já reportadas na literatura.

A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA, 2018) determinou valores de referência de IMI para proteção de invertebrados aquáticos, sendo o limite de 0.38 $\mu g.L^{-1}$ para efeito agudo e 0.010 $\mu g.L^{-1}$ para efeito crônico. Entretanto, as concentrações encontradas em corpos hídricos frequentemente excedem estes valores (Fig. 12). De acordo com Miranda et al. (2011), o risco ambiental do IMI em corpos hídricos é classificado como muito alto tanto para efeitos a curto e longo prazo.

No Brasil, estudos têm apontado a presença do IMI na microbacia de Agudo-RS, onde existem áreas com plantações de fumo que utilizam este pesticida no combate a pragas. Bortoluzzi et al. (2006) encontraram concentrações entre 0,38 e 2,18 $\mu g.L^{-1}$ de IMI em amostras de água superficial da microbacia coletadas em áreas próximas às plantações de fumo. Sequinatto et al. (2013), nos anos de 2005 e 2006, avaliaram a presença do inseticida na água de riachos e também em águas de poços artesianos utilizados pela comunidade local para abastecimento, onde encontraram 0,13 e 1,66 $\mu g.L^{-1}$, respectivamente. Becker et al. (2009), por sua vez, encontraram valores entre 0,67 e 3,65 $\mu g.L^{-1}$ em trechos com baixa e elevada atividade antrópica, respectivamente.

Sposito et al. (2018) avaliaram a presença de imidacloprido em dois rios da bacia do rio Paraná, no estado do Mato Grosso do Sul e encontraram o composto em 33,3% das amostras coletadas no rio Dourados, em concentrações que variaram de 0,021 a 0,030 $\mu g.L^{-1}$ e em 100% das amostras coletadas no rio Brilhante, com concentrações entre 0,016 e 0,054 $\mu g.L^{-1}$.

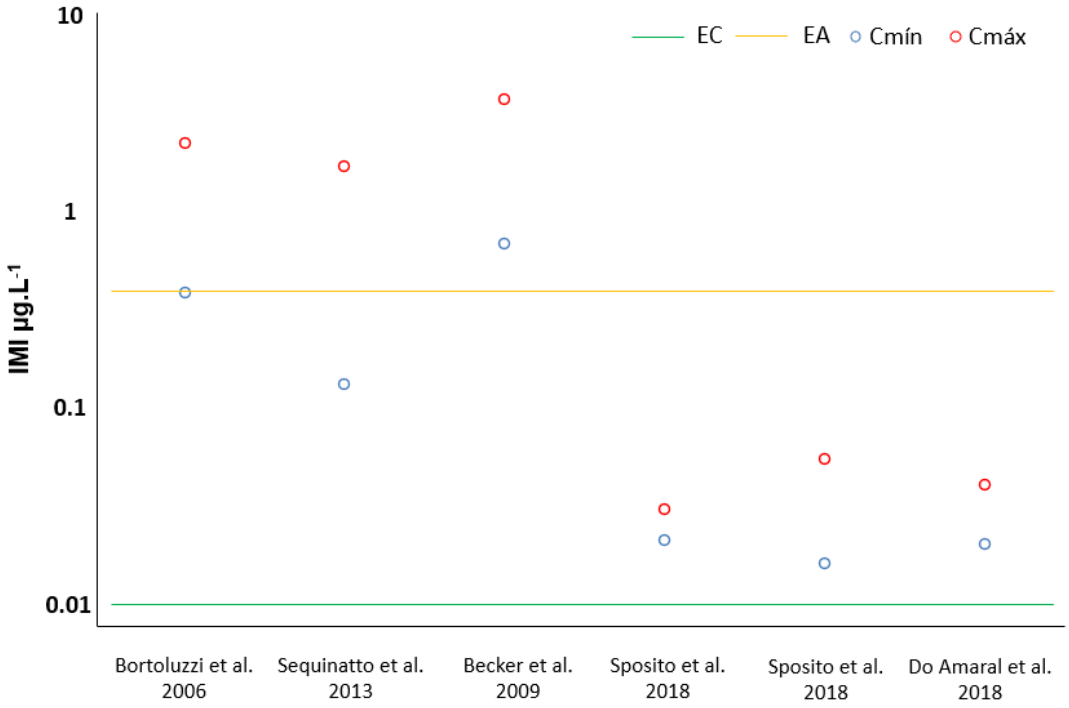


Fig. 12. Concentrações mínimas (Cmín) e máximas (Cmáx) de imidacloprido (IMI) determinados em águas superficiais do Brasil. Valores de efeito crônico (EC) e agudo (EA) estabelecidos pela EPA EUA (2018) estão apresentados na figura.

No reservatório de Passo Real, que constitui a bacia hidrográfica do rio Jacuí no Rio Grande do Sul, foram encontradas concentrações de IMI entre 0,02 e 0,04 µg.L^{-1}. Este reservatório está localizado em uma área com intenso uso agrícola caracterizado pelo plantio de soja, trigo, milho e canola (do Amaral et al. 2018).

Embora o Estado do Mato Grosso seja o principal consumidor de IMI do país, não foram encontrados na literatura trabalhos que quantificaram o composto em águas superficiais do Estado.

Quanto ao ACE, a EPA (2018) determinou valores de 10,0 µg.L^{-1} para efeito agudo e 2,1 µg.L^{-1} para efeito crônico. Assim como o IMI, as concentrações de ACE encontrado em corpos hídricos também tem excedido os limites estabelecidos.

O acetamiprido também foi encontrado em águas superficiais do Brasil. Ao avaliar amostras de água coletadas próximo à nascente do rio São Lourenço no Mato Grosso (Ribeiro et al. 2013) detectaram 23,61 µg.L^{-1}, ou seja, valor acima do estabelecido pela EPA. A presença do composto na área

de cabeceira demonstra a vulnerabilidade deste corpo hídrico à contaminação e a necessidade de se recuperar a sua vegetação ciliar.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Brasil encontra-se diante de um grande desafio, o de implementar uma agenda de pesquisa multidisciplinar capaz de trazer avanços na compreensão da problemática do uso de agrotóxicos no país do ponto de vista ambiental, econômico e social. Este desafio é de grande complexidade, pois se trata de uma temática multidimensional, no qual os setores envolvidos possuem divergências sobre a percepção dos benefícios e malefícios atribuídos ao uso de agrotóxicos.

O fato de que os inseticidas neonicotinóides têm sido encontrados em águas superficiais indica que este tipo de poluição requer atenção da comunidade científica, a fim de determinar os reais impactos sobre o ecossistema aquático, e do poder público brasileiro, visando estabelecer políticas públicas que contribuam para o controle destes compostos químicos no meio ambiente. No Brasil, a Resolução CONAMA 357/05, que estabelece limites máximos para poluentes em águas superficiais, não contempla os inseticidas neonicotinóides, dificultando assim o monitoramento e o controle da emissão destes poluentes.

As pesquisas sobre a ocorrência de inseticidas neonicotinóides em corpos hídricos brasileiros são ainda escassas, o que dificulta a compreensão dos riscos que estes compostos oferecem aos ecossistemas. Deste modo, o desenvolvimento de estudos que busquem informações sobre os impactos dos neonicotinóides em corpos hídricos pode contribuir significativamente para o desenvolvimento sustentável, assegurando a proteção da biodiversidade aquática e o abastecimento público, além de permitir uma gestão sustentável destes recursos nas próximas décadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albuquerque, A.F., Ribeiro, J.S., Kummrow, F., Nogueira, A.J.A., Montagne,r C.C., Umbuzeiro, G.A. 2016. Pesticides in Brazilian freshwaters: A critical review. Environ Sci Process Impacts. 18(7):779–787. doi:10.1039/c6em00268d. http://dx.doi.org/10.1039/C6EM00268D.

Amaral, A.M.B., Lima, C.G.J., Weimer, G.H., Marins, A.T., Loro, V.L., Zanella, R. 2018. Seasonal implications on toxicity biomarkers of Loricariichthys anus (Valenciennes, 1835) from a subtropical reservoir. Chemosphere. 191:876–885. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.10.114.

Anderson, J.C., Dubetz, C., Palace, V.P. 2015. Neonicotinoids in the Canadian aquatic environment: A literature review on current use products with a focus on fate, exposure, and biological effects. Sci Total Environ. 505:409–422. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.09.090.

Armbrust, K.L., Peeler, H.B. 2002. Effects of formulation on the run-off of imidacloprid from turf. Pest Manag Sci. 58(7):702–706. doi:10.1002/ps.518.

Batikian, C.M., Lu, A., Watanabe, K., Pitt, J., Gersberg, R.M. 2019. Temporal pattern in levels of the neonicotinoid insecticide, imidacloprid, in an urban stream. Chemosphere. 223:83–90. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.01.165. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.165.

Becker, A.G., Moraes, B.S., Menezes, C.C., Loro, V.L., Santos, D.R., Reichert, J.M., Baldisserotto, B. 2009. Pesticide contamination of water alters the metabolism of juvenile silver catfish, Rhamdia quelen. Ecotoxicol Environ Saf. 72(6):1734–1739. doi:10.1016/j.ecoenv.2009.01.006.

Bortoluzzi, E.C., Rheinheimer, D.S., Gonçalves, C.S., Pellegrini, J.B.R., Zanella, R., Copetti, A.C.C. 2006. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. Rev Bras Eng Agrícola e Ambient. 10(4):881–887. doi:10.1590/S1415-43662006000400015.

Botías, C., David, A., Hill, E.M., Goulson, D. 2016. Contamination of wild plants near neonicotinoid seed-treated crops, and implications for non-target insects. Sci Total Environ. 566–567:269–278. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.065.

Böttger, R., Feibicke, M., Schaller, J., Dudel, G. 2013. Effects of low-dosed imidacloprid pulses on the functional role of the caged amphipod Gammarus roeseli in stream mesocosms. Ecotoxicol Environ Saf. 93:93–100. doi:10.1016/j.ecoenv.2013.04.006.

Chandran, N.N., Fojtova, D., Blahova, L., Rozmankova, E., Blaha, L. 2018. Acute and (sub)chronic toxicity of the neonicotinoid imidacloprid on Chironomus riparius. Chemosphere. 209:568–577. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.102.

Chase, M.W., Christenhusz, M.J.M., Conran, J.G., Dodsworth, S., Medeiros, A.F.N., Felix, L.P., Fay, M.F. 2018. Unexpected Diversity of Australian Tobacco

Species (Nicotiana Section Suaveolentes, Solanaceae). Curtis's Bot Mag. 35(3):212–227. doi:10.1111/curt.12241.

Chen, Y., Yu, K., Hassan, M., Xu, C., Zhang, B., Gin, K.Y.H., He, Y. 2018. Occurrence, distribution and risk assessment of pesticides in a river-reservoir system. Ecotoxicol Environ Saf. 166(September):320–327. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.09.107.

Dainat, B., Evans, J.D., Chen, Y.P., Gauthier, L., Neumann, P. 2012. Predictive markers of honey bee colony collapse. PLoS One. 7(2). doi:10.1371/journal.pone.0032151.

Van Dijk, T.C., Van Staalduinen, M.A., Van Der, S.J.P. 2013. Macro-invertebrate decline in surface water polluted with imidacloprid. PLoS One. 8(5). doi:10.1371/journal.pone.0089837.

Domenica, A., Maria, A., Stefania, B., Alessio, I., Alberto, L., Tunde, M., Rachel, S., Csaba, S., Benedicte, V., Alessia, V. 2017. Neonicotinoids and bees: The case of the European regulatory risk assessment. Sci Total Environ. 579:966–971. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.158. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.158.

Eskenazi, B., Bradman, A., Castorina, R. 1999. Exposures of children to organophosphate pesticides and their potential adverse health effects. Environ Health Perspect. 107 Suppl(February):409–419. doi:10.1289/ehp.99107s3409.

Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L.P., Elsner, M. 2013. Evaluating pesticide degradation in the environment: Blind spots and emerging opportunities. Science (80-). 341(6147):752–758. doi:10.1126/science.1236281.

Fitzpatrick, Ú., Murray, T.E., Paxton, R.J., Breen, J., Cotton, D., Santorum, V., Brown, M.J.F. 2007. Rarity and decline in bumblebees - A test of causes and correlates in the Irish fauna. Biol Conserv. 136(2):185–194. doi:10.1016/j.biocon.2006.11.012.

Gomez, S.D., Bustos, P.S., Sánchez, V.G., Ortega, M.G., Guiñazú, N. 2020. Trophoblast toxicity of the neonicotinoid insecticide acetamiprid and an acetamiprid-based formulation. Toxicology. 431(December 2019):152363. doi:10.1016/j.tox.2020.152363. https://doi.org/10.1016/j.tox.2020.152363.

Gupta, S., Gajbhiye, V., Agnihotri, N. 2002. Leaching behaviour of imidacloprid formulations in soil, Bull. Environ Contam Toxicol. 68(July 2001):502–508. doi:10.1007/s00128-001-0283-8.

Hayasaka, D., Korenaga, T., Suzuki, K., Saito, F., Sánchez-Bayo, F., Goka, K. 2012. Cumulative ecological impacts of two successive annual treatments of imidacloprid and fipronil on aquatic communities of paddy mesocosms. Ecotoxicol Environ Saf. 80:355–62. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.04.004. [accessed 2015 Sep 14]. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651312001121.

Hernández-Moreno, D., Blázquez, M., Andreu-Sánchez, O., Bermejo-Nogales,

A., Fernández-Cruz, M.L. 2019. Acute hazard of biocides for the aquatic environmental compartment from a life-cycle perspective. Sci Total Environ. 658:416–423. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.186. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.186.

Hilton, M.J., Jarvis, T.D., Ricketts, D.C. 2016. The degradation rate of thiamethoxam in European field studies. Pest Manag Sci. 72(2):388–397. doi:10.1002/ps.4024.

Hong, X., Zhao, X., Tian, X., Li, J., Zha, J. 2018. Changes of hematological and biochemical parameters revealed genotoxicity and immunotoxicity of neonicotinoids on Chinese rare minnows (Gobiocypris rarus). Environ Pollut. 233:862–871. doi:10.1016/J.ENVPOL.2017.12.036.

Jeschke, P., Nauen, R. 2008. Neonicotinoids - from zero to hero in insecticide chemistry. Pest Manag Sci. 64:1084–1098. doi:10.1002/ps.1631.

Jeschke, P., Nauen, R., Beck, M.E. 2013. Nicotinic acetylcholine receptor agonists: A milestone for modern crop protection. Angew Chemie - Int Ed. 52(36):9464–9485. doi:10.1002/anie.201302550.

Jeschke, P., Nauen, R, Schindler, M., Elbert, A. 2010. Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids (dagger). J Agric Food Chem.(July):1–7. doi:10.1021/jf101303g.

Lu, C., Lu, Z., Lin, S., Dai, W., Zhang, Q. 2020. Neonicotinoid insecticides in the drinking water system – Fate, transportation, and their contributions to the overall dietary risks. Environ Pollut. 258:113722. doi:10.1016/j.envpol.2019.113722. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113722.

Matsuda, K., Buckingham, S.D., Kleier, D., Rauh, J.J., Grauso, M., Sattelle, D.B. 2001. Neonicotinoids: Insecticides acting on insect nicotinic acetylcholine receptors. Trends Pharmacol Sci. 22(11):573–580. doi:10.1016/S0165-6147(00)01820-4.

Miranda, G.R.B., Raetano, C.G., Silva, E., Daam, M.A., Cerejeira, M.J. 2011. Environmental fate of neonicotinoids and classification of their potential risks to hypogean, epygean, and surface water ecosystems in Brazil. Hum Ecol Risk Assess. 17(4):981–995. doi:10.1080/10807039.2011.588159.

Morrissey, C.A., Mineau, P., Devries, J.H., Sanchez-Bayo, F., Liess, M., Cavallaro, M.C., Liber, K. 2015. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. Environ Int. 74:291–303. doi:10.1016/j.envint.2014.10.024.

Mueller, B., Mueller, C. 2016. The political economy of the Brazilian model of agricultural development: Institutions versus sectoral policy. Q Rev Econ Financ. 62:12–20. doi:10.1016/j.qref.2016.07.012. http://dx.doi.org/10.1016/j.qref.2016.07.012.

Pestana, J.L.T., Alexander, A.C., Culp, J.M., Baird, D.J., Cessna, A.J., Soares,

A.M.V.M. 2009. Structural and functional responses of benthic invertebrates to imidacloprid in outdoor stream mesocosms. Environ Pollut. 157(8–9):2328–2334. doi:10.1016/j.envpol.2009.03.027.

Pisa, L.W., Belzunces, L.P., Bonmatin, J.M., Downs, C.A., Goulson, D., Kreutzweiser, D.P., Krupke, C., Liess, M., Mcfield, M., Morrissey, C.A., et al. 2015. Effects of neonicotinoids and fipronil on non-target invertebrates. Environ Sci Pollut Res. 22:68–102. doi:10.1007/s11356-014-3471-x.

Raby, M., Nowierski, M., Perlov, D., Zhao, X., Hao, C., Poirier, D.G., Sibley, P.K. 2018. Acute toxicity of 6 neonicotinoid insecticides to freshwater invertebrates. Environ Toxicol Chem. 37(5):1430–1445. doi:10.1002/etc.4088.

Ribeiro, A.C.A., Carvalho Dores, E.F.G., Amorim, R.S.S., Lourencetti, C. 2013. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-MT: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. Quim Nova. 36(2):284–290. doi:10.1590/S0100-40422013000200015.

Rigotto, R.M., Vasconcelos, D.P., Rocha, M.M. 2014. Pesticide use in Brazil and problems for public health. Cad Saude Publica. 30(7):1360–1362. doi:10.1590/0102-311XPE020714.
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2014000701360&lng=en&nrm=iso&tlng=en.

Saggioro, E.M., Espírito Santo, D.G., Sales Júnior, S.F., Hauser-Davis, R.A., Correia, F.V. 2019. Lethal and sublethal effects of acetamiprid on Eisenia andrei: Behavior, reproduction, cytotoxicity and oxidative stress. Ecotoxicol Environ Saf. 183(August):109572. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109572. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109572.

Sequinatto, L., Reichert, J.M., Santos, D.R., Reinert, D.J., Copetti, A.C.C. 2013. Occurrence of agrochemicals in surface waters of shallow soils and steep slopes cropped to tobacco. Quim Nova. 36(6):768–772. doi:10.1590/S0100-40422013000600004.

Sgolastra, F., Medrzycki, P., Bortolotti, L., Maini, S., Porrini, C., Simon-Delso, N., Bosch, J. 2020. Bees and pesticide regulation: Lessons from the neonicotinoid experience. Biol Conserv. 241(November 2019):108356. doi:10.1016/j.biocon.2019.108356.
https://doi.org/10.1016/j.biocon.2019.108356.

Simon-Delso, N., Amaral-Rogers, V., Belzunces, L.P., Bonmatin, J.M., Chagnon, M., Downs, C., Furlan, L., Gibbons, D.W., Giorio, C., Girolami, V., et al. 2015. Systemic insecticides (Neonicotinoids and fipronil): Trends, uses, mode of action and metabolites. Environ Sci Pollut Res. 22(1):5–34. doi:10.1007/s11356-014-3470-y.

Van der Sluijs, J.P., Simon-Delso, N., Goulson, D., Maxim, L., Bonmatin, J.M., Belzunces, .LP. 2013. Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services. Curr Opin Environ Sustain. 5:293–305.

doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cosust.2013.05.007.

Soares, W.L., Porto, M.F.S. 2009. Estimating the social cost of pesticide use: An assessment from acute poisoning in Brazil. Ecol Econ. 68(10):2721–2728. doi:10.1016/j.ecolecon.2009.05.008.
http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.05.008.

Souza, R.M., Seibert, D., Quesada, H.B., Jesus Bassetti, F., Fagundes-Klen, M.R., Bergamasco, R. 2020. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review.

Sposito, J.C.V., Montagner, C.C., Casado, M., Navarro-martín, L., Julio, C. 2018. Emerging contaminants in Brazilian rivers : Occurrence and effects on gene expression in zebra fish (Danio rerio) embryos. Chemosphere. 209:696–704. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.046.

Vanbergen, A.J., Garratt, M. P., Vanbergen, A.J., Baude, M., Biesmeijer, J.C., Britton, N.F., Brown, M.J.F., Brown, M., Bryden, J., Budge, G.E., et al. 2013. Threats to an ecosystem service: Pressures on pollinators. Front Ecol Environ. 11(5):251–259. doi:10.1890/120126.

Wang, H., Lu, Z., Li, M., Fang, Y., Qu, J., Mao, T., Chen, J., Li, F., Sun, H., Li, B. 2020. Responses of detoxification enzymes in the midgut of Bombyx mori after exposure to low-dose of acetamiprid. Chemosphere. 251:126438. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126438.
https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126438.

Woodcock, B.A., Isaac, N.J.B., Bullock, J.M., Roy, D.B., Garthwaite, D.G, Crowe A, Pywell, R.F. 2016. Impacts of neonicotinoid use on long-term population changes in wild bees in England. Nat Commun. 7:1–8. doi:10.1038/ncomms12459. http://dx.doi.org/10.1038/ncomms12459.

Xia, X., Xia, X., Huo, W., Dong, H., Zhang, L., Chang, Z. 2016. Toxic effects of imidacloprid on adult loach (Misgurnus anguillicaudatus). Environ Toxicol Pharmacol. 45:132–139. doi:10.1016/J.ETAP.2016.05.030.

Yamamoto, I., Casida, J.E. 1999. Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor. 1ª. Yamamoto I, Casida JE, editors. Springer.

Zhang, D-D., Cui, S-X., Xu, Z-P., Li, D-M., Tian, Z-Z. 2017. Synthesis and insecticidal activities of novel bridged-neonicotinoids. Chinese Chem Lett. doi:10.1016/j.cclet.2017.05.002.
http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001841717301742.

Comissão Europeia, 2010. Communication from the Commission to the European Parliament and the Council on Honeybee Health, COM(2010) 714 Final.

CAPÍTULO II

Mesocosmos como modelo experimental na avaliação da ecotoxicidade aquática

*Lucas Gonçalves Queiroz[1], Daniel C. V. R. Silva[2]

[1]Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo
[2]Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Instituto de Estudos do Xingu, São Félix do Xingu, Pará

*lucasgoncalvesqueiroz@gmail.com

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-02

RESUMO

A ecotoxicologia aquática surgiu como uma ferramenta para auxiliar na compreensão dos impactos de poluentes em ecossistemas aquáticos. Diferentes metodologias foram desenvolvidas utilizando organismos representativos do ambiente aquático em experimentos laboratoriais que buscam obter resultados semelhantes ao que é observado no ambiente. Entretanto, as condições controladas em que os ensaios são desenvolvidos podem ter influência sobre os dados que serão obtidos. Neste contexto, surgiram os ensaios ecotoxicológicos desenvolvidos em escala de mesocosmos que visam simular as condições ambientais de ecossistemas aquáticos com o intuito de obter informações mais realistas sobre os efeitos de poluentes na biota aquática. Para este tipo de avaliação, diferentes sistemas têm sido propostos, os quais combinam modelos capazes de simular as características físicas e químicas do ambiente a organismos representativos da biota aquática, a fim de mimetizar o ecossistema objeto de estudo. Os estudos reportados na literatura que têm apostado na utilização destas metodologias têm obtido informações relevantes sobre o impacto e a dinâmica de poluentes em um ecossistema aquático.

Palavras-chave: Mesocosmo; Ecotoxicologia aquática; Poluição hídrica; Ecossistema aquático; Modelos de avaliação ecotoxicológica

POLUIÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS

A poluição de um ecossistema aquático é caracterizada como qualquer alteração na qualidade da água que possa comprometer a biota deste ambiente, ou torná-la imprópria para as atividades humanas. A contaminação de ambientes aquáticos é considerada um dos principais desafios do século 21 devido à grande quantidade de substâncias tóxicas oriundas das atividades humanas que são despejadas em corpos hídricos como rios, lagos e mares diariamente (Häder et al., 2020).

Atualmente, em muitos países, desenvolvidos ou não, diversos corpos hídricos apresentam características físicas, químicas e biológicas que permitem classificá-los como degradados. De modo geral, as atividades humanas apresentam elevado potencial poluidor e são responsáveis por grandes alterações nas características dos ecossistemas aquáticos. Estes ambientes localizados próximos a áreas antropizadas estão cada vez mais vulneráveis a poluição por uma grande variedade de contaminantes que podem causar impactos significativos no ecossistema a curto e longo prazo (do Amaral et al., 2018; Yang et al., 2020).

Dentre as principais causas da redução da qualidade da água em mananciais é possível destacar a falta de planejamento do uso e ocupação do solo resultando em uma expansão desordenada das áreas urbanas, agrícolas, industriais e de mineração. Além disso, estas atividades contribuem significativamente com a geração de resíduos, sólidos e líquidos, que quando não tratados de forma adequada podem causar impactos nos corpos hídricos (Fig. 1). Como consequência destas atividades humanas, a sociedade perde a garantia dos serviços ecossistêmicos oferecidos pelos mananciais, como a utilização deste recurso para o abastecimento, irrigação e atividades de lazer e recreação.

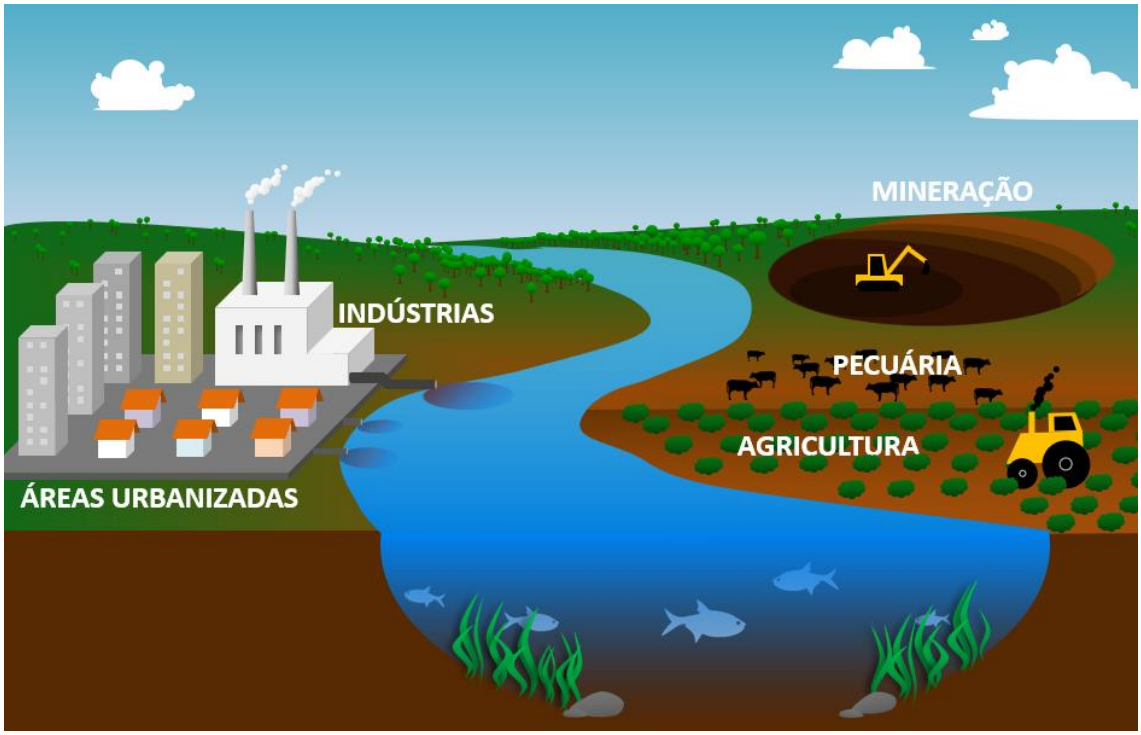


Fig. 1. Principais atividades antrópicas responsáveis pela degradação dos ecossistemas aquáticos.

Além dos serviços oferecidos à humanidade, o principal papel dos corpos hídricos está inserido no ponto de vista ambiental, uma vez que se trata de um ecossistema de elevada complexidade ecológica, que oferece suporte para comunidades aquáticas e terrestres (Häder et al., 2020).

Pressões causadas pelas atividades humanas têm grande impacto nas comunidades aquáticas e ripárias de macroinvertebrados, sobretudo na riqueza de espécies e suas condições ecológicas associadas à locomoção, fecundidade, resistência a condições desfavoráveis, longevidade de adultos, números de ciclos reprodutivos por ano, tamanho corporal, entre outras características. Estas, por sua vez, podem ser avaliadas a fim de determinar os efeitos de estressores sobre organismos aquáticos (Bruno et al., 2014; Statzner and Bêche, 2010).

Deste modo, a forma indiscriminada como diversos compostos químicos são lançados em corpos hídricos e a recorrente incidência de determinadas substâncias nestes ambientes colocam em risco não somente a biota aquática, mas também, a biota terrestre que depende em grande parte do corpo hídrico associado à sua área de ocorrência. A redução da qualidade da

água pode resultar no desequilíbrio de ambientes aquáticos, como resultado das alterações do nicho de determinadas espécies, do favorecimento de espécies oportunistas e da perda ou fuga de espécies que habitam estes ambientes (Dudgeon, 2019).

O intenso uso e ocupação do solo próximo a corpos hídricos resulta em uma grande quantidade de sedimento que atinge os mananciais podendo resultar no assoreamento e aumento da turbidez da água, o que afeta diretamente a reprodução e alimentação da biota aquática (Wilkinson et al., 2018). Outro aspecto ambiental associado às áreas urbanas é o lançamento de esgotos domésticos sem o tratamento adequado. Esta prática contribui significativamente na redução da qualidade da água de corpos hídricos. Estes efluentes possuem elevada carga orgânica, promovendo assim a redução do oxigênio dissolvido presente na coluna d'água. Além do aporte orgânico, outros poluentes são comumente encontrados em efluentes domésticos, como metais, hormônios e fármacos (Schmeller et al., 2018). Estes compostos representam uma pequena fração do efluente bruto e por este motivo ocorrem no ambiente aquático em baixas concentrações devido a capacidade de diluição em corpos hídricos. Entretanto, mesmo em baixas concentrações, estes xenobióticos podem causar efeitos crônicos aos organismos quando estes são expostos durante longos períodos, afetando seu comportamento, desenvolvimento e reprodução (de Souza et al., 2020; Gillis, 2012; Plahuta et al., 2017).

A agricultura também é capaz de causar grandes impactos no ecossistema aquático. As atividades agrícolas fazem uso de uma grande quantidade de compostos químicos que podem atingir o corpo hídrico por meio do escoamento superficial e deposição atmosférica. Dentre os principais compostos químicos utilizados pela agricultura, os agrotóxicos e os fertilizantes causam grande preocupação uma vez que podem causar efeitos nocivos aos organismos aquáticos (Rasmussen et al., 2015).

Os agrotóxicos podem causar efeitos comportamentais, fisiológicos e até levar os organismos não-alvo à morte devido à sua elevada toxicidade (Kumar et al., 2010; Nordborg et al., 2017; Pérez-Parada et al., 2018). Já o aporte de fertilizantes em um corpo hídrico pode contribuir significativamente para o processo de eutrofização, que é caracterizado pelo enriquecimento de nutrientes na água, podendo levar a proliferação de organismos

fotossintetizantes, como algas verdes e cianobactérias, incluindo aquelas produtoras de toxinas, e alterar a comunidade do ambiente contaminado (Ortiz-Reyes and Anex, 2018). Nutrientes, como o nitrogênio, podem apresentar formas tóxicas, como a amônia, o nitrato e o nitrito, que podem causar toxicidade em organismos aquáticos (Camargo and Alonso, 2006). Além disso, estas atividades também geram uma grande quantidade de sedimentos erodidos, que contribuem para o processo de assoreamento de rios e lagos.

A indústria, por sua vez, emite uma grande variedade de metais pesados e compostos químicos orgânicos e inorgânicos que podem causar efeitos tóxicos aos organismos expostos, levando à mortalidade ou comprometendo o seu ciclo de vida (Singh and Chandra, 2019; Zhou et al., 2008). A mineração é uma das atividades que mais contribuem com o aporte de sedimentos e substâncias químicas tóxicas em ambientes aquáticos (Goher et al., 2019). A seguir, a Tab. 1 lista os principais poluentes de ecossistemas aquáticos, bem como seus efeitos no ambiente aquático e suas fontes mais comuns.

Considerando o cenário atual de intensa degradação de corpos hídricos em todo o mundo, a preocupação da comunidade científica sobre os efeitos nocivos que poluentes podem causar na comunidade biológica só aumenta. Principalmente devido ao fato de que alguns destes poluentes apresentam capacidade de bioacumulação e baixa biodegradabilidade, o que contribui para a sua persistência no ambiente (Häder et al., 2020).

A compreensão das propriedades físicas e químicas de poluentes, as vias de entrada no ambiente aquático, o comportamento na coluna d’água e a forma como atuam nos indivíduos, populações e na comunidade torna-se cada vez mais necessária. Estas informações possibilitam a proposição de ações e diretrizes que promovam a mitigação dos impactos causados pelas atividades humanas.

Tab. 1. Principais poluentes e seus efeitos em ecossistemas aquáticos.

Tipo de poluente	Efeito	Fonte
Matéria orgânica	Contaminação fecal, redução do oxigênio disponível para organismos aquáticos, eutrofização	Esgoto doméstico e efluentes industriais, resíduos agropecuários.
Nutrientes	Eutrofização, redução da penetração da luz solar no ambiente aquático	Esgoto doméstico, resíduos agropecuários e fertilizantes.
Sedimentos	Elevação da turbidez da água, assoreamento de corpos hídricos e comprometimento de cadeias alimentares e outros processos.	Erosão causada pelo uso e ocupação do solo indiscriminado, mineração, agricultura.
Metais pesados	Efeito carcinogênico, danos a estruturas celulares, alterações nos sistemas fisiológicos de espécies aquáticas, letalidade.	Efluentes industriais, mineração e produtos químicos domésticos.
Compostos químicos orgânicos e inorgânicos	Alterações em sistemas fisiológicos de espécies aquáticas, letalidade.	Efluentes industriais, agricultura, mineração, produtos químicos domésticos.
Desreguladores endócrinos	Alterações nos sistemas endócrino e reprodutivo de espécies aquáticas.	Esgoto doméstico, efluentes industriais.

ECOTOXICOLOGIA AQUÁTICA

A ecotoxicologia aquática surge como uma ciência que permite compreender de que modo determinadas substâncias de origem antrópica atuam sobre os organismos aquáticos. Esta compreensão se dá por meio da realização de ensaios ecotoxicológicos utilizando organismos representativos da coluna d'água ou do sedimento de corpos hídricos. A partir destes ensaios é possível determinar as concentrações que causam efeitos nocivos à biota

aquática e estabelecer limites permissíveis para a proteção da vida aquática (Zagatto and Bertoletti, 2008).

Diversas metodologias já foram padronizadas por órgãos ambientais de todo o mundo, como a Organization for Economic Co-Operation and Development (OECD) e Internacional Organization for Standardization (ISO). No Brasil, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabelece normas e métodos para avaliação da toxicidade aquática utilizando diferentes organismos, como *Daphnia* sp. (ABNT 12713/16), *Ceriodaphnia* sp. (ABNT 13373/17), *Hyalella* sp. (ABNT 15470/13), peixes (ABNT 15088/16) e algas clorofíceas (ABNT 12648/18). Estas normas propõem diferentes técnicas de fácil e rápida execução e análise dos resultados, o que faz com que estas metodologias sejam amplamente adotadas tanto em pesquisas de cunho científico, como no controle da poluição por empresas e órgãos fiscalizadores.

Durante muito tempo, a toxicologia ambiental utilizou os ensaios em escala de microcosmos focando no entendimento dos efeitos tóxicos agudos. Para isso, a toxicidade aguda e as relações dose-resposta eram usadas para determinar as concentrações efetivas e letais sobre organismos-modelo (Boone and James, 2005). Esta abordagem desconsiderava os possíveis efeitos crônicos de uma exposição prolongada a baixas concentrações dos compostos avaliados. Atualmente, uma nova perspectiva sobre os efeitos de compostos xenobióticos tem sido considerada em pesquisas científicas. Assim, diferentes métodos de avaliação têm sido desenvolvidos, avaliando não somente os efeitos agudos observados em um curto período de exposição, normalmente imobilidade ou mortalidade, mas também os efeitos crônicos, associados ao crescimento, desenvolvimento, reprodução e comportamento.

De modo geral, os ensaios ecotoxicológicos são desenvolvidos em condições laboratoriais utilizando uma única espécie como bioindicador. Neste caso, estes ensaios laboratoriais são denominados microcosmos, ou seja, utilizam pequenos volumes de amostra e são desenvolvidos em condições controladas de laboratório. Este tipo de experimento permite avaliar compostos químicos de interesse ou ainda matrizes mais complexas, como efluentes e amostras ambientais. Em todos os casos, variáveis como temperatura e luminosidade são controladas a fim de garantir a reprodutibilidade e

repetibilidade dos ensaios, obtendo assim resultados mais confiáveis (Albarano et al., 2020; Merlin et al., 1992; Odum, 1984).

Dentro do espectro laboratorial, os microcosmos podem ser estáticos ou semi-estáticos (Fig. 2). Os sistemas estáticos consistem em bioensaios em que a solução-teste não é renovada, ou seja, ela é mantida do início ao fim do experimento. Por serem simples e apresentarem um baixo custo, estes sistemas são amplamente utilizados em testes agudos de curta duração. Já nos sistemas semi-estáticos, ocorre a troca parcial ou total da solução de interesse. Embora os organismos sejam manuseados constantemente, o que pode causar seu estresse, o método semi-estático é adequado caso uma substância seja pouco estável sob determinadas condições ambientais ou apresente elevada volatilidade (Caquet et al., 2000; Odum, 1984).

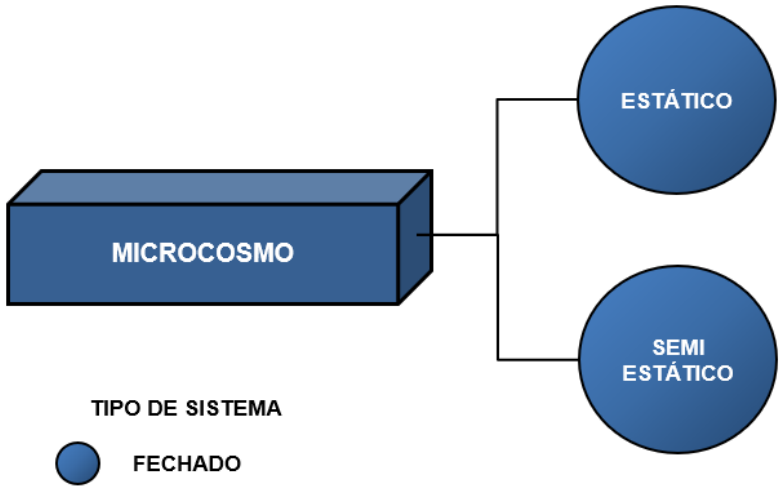


Fig. 2. Sistemas de exposição de experimentos laboratoriais.

Devido às diferentes variáveis envolvidas em um ambiente natural, a poluição hídrica é um aspecto ambiental que afeta os ecossistemas aquáticos de forma bastante complexa. Uma série de fatores bióticos e abióticos do ambiente pode influenciar o efeito dos contaminantes nos organismos. Esta complexidade pode não ser facilmente replicada por ensaios toxicológicos realizados em laboratório (Boone e James, 2005). Além disso, estes experimentos possuem uma dificuldade em avaliar a parte e o todo em

conjunto, ou seja, os resultados gerados dizem respeito a uma única espécie, desconsiderando sua rede de interações ecológicas em um ambiente natural.

Embora amplamente utilizados, os ensaios em escala de microcosmo não possuem o compromisso de reproduzir a complexidade do ambiente natural, mas sim, fornecer informações rápidas e necessárias para a tomada de medidas que possam auxiliar agências fiscalizadoras no controle desses compostos no ambiente.

A compreensão dos fatores que influenciam a dinâmica de uma comunidade biológica depende de sua biodiversidade, das interações diretas e indiretas na teia alimentar e de fatores abióticos, temporais e espaciais. Deste modo, os avanços no conhecimento nesta área resultaram de estudos em sistemas artificiais que tinham como objetivo obter resultados cada vez mais próximos daqueles observados no ambiente natural, os chamados mesocosmos (Wilbur, 1997).

SISTEMAS EM ESCALA DE MESOCOSMOS COMO FERRAMENTA PARA COMPREENSÃO DOS EFEITOS DE POLUENTES AQUÁTICOS

Os experimentos em escala de mesocosmos têm como objetivo principal obter resultados mais próximos daqueles observados no ambiente natural. Estas metodologias têm sido bastante utilizadas, sobretudo no meio acadêmico, com o intuito de melhor compreender os processos ecológicos, dentre eles a resposta causada pelos compostos de origem antrópica no ecossistema aquático (Odum, 1984).

Mesocosmos aquáticos são ferramentas normalmente utilizadas em pesquisas de ecologia e ecotoxicologia aquática. Os mesocosmos são maiores, quando comparados aos microcosmos, e são considerados modelos simplificados do mundo real por consistir em sistemas que buscam simular algum aspecto de um ecossistema. O termo mesocosmo foi adotado pois o método apresenta tamanho moderado, estando entre os microcosmos de laboratório e o ambiente natural, grande e complexo, denominado macrocosmo. Estes sistemas promovem um balanço entre o controle dos experimentos de laboratório e as condições ambientais observadas em comunidades aquáticas (Boone e James, 2005; Caquet et al., 2000). Além

disso, permite a geração de uma grande quantidade de informações, uma vez que cria um ambiente onde a parte e o todo pode ser investigado simultaneamente.

Os sistemas de mesocosmos permitem mimetizar condições como a composição de espécies da comunidade, variações de temperatura, limitação de alimento e a presença de efeitos indiretos sobre a comunidade. Estes constituintes da comunidade aquática são importantes quando se busca avaliar os impactos de estressores em um ecossistema (Mikó et al., 2015; Odum, 1984; Tonetta et al., 2018; Weir et al., 2014).

Tipos de sistemas de mesocosmos

Os experimentos em mesocosmos podem ser desenvolvidos tanto em condições laboratoriais como no ambiente natural. E a escolha do modelo a ser utilizado dependerá das variáveis ambientais que se pretende ter o controle durante o estudo (Fig. 3).

Os modelos laboratoriais indoor, por exemplo, têm sido desenvolvidos com o intuito de avaliar como determinadas características ambientais podem influenciar nos impactos causados por xenobióticos em organismos aquáticos. Este modelo consiste em canais ou tanques artificiais mantidos em laboratório. Neste caso, é possível combinar o controle e a reprodução de condições ambientais.

No ambiente natural, os experimentos podem ser realizados a partir de lagos, fontes e canais artificiais criados para este objetivo (modelo outdoor). Este modelo trata-se de um ambiente onde é possível ter o controle de determinadas variáveis físicas, químicas e biológicas. Um sistema de mesocosmo também pode ser constituído de uma área cercada no próprio hábitat, contendo solo, água ou biota representativa (modelo *in situ*). Neste caso, trata-se de um sistema aberto, onde não há o controle das variáveis ambientais (Caquet et al., 2000; Rowe and Dunson, 1994).

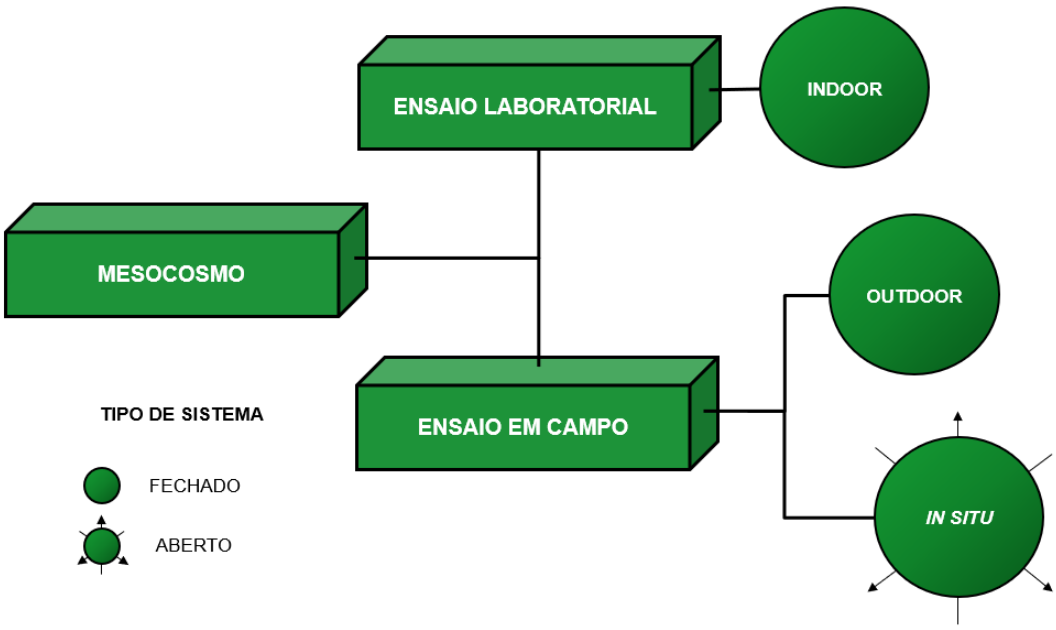


Fig. 3. Sistemas de exposição de experimentos em escala de mesocosmo.

De modo geral, os modelos adotados para os estudos de campo em escala de mesocosmos podem ser classificados como fechados, onde a entrada e a saída dos compostos ocorrem de forma controlada, ou abertos, em que não há o controle das concentrações destes estressores, dependendo exclusivamente de sua presença no ambiente.

Quando se busca obter resultados mais realistas deve-se considerar a aplicação de sistemas de mesocosmos *in situ*, uma vez que este está diretamente inserido no ambiente de estudo. Entretanto, este modelo apresenta algumas limitações como susceptibilidade a intempéries, vandalismo, fuga de organismos modelo do sistema, predação por outras espécies que possam invadir o sistema e a falta de controle de variáveis ambientais. Esta última variável impede a realização de um planejamento experimental onde se busca determinar as condições ambientais em que o composto pode ser mais ou menos nocivo. Deste modo, diferentes modelos outdoor e indoor têm sido propostos a fim de aprofundar o conhecimento acerca dos poluentes no ambiente aquático e eliminar variáveis que possam comprometer o estudo.

Não há um consenso na literatura sobre a dimensão e o modelo ideal de um sistema de análise ecotoxicológica para que ele seja considerado um mesocosmo. Quanto ao tamanho do sistema, alguns autores propuseram diferentes volumes que variam de 1 a 10 m^3 (Guanguo, 1990), de 1 e 300m^3

(La Point et al., 2018) e de 0,1 e 1000 m³ (Graney et al., 1995). De modo geral, quanto maior o sistema maior será a quantidade e a complexidade de dados obtidos, o que dificultaria a compreensão dos resultados. Neste caso, modelos de mesocosmos em menor escala podem facilitar tanto a obtenção como a compreensão dos resultados.

Diferentes layouts de mesocosmos têm sido aplicados. A escolha do modelo deve considerar o tipo de ambiente simulado, os organismos utilizados e as características do composto avaliado, bem como suas vias de entrada e suas concentrações no ambiente. O conhecimento prévio das características físicas e químicas do poluente é de grande importância, uma vez que podem influenciar sua estabilidade e persistência no ambiente aquático, bem como as variáveis ambientais que podem influenciar na dinâmica deste composto no corpo hídrico. No caso de experimentos *in situ*, o conhecimento das condições ambientais do local onde o estudo será realizado é fundamental para garantir um bom desenvolvimento da pesquisa.

Bioindicadores utilizados em ensaios em escala de mesocosmo

Em ensaios ecotoxicológicos recomenda-se o uso de mais de uma espécie de bioindicador. O uso de espécies diferentes permite a compreensão do efeito sobre a comunidade aquática e não somente sobre uma população (Costa et al., 2008). Uma vantagem dos sistemas de mesocosmos é que, dependendo do modelo adotado, a avaliação de diferentes espécies pode ocorrer simultaneamente, o que difere dos estudos em microcosmos nos quais os organismos são avaliados separadamente (Queiroz, 2019).

Os sistemas de mesocosmos permitem inúmeras abordagens ecológicas para a avaliação de um poluente. É possível utilizar organismos-modelo cultivados em laboratório em um experimento que simula uma condição existente no ambiente natural (Queiroz, 2019) ou ainda utilizar espécies nativas do corpo hídrico em questão e expô-las a um possível cenário de contaminação (Shangguan et al., 2017).

Em experimentos que utilizam modelos de mesocosmos *in situ*, realizados em uma área do próprio ambiente, é possível utilizar os organismos presentes no local onde o sistema foi instalado. Nestes estudos, comumente

são utilizadas comunidades planctônicas e bentônicas que possuem grande número de indivíduos (Bashnin et al., 2019; Shangguan et al., 2017). Outra possibilidade é a inserção de organismos-modelo cultivados em laboratório dentro do sistema teste (Egea-Serrano and Tejedo, 2014). Nesta abordagem, o uso de organismos alóctones cultivados em laboratório pode ser uma alternativa viável, porém espécies autóctones podem trazer informações mais próximas da realidade. Além disso, deve-se tomar cuidado para que espécies alóctones não sejam inseridas no ambiente de estudo.

No caso de sistemas de mesocosmos outdoor ou indoor, os organismos podem ser coletados de ambientes naturais onde não haja ocorrência de poluição ou ainda utilizar bioindicadores cultivados em laboratório (Berghahn et al., 2012; Novelli et al., 2015; Weir et al., 2014). Considerando o atual estado de preservação dos mananciais brasileiros (De Mello et al., 2018; Mello et al., 2018), a utilização de organismos de ambientes naturais pode não ser uma alternativa viável devido à dificuldade de acesso a corpos hídricos totalmente preservados, bem como a dificuldade de se garantir que estes organismos nativos não foram expostos a qualquer poluente.

Ambiente mimetizado em um sistema de mesocosmo

Os ecossistemas aquáticos superficiais podem ser classificados como lênticos e lóticos, dependendo do padrão de movimentação de suas águas. Os ecossistemas lênticos, representados por lagos, lagoas e reservatórios, são ambientes que apresentam pouco ou nenhum fluxo de água. Diferentemente, os ambientes lóticos são definidos como aqueles que possuem correnteza permanente que movimenta suas águas de um ponto a montante (nascente) até a sua jusante (foz) (circulação horizontal), ou seja, rios e riachos (Esteves, 2011).

A movimentação das águas é uma variável importante para a execução destes experimentos, uma vez que é capaz de determinar os organismos que habitam neste local. É esperado que organismos que naturalmente ocorrem em ambientes com pouca movimentação das águas sejam utilizados em sistemas lênticos. Da mesma forma que organismos que comumente ocorrem em rios devam ser utilizados em sistemas lóticos. A inadequação das espécies ao tipo

de sistema escolhido pode causar situações de estresse dos indivíduos testados, o que afetaria diretamente o resultado da pesquisa.

A movimentação de massas de água em um corpo hídrico também pode influenciar no destino do composto na coluna d'água. Uma vez na coluna d'água, os poluentes podem permanecer dissolvidos na água ou ainda se acumular no sedimento presente no fundo dos mananciais. Em ambientes lênticos, há uma tendência de que determinados tipos de poluentes permaneçam no leito do rio devido à baixa circulação. Enquanto em ecossistemas lóticos, a intensa circulação horizontal e vertical pode promover a constante suspensão de compostos depositados no sedimento (Aljaibachi et al., 2020; Jaiswal and Pandey, 2018; Nayar et al., 2004; Newcombe and MacDonald, 1991) (Fig. 4). O destino de um xenobiótico em um ecossistema aquático deve ser considerado, uma vez que tanto as comunidades planctônica, nectônica e bentônica podem ser expostas ao poluente em questão.

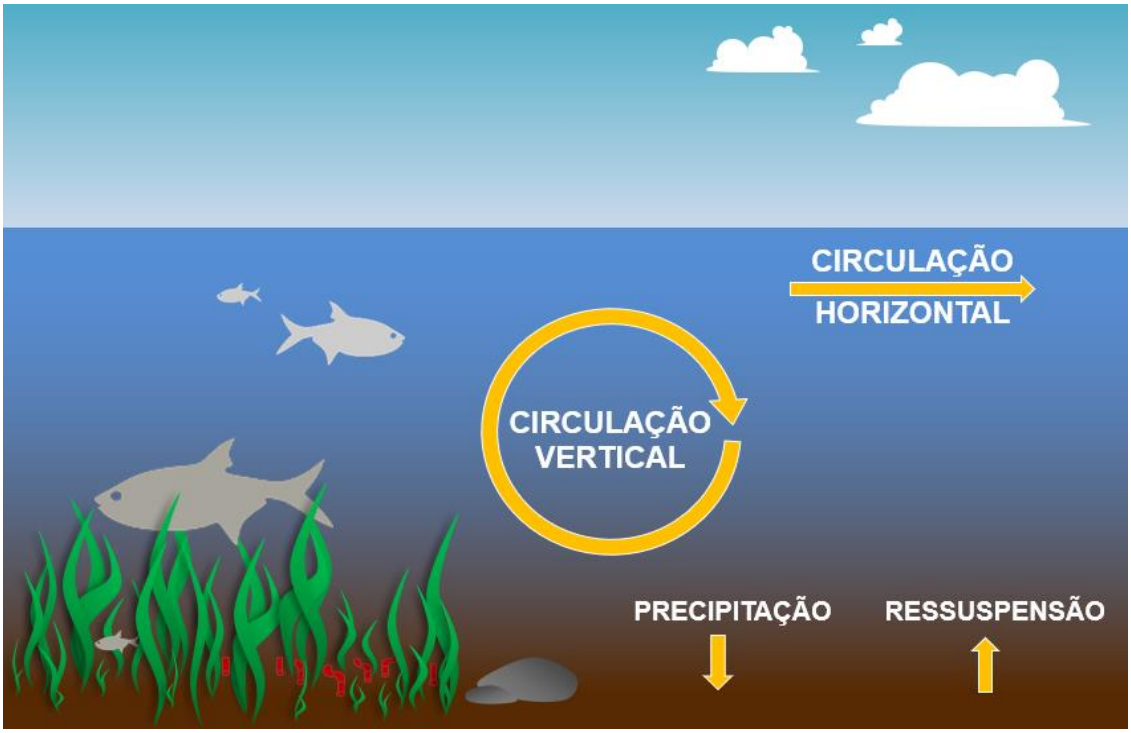


Fig. 4. Vias de entrada e comportamento de poluentes na coluna d'água.

A fim de simular ambientes lênticos e lóticos, diferentes modelos de mesocosmos lóticos e lênticos têm sido propostos. Em estudos indoor e outdoor, tanques de diferentes volumes podem ser empregados a fim de simular ambientes lênticos. Enquanto canais artificiais que contam com sistemas de bombeamento para simular a vazão de um rio têm sido

desenvolvidos para simular ambientes lóticos (Fig. 5) (Boone e James, 2005; Rowe and Dunson, 1994).

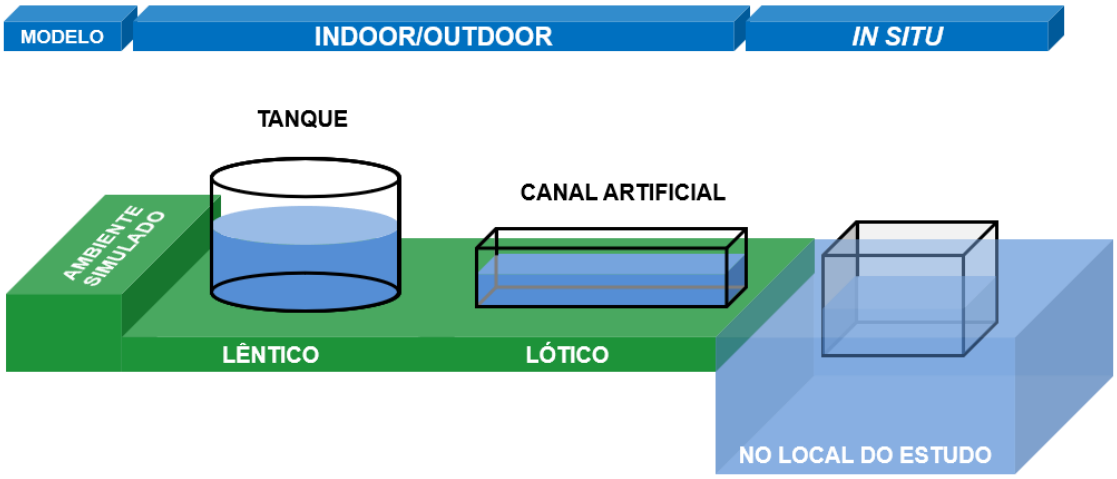


Fig. 5. Modelos e tipos de ambientes simulados em ensaios de mesocosmos.

A fim de simular ambientes lênticos, tanques são comumente utilizados na avaliação ecotoxicológica de poluentes. Berghahn et al. (2012) avaliaram os efeitos do pesticida neonicotinóide imidacloprido sobre macroinvertebrados bentônicos. Para isto, utilizaram um modelo de mesocosmos lótico, no qual os organismos eram expostos repetidamente ao pesticida durante um determinado período ao longo de uma semana, simulando o processo de aplicação do pesticida em lavouras. Os autores observaram efeito sobre o comportamento, imobilidade e mortalidade destes organismos. Böttger et al. (2013), em um experimento semelhante, não observaram efeitos como mortalidade ou imobilidade sobre *Gammarus roeseli*, porém ao fim dos experimentos houve uma redução das ninhadas produzidas.

Os efeitos do inseticida tiametoxam sobre a comunidade zooplanctônica foram investigados em um sistema de mesocosmo constituídos por tanques de polietileno com volume de 4,13 m³. Os resultados demonstraram que durante o período de exposição de 56 dias, concentrações de até 500 $\mu g.L^{-1}$ do inseticida não foram capazes de causar efeitos deletérios na comunidade zooplanctônica, considerando a abundância e a diversidade destes organismos (Lobson et al., 2018).

Outro sistema que tem sido utilizado na avaliação dos efeitos de poluentes sobre os ecossistemas aquáticos consiste em canais artificiais que simulam ambientes lóticos. O modelo indoor comumente é o mais utilizado devido a facilidade de execução e a possibilidade de controle de variáveis ambientais.

Experimentos em mesocosmo lótico outdoor foram realizados com o intuito de melhor compreender os efeitos do desregulador endócrino bisfenol A sobre organismos aquáticos de diferentes níveis tróficos. Neste estudo foram utilizados grandes canais com 20 m de comprimento, 1m de largura e coluna d'água de 30 cm de profundidade. Além disso, os experimentos foram conduzidos por um longo período (165 dias). Os pesquisadores observaram impactos sobre a abundância e estrutura das populações de macrófitas, macroinvertebrados e peixes na concentração de 100 $\mu g.L^{-1}$ e efeitos sobre gônadas de peixes fêmeas e machos nas concentrações de 1 e 10 $\mu g.L^{-1}$, respectivamente (De Kermoysan et al., 2013).

Canais artificiais indoor foram utilizados para avaliar o efeito crônico do pesticida atrazina sobre o comportamento de moluscos das espécies *Physa acuta* e *Ancylus fluviatilis*. Neste estudo, os canais foram feitos em acrílico e possuíam 170 cm de comprimento, 20 cm de largura e 20 cm de profundidade. Os resultados da pesquisa indicaram uma redução no deslocamento destes organismos quando expostos ao pesticida. Além disso, foram observadas lesões no tecido renal após 10 dias de exposição ao composto em concentrações acima de 100 $\mu g.L^{-1}$ (Rosés et al., 1999).

Outro estudo utilizando este sistema foi desenvolvido com o objetivo de simular eventos de contaminação reais em ecossistemas aquáticos lóticos causados pelo inseticida neonicotinóide imidacloprido. Neste caso, o sistema era constituído por um canal artificial com capacidade para 8 L e um reservatório com capacidade para 12 L. Além de contar com bombas que promoviam a circulação da água entre o canal e o reservatório. Como bioindicadores foram utilizados o crustáceo *Daphnia similis*, as larvas do inseto *Chironomus sancticaroli* e o peixe *Danio rerio*, os quais foram expostos simultaneamente para avaliação da toxicidade aguda do agrotóxico. Os organismos foram mantidos isolados dentro do sistema a fim de evitar a predação, pois, neste caso, buscou-se avaliar apenas a mortalidade e as

alterações fisiológicas causadas pelo inseticida. Embora o modelo experimental adotado apresentasse menor complexidade ecológica, o sistema em questão permitia a realização de experimentos promovendo maiores interações entre os organismos. Os autores constataram que a maior concentração do imidacloprido detectada em águas superficiais (320,0 $\mu g.L^{-1}$) é capaz de eliminar populações de insetos aquáticos, uma vez que o experimento apresentou 100% de mortalidade em *C. sancticaroli*. Além disso, enzimas responsáveis pelo processo de detoxificação em *D. rerio* apresentaram alterações após exposição ao composto (Queiroz, 2019).

Matrizes mais complexas, como efluentes domésticos, também podem ser utilizadas em mesocosmos baseados em canais artificiais. Pereda et al. (2019) demonstraram que o biofilme de ambientes aquáticos sofreu estresse após a exposição a concentrações elevadas de efluentes domésticos, comprometendo a decomposição da matéria orgânica por estes organismos. Segundo os autores, a complexidade do poluente também gera resultados complexos.

Sistemas de mesocosmos realizados *in situ* são ainda mais complexos e podem ser desenvolvidos de diferentes formas. A fim de avaliar os efeitos de metais pesados sobre a comunidade planctônica, Nayar et al. (2004) optaram por utilizar câmaras transparentes onde foram acondicionados os organismos fitoplanctônicos obtidos a partir da filtragem de 20 L de água coletada em um lago. À esta câmara foram adicionados sais de diferentes metais compondo tratamentos distintos. As câmaras foram mantidas submersas no lago de onde a água foi coletada durante 5 dias. Metais como cobre, níquel e chumbo causaram efeitos tóxicos que resultaram na inibição do fitoplâncton e bactérias autótrofas.

Em um lago altamente eutrofizado, Tang et al. (2018) desenvolveram um experimento *in situ* para avaliar a eficiência da adição de caulinita modificada com quitosana em reestabelecer o equilíbrio do ambiente dominado por fitoplâncton e melhorar a qualidade da água. A caulinita foi adicionada em compartimentos de 2,5 m x 2,5 m alocados dentro do lago eutrofizado. O experimento foi conduzido durante 48 dias e ao longo deste período os parâmetros de qualidade da água associados ao grau de trofia foram determinados. A adição da caulinita melhorou os parâmetros de qualidade da

água e reduziu a biomassa fitoplanctônica. Além disso, promoveu o crescimento de macrófitas submersas que auxiliaram na redução da turbidez da água.

Os efeitos tóxicos crônicos, após uma exposição prolongada a baixas concentrações, também podem ser avaliados a partir destes sistemas, uma vez que permitem a avaliação por períodos mais extensos, o que nem sempre é possível em experimentos em microcosmos. Deste modo, é possível avaliar o efeito dos estressores de interesse sobre gerações sequenciais do organismo, permitindo a compreensão sobre o ciclo de vida e reprodução dos organismos expostos, bem como observar distúrbios secundários e terciários dos poluentes (Hayasaka et al., 2012).

Além de ensaios ecotoxicológicos, experimentos em escala de mesocosmos também podem ser usados para compreender como os poluentes se comportam em um corpo hídrico em diferentes condições ambientais.

Tanques outdoors foram utilizados para mimetizar ecossistemas pelágicos na avaliação dos efeitos de mudanças climáticas na distribuição de poluentes orgânicos. O sistema consistia em tanques de 1m³ acondicionados em piscinas que possuíam sistemas de circulação com controle de temperatura. Para esta análise os pesquisadores desenvolveram diferentes cenários a partir da temperatura e de concentrações de carbono orgânico dissolvido no sistema. Os resultados apresentados demonstram que poluentes orgânicos apresentaram maior persistência no ecossistema no cenário com maior nível de carbono orgânico dissolvido na água. Além disso, na maior temperatura avaliada (18° C) foram detectadas as menores concentrações de poluentes (Ripszam et al., 2015).

Em outro trabalho, pesquisadores avaliaram o destino de fragmentos de poliestireno (15 µm) em um corpo hídrico utilizando um sistema de mesocosmo outdoor constituído por tanques. Os resultados demonstram que em ambientem lênticos há uma tendência dos fragmentos de microplásticos suspensos na coluna d'água se depositarem no sedimento ao longo do tempo. Além disso, os autores demonstraram que variações de temperatura e precipitação não estão relacionadas com o número de fragmentos de microplásticos na coluna d'água (Aljaibachi et al., 2020).

Devido a sua proximidade às condições ambientais, os experimentos ecotoxicológicos em mesocosmos podem apresentar resultados diferentes dos observados em laboratório.

Em estudos avaliando os efeitos de compostos nitrogenados sobre larvas do anfíbio *Pelophylax perezi*, (Egea-Serrano and Tejedo, 2014) utilizaram tanto sistemas de mesocosmos outdoor como *in situ*. Os autores observaram diferenças nos resultados obtidos em cada um dos sistemas. Nos ensaios em mesocosmos, houve uma redução na massa e no crescimento das larvas de *P. perezi* expostas aos compostos nitrogenados, o que não foi observado nos ensaios utilizando mesocosmo *in situ*.

Discrepâncias entre os resultados obtidos em testes ecotoxicológicos em escala laboratorial e mesocosmos foram observadas em experimentos que avaliaram o efeito do pesticida glifosato sobre girinos de rãs *Rana damaltina*. Em laboratório houve alta taxa de mortalidade, redução da massa corpórea e aumento no tempo de metamorfose dos organismos. Diferentemente, em escala de mesocosmos a taxa de sobrevivência não foi afetada e o tempo de metamorfose foi reduzido. Segundo os autores, esta diferença sugere que os testes realizados em laboratório não são capazes de predizer corretamente os efeitos dos pesticidas no ambiente natural por não conseguirem reproduzir suas condições (Mikó et al., 2015).

A diferença observada entre os modelos de microcosmos e mesocosmos pode estar associada a fatores como a diferença entre populações envolvidas, disponibilidade de alimento, competição interespecífica, biodegradação e estratificação dos compostos avaliados. Os testes realizados em menor escala podem não ser capazes de predizer corretamente os efeitos dos pesticidas no ambiente natural, por não conseguirem reproduzir as condições ambientais (Mikó et al., 2015). Assim, quando se busca avaliar os efeitos tóxicos de poluentes em um corpo hídrico é conveniente considerar os cenários naturais mais realistas (Egea-Serrano and Tejedo, 2014).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A complexidade do ecossistema aquático e os processos aos quais os contaminantes estão sujeitos no ambiente pode dificultar a extrapolação dos dados obtidos em laboratório para a escala ambiental. Estudos em mesocosmos podem auxiliar na validação de resultados obtidos em escala laboratorial, melhorando a compreensão dos reais impactos de xenobióticos sobre os ecossistemas aquáticos.

Do ponto de vista da conservação da biodiversidade é necessário compreender como ecossistemas podem reagir e se recuperar da exposição de compostos químicos tóxicos. Deste modo, experimentos em mesocosmos são uma poderosa ferramenta para monitoramento e predição de impactos causados por poluentes em uma variedade de comunidades aquáticas. Além disso, os mesocosmos são instrumentos valiosos que permitem explorar a influência do tempo e de variáveis ambientais na estrutura ecológica dos ecossistemas aquáticos perturbados por efeitos secundários e terciários dos poluentes.

Embora apresentem algumas limitações, os testes em microcosmos envolvendo uma única espécie são bastante relevantes, pois fornecem informações rápidas, conclusivas e decisivas sobre a toxicidade de substâncias, auxiliando no manejo e gestão dos recursos hídricos. Assim, os estudos em mesocosmos, quando realizados simultaneamente ou como uma etapa posterior à realização de ensaios laboratoriais usando uma única espécie, combinaria a precisão e agilidade do laboratório com a realidade do campo. A junção destes modelos traria informações relevantes a fim de assegurar a proteção dos ecossistemas aquáticos, além de fornecer uma base para desenvolvimento de um modelo de avaliação ecotoxicológica cada vez mais eficaz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albarano, L., Costantini, M., Zupo, V., Lofrano, G., Guida, M., Libralato, G., 2020. Marine sediment toxicity: A focus on micro- and mesocosms towards remediation. Sci. Total Environ. 708, 134837. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134837

Aljaibachi, R., Laird, W.B., Stevens, F., Callaghan, A., 2020. Impacts of polystyrene microplastics on Daphnia magna: A laboratory and a mesocosm study. Sci. Total Environ. 705, 135800. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135800

Bashnin, T., Verhaert, V., De Jonge, M., Vanhaecke, L., Teuchies, J., Bervoets, L., 2019. Relationship between pesticide accumulation in transplanted zebra mussel (Dreissena polymorpha) and community structure of aquatic macroinvertebrates. Environ. Pollut. 252, 591–598. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.140

Berghahn, R., Mohr, S., Hübner, V., Schmiediche, R., Schmiedling, I., Svetich-Will, E., Schmidt, R., 2012. Effects of repeated insecticide pulses on macroinvertebrate drift in indoor stream mesocosms. Aquat. Toxicol. 122–123, 56–66. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.05.012

Boone, M., James, S., 2005. Aquatic and terrestrial mesocosms in amphibian ecotoxicology. Appl. Herpetol. 2, 231–257. https://doi.org/10.1163/1570754054507442

Böttger, R., Feibicke, M., Schaller, J., Dudel, G., 2013. Effects of low-dosed imidacloprid pulses on the functional role of the caged amphipod Gammarus roeseli in stream mesocosms. Ecotoxicol. Environ. Saf. 93, 93–100. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.04.006

Bruno, D., Belmar, O., Sánchez-Fernández, D., Guareschi, S., Millán, A., Velasco, J., 2014. Responses of Mediterranean aquatic and riparian communities to human pressures at different spatial scales. Ecol. Indic. 45, 456–464. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.04.051

Camargo, J.A., Alonso, Á., 2006. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. Environ. Int. 32, 831–849. https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.002

Caquet, T., Lagadic, L., Sheffield, S.R., 2000. Mesocosms in ecotoxicology (1): Outdoor aquatic systems. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 165, 1–38. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1172-3_1

Costa, R.C., Olivi, P., Botta, C.M.R., Espíndola, E.L.G., 2008. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. Quim. Nova 31, 1820–1830. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038

De Kermoysan, G., Joachim, S., Baudoin, P., Lonjaret, M., Tebby, C., Lesaulnier, F., Lestremau, F., Chatellier, C., Akrour, Z., Pheron, E., Porcher, J.M., Péry, A.R.R., Beaudouin, R., 2013. Effects of bisphenol A on different trophic levels in a lotic experimental ecosystem. Aquat. Toxicol. 144–145, 186–198. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.09.034

de Souza, R.M., Seibert, D., Quesada, H.B., de Jesus Bassetti, F., Fagundes-Klen, M.R., Bergamasco, R., 2020. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review, Process Safety and Environmental

Protection. https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035

do Amaral, A.M.B., de Lima Costa Gomes, J., Weimer, G.H., Marins, A.T., Loro, V.L., Zanella, R., 2018. Seasonal implications on toxicity biomarkers of Loricariichthys anus (Valenciennes, 1835) from a subtropical reservoir. Chemosphere 191, 876–885. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.114

Dudgeon, D., 2019. Multiple threats imperil freshwater biodiversity in the Anthropocene. Curr. Biol. 29, R960–R967. https://doi.org/10.1016/j.cub.2019.08.002

Egea-Serrano, A., Tejedo, M., 2014. Contrasting effects of nitrogenous pollution on fitness and swimming performance of Iberian waterfrog, Pelophylax perezi (Seoane, 1885), larvae in mesocosms and field enclosures. Aquat. Toxicol. 146, 144–153. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.11.003

Esteves, F.A., 2011. Fundamentos de Limnologia, 3a ed. Interciência, Rio de Janeiro.

Gillis, P.L., 2012. Cumulative impacts of urban runoff and municipal wastewater effluents on wild freshwater mussels (Lasmigona costata). Sci. Total Environ. 431, 348–356. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.061

Goher, M.E., Ali, M.H.H., El-Sayed, S.M., 2019. Heavy metals contents in Nasser Lake and the Nile River, Egypt: An overview. Egypt. J. Aquat. Res. 45, 301–312. https://doi.org/10.1016/j.ejar.2019.12.002

Graney, R.L., Giesy, J.P., Clark, J.R., 1995. Field studies, in: RAND, G.M. (Ed.), Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment. CRC Press, Washington, pp. 257–305.

Guanguo, L., 1990. Different types of ecosystem experiments, in: Lalli, C.M. (Ed.), Enclosed Experimental Marine Ecosystems: A Review and Recomendations. Springer-Verlag, New York, pp. 7–19.

Häder, D.P., Banaszak, A.T., Villafañe, V.E., Narvarte, M.A., González, R.A., Helbling, E.W., 2020. Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications. Sci. Total Environ. 713, 136586. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136586

Hayasaka, D., Korenaga, T., Suzuki, K., Saito, F., Sánchez-Bayo, F., Goka, K., 2012. Cumulative ecological impacts of two successive annual treatments of imidacloprid and fipronil on aquatic communities of paddy mesocosms. Ecotoxicol. Environ. Saf. 80, 355–62. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.04.004

Jaiswal, D., Pandey, J., 2018. Impact of heavy metal on activity of some microbial enzymes in the riverbed sediments: Ecotoxicological implications in the Ganga River (India). Ecotoxicol. Environ. Saf. 150, 104–115. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.015

Kumar, A., Correll, R., Grocke, S., Bajet, C., 2010. Toxicity of selected pesticides to freshwater shrimp, Paratya australiensis (Decapoda: Atyidae): Use of time series acute toxicity data to predict chronic lethality. Ecotoxicol. Environ. Saf. 73, 360–369. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.09.001

La Point, T., Fairchild, J.F., Little, E.E., Finger, S.E., 2018. Laboratory and field techniques in ecotoxicology research: strengths and limitations, in: BODOU, A. (Ed.), Aquatic Toxicology: Fundamentals, Concepts and Methodologies. CRC Press, Boca Raton, pp. 239–255.

Lobson, C., Luong, K., Seburn, D., White, M., Hann, B., Prosser, R.S., Wong, C.S., Hanson, M.L., 2018. Fate of thiamethoxam in mesocosms and response of the zooplankton community. Sci. Total Environ. 637–638, 1150–1157. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.087

Mello, K., Valente, R.A., Randhir, T.O., Santos, A.C.A., Vetorazzi, C.A., 2018a. Effects of land use and land cover on water quality of low-order streams in Southeastern Brazil: Watershed versus riparian zone. Catena 167, 130–138. https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.04.027

Mello, K., Valente, R.A., Randhir, T.O., Vettorazzi, C.A., 2018b. Impacts of tropical forest cover on water quality in agricultural watersheds in southeastern Brazil. Ecol. Indic. 93, 1293–1301. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.06.030

Merlin, G., Thiebaud, H., Blake, G., Sembiring, S., Alary, J., 1992. Mesocosms' and microcosms' utilization for ecotoxicity evaluation of dichloromethane, a chlorinated solvent. Chemophere 24, 37–50.

Mikó, Z., Ujszegi, J., Gál, Z., Imrei, Z., Hettyey, A., 2015. Choice of experimental venue matters in ecotoxicology studies : Comparison of a laboratory-based and an outdoor mesocosm experiment. Aquat. Toxicol. 167, 20–30. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.07.014

Nayar, S., Goh, B.P.L., Chou, L.M., 2004. Environmental impact of heavy metals from dredged and resuspended sediments on phytoplankton and bacteria assessed in in situ mesocosms. Ecotoxicol. Environ. Saf. 59, 349–369. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2003.08.015

Newcombe, C.P., MacDonald, D., 1991. Effects of Suspended Sediments on Aquatic Ecosystems. North Am. J. Fish. Manag. 11, 72–82. https://doi.org/10.1577/1548-8675(1991)011<0072

Nordborg, M., Davis, J., Cederberg, C., Woodhouse, A., 2017. Freshwater ecotoxicity impacts from pesticide use in animal and vegetable foods produced in Sweden. Sci. Total Environ. 581–582, 448–459. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.153

Novelli, A., Vieira, B.H., Braun, A.S., Mendes, L.B., Daam, M.A., Espíndola, E.L.G., 2015. Impact of runoff water from an experimental agricultural field applied with Vertimec(®) 18EC (abamectin) on the survival, growth and gill morphology of zebrafish juveniles. Chemosphere 144, 1408–1414. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.004

Odum, E.P., 1984. The mesocosm. Bioscience 35, 419–422. https://doi.org/10.2307/1309598

Ortiz-Reyes, E., Anex, R.P., 2018. A life cycle impact assessment method for freshwater eutrophication due to the transport of phosphorus from agricultural production. J. Clean. Prod. 177, 474–482. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.255

Pereda, O., Acuña, V., von Schiller, D., Sabater, S., Elosegi, A., 2019. Immediate and legacy effects of urban pollution on river ecosystem functioning: A mesocosm experiment.

Pérez-Parada, A., Goyenola, G., Teixeira de Mello, F., Heinzen, H., 2018. Recent advances and open questions around pesticide dynamics and effects on freshwater fishes. Curr. Opin. Environ. Sci. Heal. 4, 38–44. https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.08.004

Plahuta, M., Tišler, T., Toman, M.J., Pintar, A., 2017. Toxic and endocrine disrupting effects of wastewater treatment plant influents and effluents on a freshwater isopod Asellus aquaticus (Isopoda, Crustacea). Chemosphere 174, 342–353. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.137

Queiroz, L.G., 2019. Efeitos tóxicos do inseticida neonicotinóide imidacloprido em organismos aquáticos não-alvo. Universidade de São Paulo.

Rasmussen, J.J., Wiberg-Larsen, P., Baattrup-Pedersen, A., Cedergreen, N., McKnight, U.S., Kreuger, J., Jacobsen, D., Kristensen, E.A., Friberg, N., 2015. The legacy of pesticide pollution: An overlooked factor in current risk assessments of freshwater systems. Water Res. 84, 25–32. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.021

Ripszam, M., Gallampois, C.M.J., Berglund, Å., Larsson, H., Andersson, a., Tysklind, M., Haglund, P., 2015. Effects of predicted climatic changes on distribution of organic contaminants in brackish water mesocosms. Sci. Total Environ. 517, 10–21. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.051

Rosés, N., Poquet, M., Muñoz, I., 1999. Behavioural and histological effects of atrazine on freshwater molluscs (Physa acuta Drap. and Ancylus fluviatilis Mull. Gastropoda). J. Appl. Toxicol. 19, 351–356. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1263(199909/10)19:5<351::AID-JAT588>3.0.CO;2-H

Rowe, C.L., Dunson, W.A., 1994. The Value of Simulated Pond Communities in Mesocosms for Studies of Amphibian Ecology and Ecotoxicology. J. Herpetol. 28, 346–356. https://doi.org/10.2307/1564534

Schmeller, D.S., Loyau, A., Bao, K., Brack, W., Chatzinotas, A., De Vleeschouwer, F., Friesen, J., Gandois, L., Hansson, S. V., Haver, M., Le Roux, G., Shen, J., Teisserenc, R., Vredenburg, V.T., 2018. People, pollution and pathogens – Global change impacts in mountain freshwater ecosystems. Sci. Total Environ. 622–623, 756–763. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.006

Shangguan, Y., Glibert, P.M., Alexander, J., Madden, C.J., Murasko, S., 2017. Phytoplankton assemblage response to changing nutrients in Florida Bay: Results of mesocosm studies. J. Exp. Mar. Bio. Ecol. 494, 38–53. https://doi.org/10.1016/j.jembe.2017.05.006

Singh, A.K., Chandra, R., 2019. Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards. Aquat. Toxicol. 211, 202–216. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.04.007

Statzner, B., Bêche, L.A., 2010. Can biological invertebrate traits resolve effects of multiple stressors on running water ecosystems? Freshw. Biol. 55, 80–119. https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2009.02369.x

Tang, X., Zhang, X., Cao, T., Ni, L., Xie, P., 2018. Reconstructing clear water state and submersed vegetation on behalf of repeated flocculation with modified soil in an in situ mesocosm experiment in Lake Taihu. Sci. Total Environ. 625, 1433–1445. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.008

Tonetta, D., Staehr, P.A., Obrador, B., Brandão, L.P.M., Brighenti, L.S., Petrucio, M.M., Barbosa, F.A.R., Bezerra-Neto, J.F., 2018. Effects of nutrients and organic matter inputs in the gases CO2 and O2: A mesocosm study in a tropical lake. Limnologica 69, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.limno.2018.02.001

Weir, S.M., Wooten, K.J., Smith, P.N., Salice, C.J., 2014. Phthalate ester leachates in aquatic mesocosms: Implications for ecotoxicity studies of endocrine disrupting compounds. Chemosphere 103, 44–50. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.097

Wilbur, H.M., 1997. Experimental Ecology of Food Webs: Complex Systems in Temporary Ponds. Ecology 78, 2279. https://doi.org/10.2307/2265892

Wilkinson, C.L., Yeo, D.C.J., Tan, H.H., Fikri, A.H., Ewers, R.M., 2018. Land-use change is associated with a significant loss of freshwater fish species and functional richness in Sabah, Malaysia. Biol. Conserv. 222, 164–171. https://doi.org/10.1016/j.biocon.2018.04.004

Yang, H., Zhao, Y., Wang, J.H., Xiao, W.H., Jarsjö, J., Huang, Y., Liu, Y., Wu, J.P., Wang, H. jia, 2020. Urban closed lakes: Nutrient sources, assimilative capacity and pollutant reduction under different precipitation frequencies. Sci. Total Environ. 700, 134531. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134531

Zagatto, P.A., Bertoletti, E., 2008. Ecotoxicologia Aquática - Princípios e aplicações, 2a ed. RiMa, São Carlos.

Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J., Jiang, G., 2008. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. Anal. Chim. Acta 606, 135–150. https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.11.018

CAPÍTULO III

Riscos ambientais e para saúde humana da liberação de compostos estrogênicos residuais em ambientes aquáticos

*Douglas Alvarez Alamino[1], Daniel C.V.R.Silva[2]

[1]Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco-PR
[2]Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Instituto de Estudos do Xingu, São Félix do Xingu-PA

*doug_biologo_@hotmail.com

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-03

RESUMO

A pressão antrópica exercida ao longo de décadas sobre recursos hidricos, tem feito com que a água venha perdendo sua qualidade, principalmente pela contaminação por compostos xenobióticos, os quais têm comprometido significativamente o desenvolvimento dos seres vivos que habitam os ecossistemas aquáticos. Dentre estes compostos destacam-se os estrogênios, os quais regulam o desenvolvimento sexual feminino e tem atingido o meio ambiente por diferentes fontes. Seu monitoramento ambiental tem recebido grande atenção da comunidade científica nas últimas décadas, especialmente devido à alta resistência aos processos de degradação e tendência em se acumularem em sedimentos e tecidos dos organismos vivos, além do reconhecimento danoso de seus efeitos, como: toxicidade, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros. Assim este capítulo tem como objetivo levantar e discutir o que tem sido descoberto nas últimas décadas sobre os efeitos destes compostos sobre a fauna e flora e seu risco ambiental para os ecossistemas, buscando delimitar o quadro atual e esclarecer como a sua presença no ambiente impacta a organização, funcionamento e dinâmica dos organismos.

Palavras-chave: Contaminação Ambiental; Desreguladores Endócrinos; Estrogênios Esteroidais; Impacto Ambiental.

INTRODUÇÃO

Recursos hídricos são indispensáveis para a sobrevivência e manutenção da vida na Terra (Jackson et al., 2001), sendo que, menos de 1% de toda a água doce do planeta está presente nos rios, e serve como principal fonte de água disponível para consumo humano (Fernandes et al., 2011). Porém, em virtude da pressão exercida ao longo de décadas sobre estes recursos devido a ações antrópicas, a água vem perdendo sua qualidade (Schiavini et al., 2011; Burgmer et al., 2007), principalmente pela liberação desenfreada e cada vez mais constante de compostos xenobióticos no ambiente, entre eles os desreguladores endócrinos, e poluentes orgânicos persistentes (Cajaraville et al., 2000).

Em uma definição ampla, os desreguladores endócrinos podem ser considerados como toda e qualquer substâncias químicas capazes de interferir no correto funcionamento do sistema hormonal, provocando alteração em organismos intactos e ecossistemas (inclusive sobre seus descendentes e/ ou subpopulações) (Machado, 2010), os quais, ao estarem presentes no meio ambiente, mesmo que em concentrações na ordem de microgramas por litro ($\mu g.L^{-1}$) e nanogramas por litro ($ng.L^{-1}$), podem comprometer significativamente o desenvolvimento de seres humanos e outros animais, especialmente os que habitam ambientes aquáticos (Cajaraville et al., 2000; Bila & Dezotti, 2007; Ghiselli & Jardim, 2007; Girotto et al., 2007; Moraes et al., 2008).

A forma de atuação destas substâncias pode se dar de três formas distintas (Fig. 1), seja (A) imitando a ação de um hormônio naturalmente produzido, como estrogênios ou testosterona, e desencadeando assim reações químicas semelhantes no corpo do indivíduo; (B) bloqueando os receptores hormonais nas células, impedindo a ação dos hormônios naturais; ou (C) afetando os mecanismos de síntese, transporte, metabolismo e excreção de hormônios naturais (Lintelmann et al., 2003; Carr et al., 2008; Moraes et al., 2008; Anwer et al., 2016).

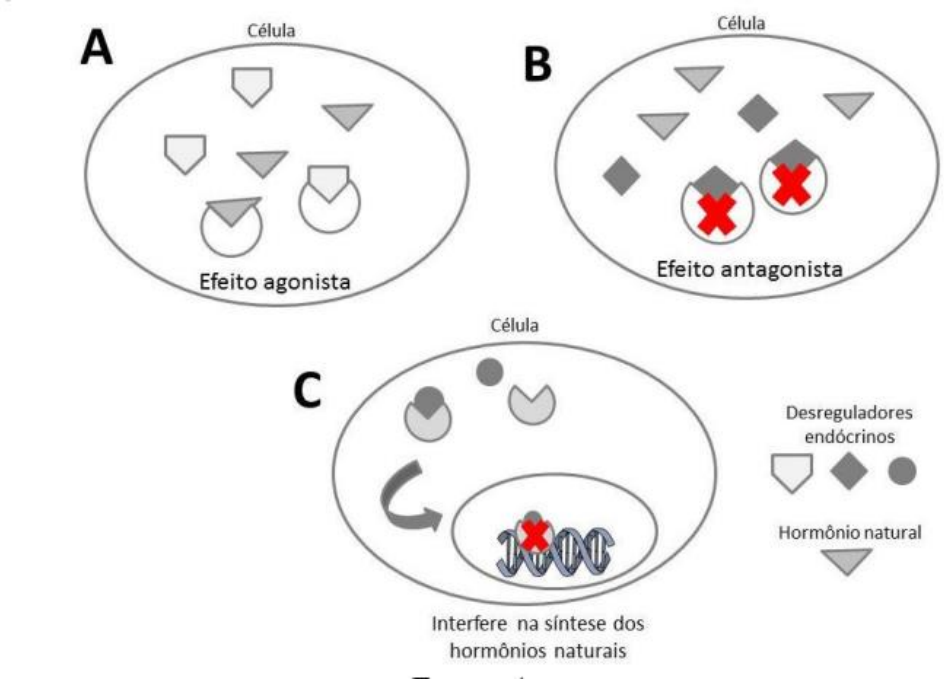


Fig. 1. Esquema representativo das formas de atuação dos desreguladores endócrinos. Fonte: Garcia (2016).

Quanto as classes de substâncias com potencialidade para realizar qualquer um destes mecanismos, pode-se ainda subdividir as mesmas em três grupamentos a saber: (a) os hormônios naturais que incluem estrogênio, progesterona e testosterona, presentes em humanos e animais, os quais regulam o desenvolvimento sexual destes indivíduos; (b) os fitoestrogênios, substâncias análogas contidas em algumas plantas, e que apresentam uma atividade semelhante aos esteroides hormonais; e (c) as substâncias sintéticas (xenoestrogênios) que incluem os hormônios sintéticos (por exemplo 17 α-etiniestradiol ou EE2) utilizados como agentes contraceptivos orais e/ou aditivos na alimentação animal, além de compostos adicionais como pesticidas, aditivos plásticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos de organoestânicos, alquilfenóis, e ainda subprodutos de processos industriais, como as dioxinas e furanos (Bila; Dezotti, 2007).

Os estrogênios atingem o meio ambiente por diferentes rotas, principalmente por intermédio de águas residuais e efluentes de usinas de tratamento municipais, efluentes hospitalares, atividades ligadas à criação de animais (Ying et al., 2002), bem como pela utilização de lodos resultantes do processo de tratamento como biofertilizante na agricultura (Vulliet e Cren-Olivé, 2011).

Todas estas substâncias tem se tornado um problema generalizado em ambientes aquáticos devido à sua alta resistência aos processos de degradação (principalmente os sintéticos) (Pal et al., 2010; Andaluri et al., 2012; Pessoa et al., 2014; Belhaj et al., 2015) e tendência de se acumularem em sedimentos e concentrarem-se em células e tecidos da biota como um todo (De Wit et al., 2010).

Outro aspecto relevante é que, embora grande parte dos estrogênios seja metabolizada e excretada na forma inativa conjugada como glicuronídeos e sulfatos, a ação de enzimas produzidas por bactérias comumente encontradas em áreas de despejo de efluentes, principalmente *Escherichia coli*, prontamente os biotransformam em compostos biologicamente ativos, e passíveis de atuarem sobre os organismos (Fig. 2) (Purdon et al., 1994; Raimundo, 2011).

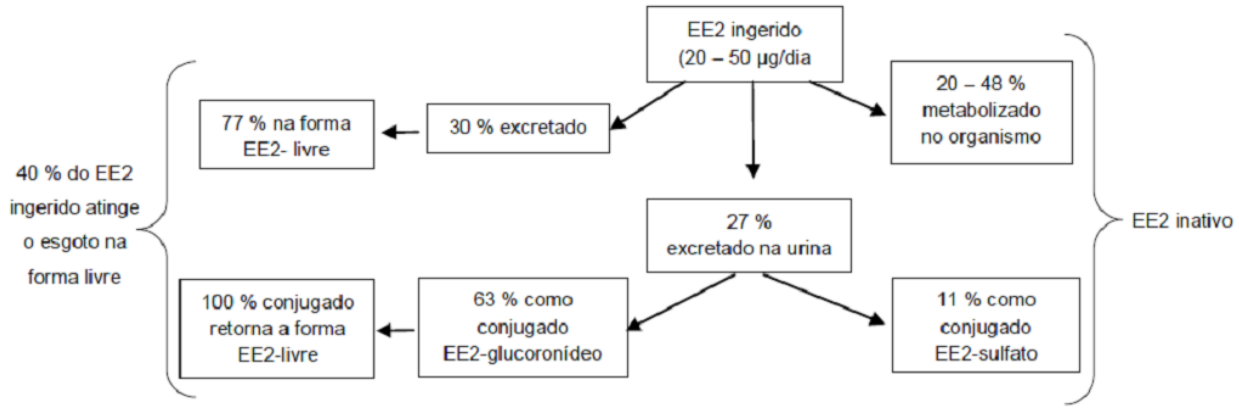


Fig. 2. Metabolismo e transformação do 17 α-etinilestradiol (EE2) no organismo e formas de excreção no meio ambiente. Fonte: Raimundo (2011).

Segundo levantamentos, a descarga anual tem alcançado valores próximos a 30 mil kg/ano para estrogênios naturais e 700 kg/ano para estrogênios sintéticos (Shrestha et al., 2012), sendo estes detectados com certa frequência nos mais variados compartimentos ambientais, entre eles solo e corpos hídricos adjacentes a plantas de tratamento de esgoto (Pal et al., 2010), de águas residuais (Li et al., 2010;) e de esterco e urina animal (Franks, 2006; Li et al., 2010; Bartelt-Hunt et al., 2012; Rodriguez-Navas et al., 2013; Zhang et al., 2014), águas subterrâneas (Kjaer et al., 2007), na água presente no solo e de escoamento da agricultura (Kjaer et al., 2007; Kolodziej e Sedlak, 2007), águas superficiais (Ghiselli, 2006; Montagner, 2007; Moreira et al., 2009;

Moreira et al., 2011; Montagner e Jardim, 2011; Rodriguez-Navas et al., 2013) e até mesmo em águas oceânicas (Pal et al., 2010).

Para exemplificar a gravidade do problema e seus efeitos em águas superficiais, no Brasil, os estrogênios naturais como a estrona (E1) já foram detectados em rios de cidades do interior do Estado de São Paulo como Campinas e Sumaré, em concentrações variando de 0,15 a 5000 ng/L (Ghiselli, 2006; Gerolin, 2008; Raimundo, 2008; Montagner et al., 2011), em rios dos EUA na concentração de 27 ng/L (Kolpin et al., 2002), em rios do Reino Unido em concentrações de 0,2 a 8,5 ng/L (Xiao et al., 2001) e em rios da Alemanha em concentrações de 0,7 a 2,3 ng/L (Ternes et al., 1998; Shore et al., 2003).

Quanto ao estradiol (E2), este foi detectado em rios da Alemanha em concentrações de 0,2 a 29 ng/L (Shore et al., 2003), dos EUA em concentrações de 0,2 a 9,0 ng/L (Kolpin et al., 2002) e do Reino Unido em concentrações de 0,5 e 7,0 ng/L (Xiao et al., 2001).

O mesmo tem ocorrido para o estrogênio sintético 17α-etinilestradiol (EE2), o qual foi detectado em concentrações variando de 3 a 5900 ng/L em diversos rios brasileiros (Ghiselli, 2006; Gerolin, 2008; Moreira, 2008; Souza, 2008; Machado, 2010; Montagner et al., 2011, Raimundo, 2011; Fonseca et al., 2012; Padilha e Leitzke, 2013); 73 ng/L em rios dos EUA (Kolpin et al., 2002) e 15 ng/L em rios da Alemanha (Ternes et al., 1999).

Além dos locais já mencionados, também já foram observadas atividades hormonais em água mineral engarrafada, com um total de contaminação de 78% das amostras (marcas) avaliadas, sendo as atividades estrogênica, androgênica, progestogênica e de glicocorticóides encontradas em 38%, 38%, 36% e 55% das amostras, respectivamente (Plotan et al., 2013).

Esta grande amplitude entre locais e valores de concentrações observados em rios brasileiros, assim como em outras partes do mundo, podem ser um reflexo do nível de contaminação da área estudada; o ano e estação de coleta de amostras, visto que o regime de chuvas interfere na vazão dos rios; e o ano de publicação dos trabalhos, uma vez que só no Brasil, o consumo de anticoncepcionais cresce em média 23% a cada ano (Machado, 2010).

Outra questão relevante é que como a detecção e quantificação de hormônios em corpos hídricos brasileiros é uma prática recente, a legislação

CONAMA 430/2011, a qual trata da gestão do lançamento de efluentes em corpos de águas receptores, não estabelece limites da concentração destes contaminantes, aceitáveis no meio ambiente (Padilha; Leitzke, 2013).

Por serem continuamente introduzidos no ambiente, os estrogênios acabam se tornando persistentes (Gültekin e Ince, 2007; Huerta-Fontela et al., 2011; Kuster et al., 2009) o que, aliado ao seu alto poder de ação em pequenas quantidades, tem ocasionado drástica redução da biomassa da fauna, alteração de etapas importantes das rotas metabólicas e comportamentais dos organismos e interrupção da cadeia alimentar aquática (Hallgren et al., 2014). Mesmo que certas espécies apresentem a capacidade de se adaptar ao longo do tempo a estes compostos, seus efeitos deletérios graves são proeminentes a quase todas as formas de vida aquática (Blanchfield et al., 2015).

Na literatura, os efeitos dos estrogênios sobre a fauna e flora tem sido analisados com certa frequência (Berg et al., 1999; Andersson et al., 2007; Martyniuk, et al., 2007; Notch et al., 2007; Hogan, et al., 2008; Vosges et al., 2010; Hallgren et al., 2012; Tompsett, et al., 2012; Larcher e Yargeau, 2013; Caspillo et al., 2014; Santos, et al., 2016).

Assim o presente capítulo busca realizar um levantamento amplo e detalhado sobre os dados obtidos ao longo de décadas de estudo sobre a contaminação e padrões de ocorrência de estrogênios em escala global e discutir seus efeitos diretos e indiretos sobre a fauna, flora e saúde humana.

Fontes emissoras de compostos estrogênicos esteroidais e seu papel na contaminação ambiental

As atividades de pecuária e produção de animais, seja para consumo ou para lazer, são um dos principais agentes causadores de contaminação ambiental por estrogênios, isto por que ao longo de décadas os produtores de animais vêm se utilizando de uma ampla variedade de esteroides, seja para a melhoria do desempenho das taxas de crescimento, eficiência alimentar e para obter massa muscular magra destes (Biswas et al., 2013).

No entanto o risco ambiental fica condicionado ao estrume animal gerado, o qual possui altas taxas hormonais e tem servido como agente de infiltração destes compostos no ambiente, principalmente os aquáticos, visto

que já foram detectados em diferentes teores nas fezes, esterco líquido e resíduos sólidos coletados de animais (Biswas et al., 2013).

Além disso, compostos com atividade hormonal podem mover-se por escoamento superficial em regiões onde há deposição de excrementos animais, ou daquelas que utilizam águas residuais destas atividades na fertirrigação, constituindo assim uma outra rota alternativa de contaminação e ameaça para a saúde humana e ambiental, visto que plantas da zona ripícola e animais aquáticos podem remover e acumular os compostos hormonalmente ativos do escoamento agrícola (Bircher et al., 2015).

Segundo Andaluri et al. (2012), em 2002, cerca de 49 toneladas de estrogênios foram excretadas por animais criados em fazendas ao longo de todo os EUA. Já para o Reino Unido, segundo Ray et al. (2013) a excreção total de estrona (E1) e estradiol (E2) das populações de animais de exploração foi de 1315 e 570 kg / ano, respectivamente.

Além da criação de animais, os seres humanos também podem ser considerados uma outra fonte potencial para a contaminação de corpos hídricos. Isto fica evidente a partir de um compilado dos teores de estrogênios excretados por mulheres e homens, em diferentes fases de vida (Tab. 1).

Tab. 1. Excreção média de estrogênios esteroidais por humanos (por pessoa) µg / dia. Adaptada de Adeel et al. (2017).

	E1	17β-E2	E3	EE2	Referência
Mulheres grávidas	787	277	9850	0	Kostich et al., 2013
Mulheres na menopausa, sob tratamento hormonal	31.50	59.20	90.70	0	Kostich et al., 2013
Mulheres na menopausa, sem tratamento hormonal	2.93	1.49	3.90	0	Kostich et al., 2013
	2.30	4.00	1.00	NDA	Hamid e Eskicioglu,2012
Mulheres em período menstrual	9.32	6.14	17.40	0	Kostich et al., 2013
	3.50	8.00	4.80	NDA	Hamid e Eskicioglu,2012
Mulheres	7.00	2.40	4.40	NDA	Andaluri et al., 2012
	3.50	1.83	3.21	NDA	Kostich et al., 2013
Homens	1.60	3.90	1.50	NDA	Hamid e Eskicioglu,2012
Crianças do sexo feminino	0.60	2.50	0.918	0	Kostich et al., 2013
Crianças do sexo masculino	0.63	0.54	-	0	Kostich et al., 2013
Excreção média por pessoa	19.00	7.70	8100	0.41	Laurenson et al., 2014

NDA: Dados não avaliados; estrona (E1), estradiol (17 β-E2), estriol (E3) e o 17 α-etinilestradiol (EE2)

Conforme os dados apresentados, em média, mulheres grávidas tem se mostrado as maiores responsáveis pela liberação de estrogênios, com uma média oscilando entre 260–790 µg / dia de estrona, 280–600 µg / dia de 17β-estradiol, e de 6000 a quase 10.000µg / dia de estriol, valores estes exponencialmente muito maiores dos encontrados, por exemplo, para mulheres em Terapia de Reposição Hormonal (TRH). As menores taxas de excreção destas substâncias, são apresentadas por mulheres não grávidas, homens e crianças pequenas.

Estes teores também nos levam a refletir sobre o papel das estações municipais de tratamento de esgoto como fontes importantes de poluição por estrogênios liberados no meio ambiente, isto porque, nestas instalações é comum não ocorrer a remoção completa destas substâncias no efluente, fazendo com que os biossólidos e efluentes de águas residuais oriundas dos processos de tratamento ainda permaneçam com certa carga hormonal, as quais inevitavelmente podem ser descarregadas diretamente em corpos hídricos (Pal et al., 2010; Andaluri et al., 2012; Pessoa et al., 2014; Belhaj et al., 2015).

Assim como animais, seres humanos e estações de tratamento de águas residuais, os aterros municipais e hospitais também contribuem com uma parcela importante da contaminação ambiental por esteroides, seja por meio de lixiviados com quantidades significativas de materiais orgânica dissolvida, ou por meio dos efluentes gerados (Avberšek et al., 2011; Li, 2014).

Todas estas formas e taxas de excreção de estrogênios, aliadas a baixa eficiência das estações de tratamento em eliminar por completo as cargas recebidas, corroboram para que estas substâncias sejam encontradas nos mais diversos compartimentos ambientais (Fig. 3).

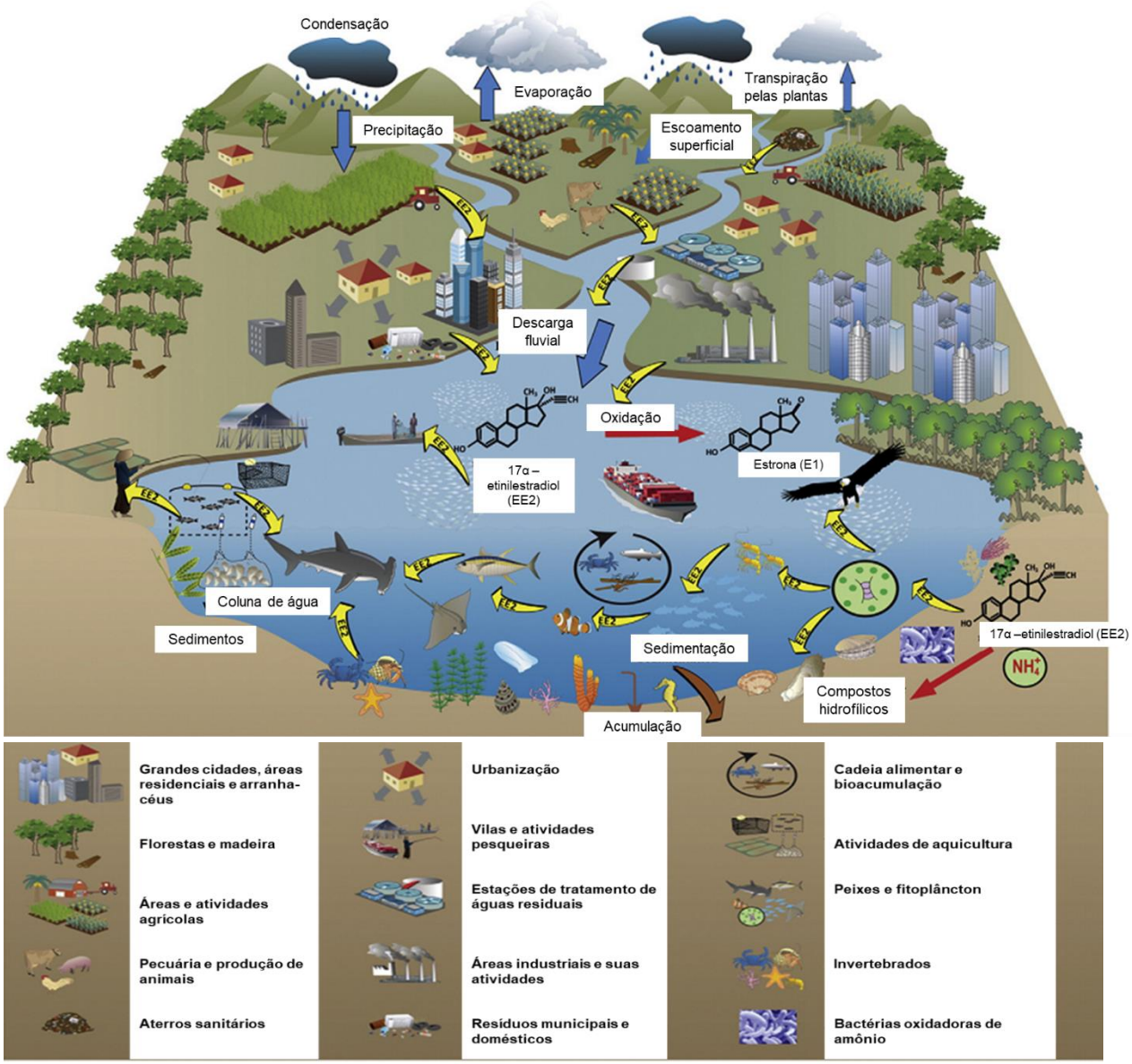


Fig. 3. Destino e transporte de compostos estrogênicos no ambiente aquático, exemplificado aqui pelo hormônio sintético 17 α-etinilestradiol (EE2). Adaptada de Aris et al. (2014).

Padrões de ocorrência e distribuição de estrogênios esteroidais em escala global

Como mencionado no item anterior, o padrão de distribuição mundial das principais classes de estrogênios em sua grande maioria é um reflexo das atividades desenvolvidas, fontes ou características ambientais específicas de determinada parte do mundo. Em uma revisão detalhada realizada por Adeel et al. (2017), quanto a ocorrência de compostos estrogênicos em escala global, foi possível pontuar e delimitar as regiões com maior potencial de contaminação por estas substâncias em rios e águas superficiais.

Segundo estes pesquisadores, a ocorrência de estrogênios em águas de rio não é um fenômeno universal, sendo a presença destes restrita a regiões do globo onde há maior concentração populacional, como o Meio oeste e Costa leste da América do Norte, passando por México, Equador, Brasil e Chile, e para os países vizinhos ou próximos a bacia do Mediterrâneo da Europa, Ásia e Sul da Austrália (Fig. 4).

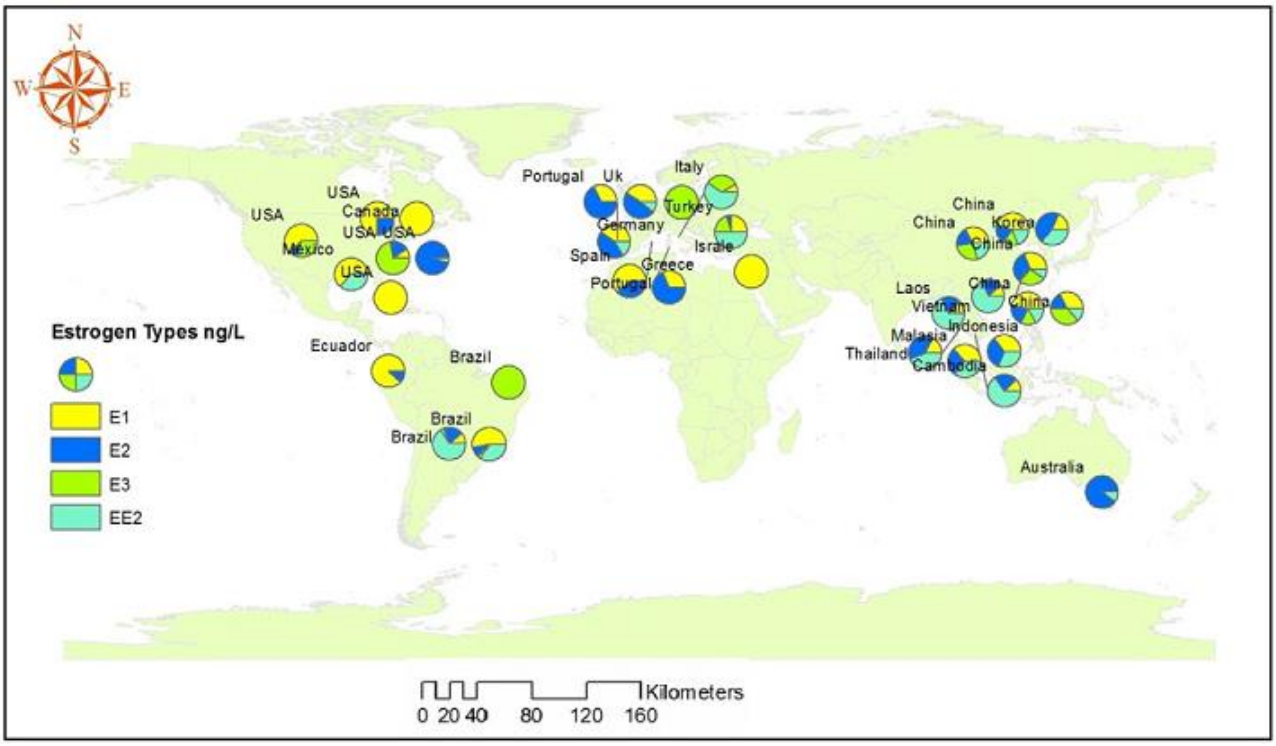


Fig. 4. Distribuição mundial de estrogênios em águas fluviais e superficiais. Cada gráfico de setores compreende os estrogênios naturais: estrona (E1), estradiol (E2), estriol (E3) e o 17 α-etinilestradiol (EE2) sintético como porcentagens do total em cada (Adeel et al., 2017).

Neste ponto, contudo, vale ressaltar que, a inexistência da presença de estrogênios para as demais regiões do planeta não é um indicativo real de que estas não exibam níveis de contaminação em suas águas por estas substâncias, sendo este panorama muitas vezes resultado da falta de dados para estas regiões, ou reflexo das diferentes interpretações das normas ambientais vigentes utilizadas no mundo todo.

Com base no levantamento realizado fica evidente inferir que regiões com grandes áreas de agricultura intensiva como o centro-oeste dos EUA e o sul da Austrália, ou elevado acumulo populacional, como no Extremo Oriente, tendem a fornecerem uma ligação direta com o aumento dos níveis de estrogênio nos rios destas áreas. Outro ponto que chama a atenção é

observar-se que no Brasil, as regiões que comportam as maiores aglomerações populacionais, como a região centro-oeste e sudeste ou regiões com baixa cobertura de saneamento básico, como norte e nordeste do Brasil, são as que apresentam contaminação hídrica, em diferentes níveis, por estrogênios, o que pode representar uma grande ameaça a fauna e flora local, bem como aos seres humanos que ali habitam, posto que o país é detentor das maiores reservas de água doce do mundo.

Ainda sobre o detalhamento realizado por Adeel et al. (2017), estes demonstraram o comportamento dos principais estrogênios em afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs) em vários países (Fig. 5).

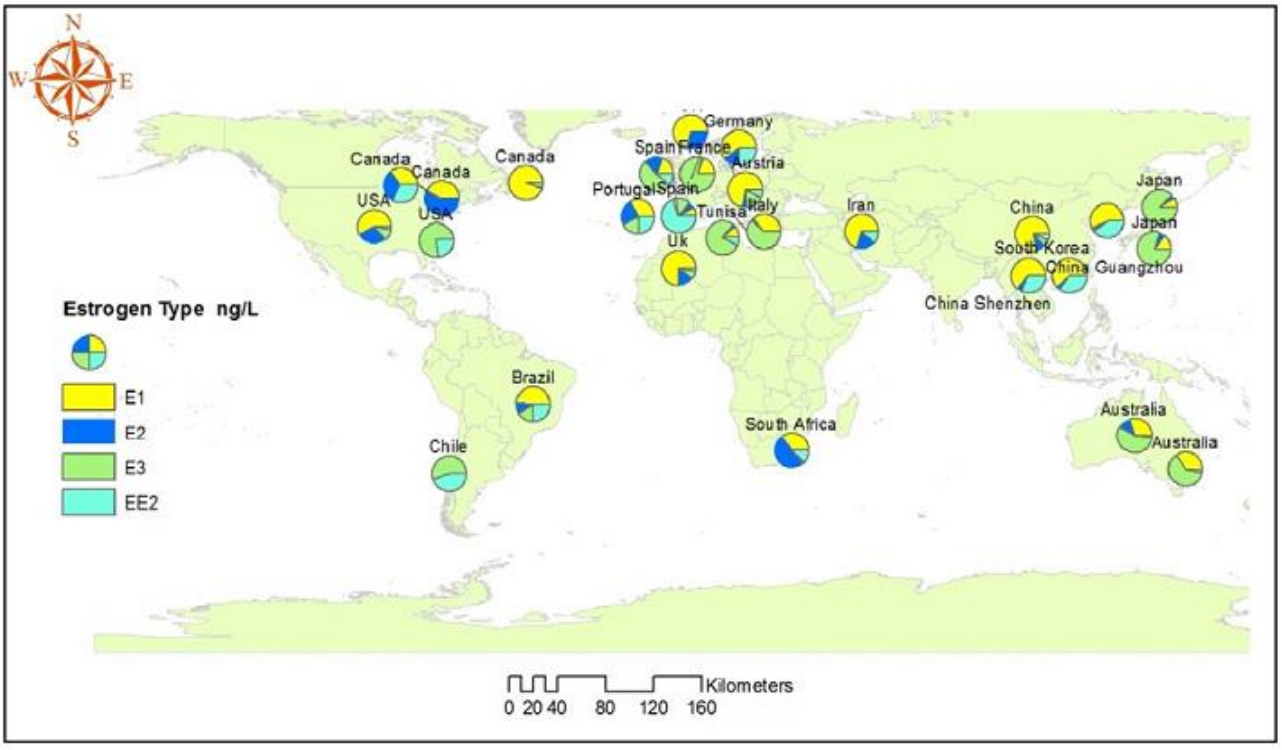


Fig. 5. Distribuição mundial de estrogénios esteróides através de ETARs. Cada gráfico de pizza compreende os estrogênios naturais: estrona (E1), estradiol (E2), estriol (E3) e o 17 α-etinilestradiol (EE2) sintético como porcentagens do total em cada local (Adeel et al., 2017).

Segundo os dados que a compõem, a concentração média dos hormônios estrogênicos E1, E2, E3 e EE2 em estações de tratamento italianas foi de 80, 12, 3 e 52 ng / L, respectivamente. Levando em consideração apenas o E2, Ying et al., (2002) observaram que, indiferente da época do ano avaliada, as concentrações deste hormônio não se alteravam, sendo que no outono a concentração média variava de 30 a 90 ng / L, contra 20 a 94 ng / L no verão.

Compondo este panorama, Zhou et al. (2012b) apontaram que na cidade de Pequim, capital da China, um dos países com maior densidade demográfica do planeta, cerca de 40% dos estrogênios naturais e 60% de EE2 presentes em águas residuais poderiam estar entrando na água de abastecimento, com concentrações médias de 48 a 70 ng/ L, 2 a 19 ng/ L, 50 a 320 ng/ L e 6 a 7 ng/ L de E1, E2, E3 e EE2, respectivamente (Zhou et al., 2012b).

Quanto ao lado ocidental do globo, a realidade encontrada para as Américas do Norte e do Sul não difere da encontrada para os países orientais, com níveis notavelmente altos de EE2 no Chile e Estados Unidos e altos teores de E1 para Canadá e Brasil. Já para países Europeus como Espanha, França, Tunísia e Itália, assim como Chile e Estados Unidos, a maior problemática seriam os altos níveis de hormônios sintéticos. E por fim, países como Alemanha, Áustria e Reino Unido, exibem altos teores de E1, assim como observado para Canadá e Brasil.

Além dos dados para águas superficiais e estações de tratamento de águas residuais, em levantamento bibliográfico realizado por Aris et al. (2014), conforme mostrado na Tab. 2, a ocorrência de compostos estrogênicos naturais e sintéticos em sedimentos detectados ao longo de anos podem ser um fator preocupante e “acender” o sinal amarelo de risco ambiental, visto que, segundo os autores estes poderiam atuar como um sumidouro de substâncias estrogênicas em ambientes ribeirinhos, estuarinos e marinhos, com concentrações até 1.000 vezes mais altas na cama de sedimentos do que na coluna de água sobreposta devido à suas propriedades hidrofóbicas. Isto por que o processo de sorção de compostos estrogênicos em sedimentos seria afetado pela concentração de matéria orgânica disponível (Lai et al., 2000).

Tab. 2. Ocorrência e concentrações de compostos estrogênicos em água, sedimentos e biota. Adaptada de Aris et al. (2014).

	Níveis de compostos estrogênicos				Referencia
	E1	E2	E3	EE2	
Água (ng/L)					
Estuário do rio Acushet, EUA	0.73–1.20	0.56–0.83	n.a	3.01–4.67	Zuo et al. (2006)
Sul da Flórida, EUA	0.88–5.20	n.d–1.80	n.a	n.a	Singh et al. (2010)
Águas superficiais (cidade de Hamadam), Irã	9.00–2.00	10.00–3.00	n.a	2.00- 0.01	Jafari et al.(2009)
Bacia hidrográfica Buyukcekme, Istambul, Turquia	1.40–5.74	1.10–5.39	2.15–5.20	11.70–14.00	Aydin e Talinli (2013)
Sudeste de Queensland, Australia	0.55–20.91	0.39–3.77	n.a	0.00–0.52	Ying et al. (2009)
Águas superficiais brasileiras, Brasil	n.d–39.00	n.d–7.30	n.d -2.30	n.d–25.00	Sodré et al. (2010)
Rio Elba e afluentes, República Checa e Alemanha	<0.20	b0.20	n.a	<0.20	Stachel et al. (2003)
Holanda (águas superficiais)	<0.30–7.20	<0.80–1.00	n.a	<0.30–0.40	Vethaak et al. (2005)
Rio Lambro, Itália	0.05	0.00	0.05	0.00	Viganò et al. (2006)
Lagoa de Veneza, baía fechada do mar Adriático	<1.20–10.00	<1.00–175.00	n.a	<0.80–34.00	Pojana et al. (2007)
Rio Würm, Alemanha	<0.30–2.00	<0.30–0.70	n.a	<0.30–0.70	Bögi et al. (2003)
Rio Dan-Shui, Taipei, Taiwan	22.40–66.20	1.40–33.90	12.40–73.60	7.53–27.40	Chen et al. (2007)
Baía de Jiaozhou, Qingdao, China	14.00–180.0	n.d -134.00	4.00–94.00	7.00–24.00	Zhou et al. (2011)
Tiajin, norte da China	0.64–55.30	n.d–21.20	n.d–46.40	n.d–24.40	Lei et al. (2009)
Guangzhou, sul da China	n.d–50.00	n.d–2.00	n.d–1.00	n.d	Peng et al. (2008)
Lagoa Yundang, China	n.d–5.34	n.d–1.56	n.a	n.d–0.43	Zhang et al. (2011a)
Rio amarelo, china	n.d–15.60	n.d–2.30	n.a	n.a	Wang et al. (2012)
Lago Dianchi, China	n.d	1.90 ± 0.30	n.d	n.d	Liu et al. (2012b)
Sedimento (ng / g peso seco)					
Rio Ouse, Reino Unido	0.40–3.30	<0.03–1.20	n.a	n.d (b0.04)	Labadie and Hill (2007)
Rio europeu	<0.50	<1.00	<0.05	<0.10	Schmitt et al. (2010)
Norte da França	0.30–1.28	0.18–1.58	n.d–1.26	n.d	Kinani et al. (2010)
Lagoa de Veneza	n.a	n.a	n.a	<2.00–41.00	Pojana et al. (2007)
Mangue de Itacorubi, Brasil	0.71–50.75	0.87–40.96	n.a	133.64	Froehner et al. (2012)
Malabar, Sydney, Austrália	0.16–1.17	0.22–2.48	n.a	<0.05–0.50	Braga et al. (2005)
Baía de Tóquio, Japão	0.08–3.60	n.d–0.59	n.a	n.d–0.34	Isobe et al. (2006)
Tianjin, norte da China	0.98–21.60	n.d–9.70	n.d–7.29	n.d–9.26	Lei et al. (2009)
Delta do Rio das Pérolas, China	<1.30–10.90	<0.90–2.60	n.a	n.d	Gong et al. (2011)
Baía de Xiamen, China	n.d–7.38	n.d–2.35	n.a	n.d–2.18	Zhang et al. (2009)
Lagoa Yundang, China	4.61–11.22	n.d–3.71	n.a	n.d–2.48	Zhang et al.(2011b)
Rio amarelo, China	n.d	n.d	n.a	n.a	Wang et al. (2012)
Rio Licun, China	3.00–10.80	n.d–1.20	1.00–7.60	n.d–5.10	Zhou et al. (2011)
Biota (ng / g peso lipídico)					
Lagoa Yundang, China					

Amêijoa-de-pescoço-curto (*Ruditapes philippinarum*)	3.14	3.62	n.a	3.42	Zhang et al. (2011b)
Sargo preto (*Acanthopagrus schlegel*)	2.21	3.44	n.a	3.03	Zhang et al. (2011b)
Sargo de barbatana amarela (*Sparus latus*)	<n.d	<n.d	n.a	2.71	Zhang et al. (2011b)
Tilapia	<n.d	<n.d	n.a	<n.d	Zhang et al. (2011b)
Rio St. Clair, Canada					
Moxostoma macrolepidotum	n.a	n.a	n.a	20.27–78.15	Al-Ansari et al. (2010)
Lagoa de Veneza					
Mexilhões (*Mytilus galloprovincialis*)	n.a	n.a	n.a	<3.00–38.00	Pojana et al. (2007)

Estrona (E1), estradiol (E2), estriol (E3) e o 17 α-etinilestradiol (EE2); n.d: não detectado; n.a: não há dados disponíveis.

Bahaie e Hill (2007) também relataram níveis de compostos estrogênicos nos sedimentos do leito de rios variando de <0,12-22,80 ng / g, de <0,05 a 2,52 ng / g em estuários e de <0,05 a 3,6 ng / g em áreas marinhas costeiras, o que segundo Mazotto et al., (2008) poderia ser um sinal de alerta, visto que, devido à sua alta lipofília e persistência, a maior parte dos compostos estrogênicos poderiam se bioacumular e biomagnificar em organismos aquáticos.

A bioacumulação seria entendida como a tomada de um contaminante químico, do ambiente, por uma ou mais rotas possíveis (respiração, dieta, via dérmica, etc.), a partir de qualquer fonte emissora. Já o fenômeno da biomagnificação resultaria, essencialmente, de uma sequência de etapas de bioacumulação que ocorrem ao longo da cadeia alimentar (Baird, 2002; Mozeto, 2004).

Em termos práticos, quando animais aquáticos assimilam alguma substância química procedente de sua alimentação ou por intermédio da ingestão de material particulado adsorvido nos sedimentos ou em suspensão nas águas, estas poderiam não ser metabolizadas pelo organismo, e acabarem se acumulando nos tecidos adiposos, nos quais sua concentração aumentaria com o tempo (bioacumulação). Por consequência, seus predadores ao se alimentarem destes indivíduos passariam a apresentar concentrações ainda maiores destas substâncias no organismo (biomagnificação) (Baird, 2002; Mozeto, 2004).

Isto já foi comprovado em ensaios realizados por Dussault et al. (2009) os quais investigaram a bioacumulação de EE2 nos invertebrados bentônicos

Chironomus tentans e *Halalella azteca*. Os resultados demonstraram que ambos possuíam a capacidade de acumular 17 α-etinilestradiol (EE2), sugerindo que o consumo de alimentos invertebrados poderia fornecer uma fonte adicional de exposição a substâncias estrogênicas em predadores vertebrados e poderiam funcionar como uma retroalimentação da contaminação ambiental por estes compostos.

Ciclo de transformação de compostos estrogênicos esteroidais

Não bastasse o fato de compostos estrogênicos acumularem-se em diferentes estratos e organismos, no ambiente, os hormônios naturais estrona (E1), estradiol (E2) e estriol (E3) ainda podem apresentar vias metabólicas de interconexão (D'Alessio et al., 2014; Duncan et al., 2015; Goeppert et al., 2015), visto que microrganismos que vivem em condições aeróbicas potencialmente conseguiriam converter uma classe de estrogênio em outra (Fig. 6).

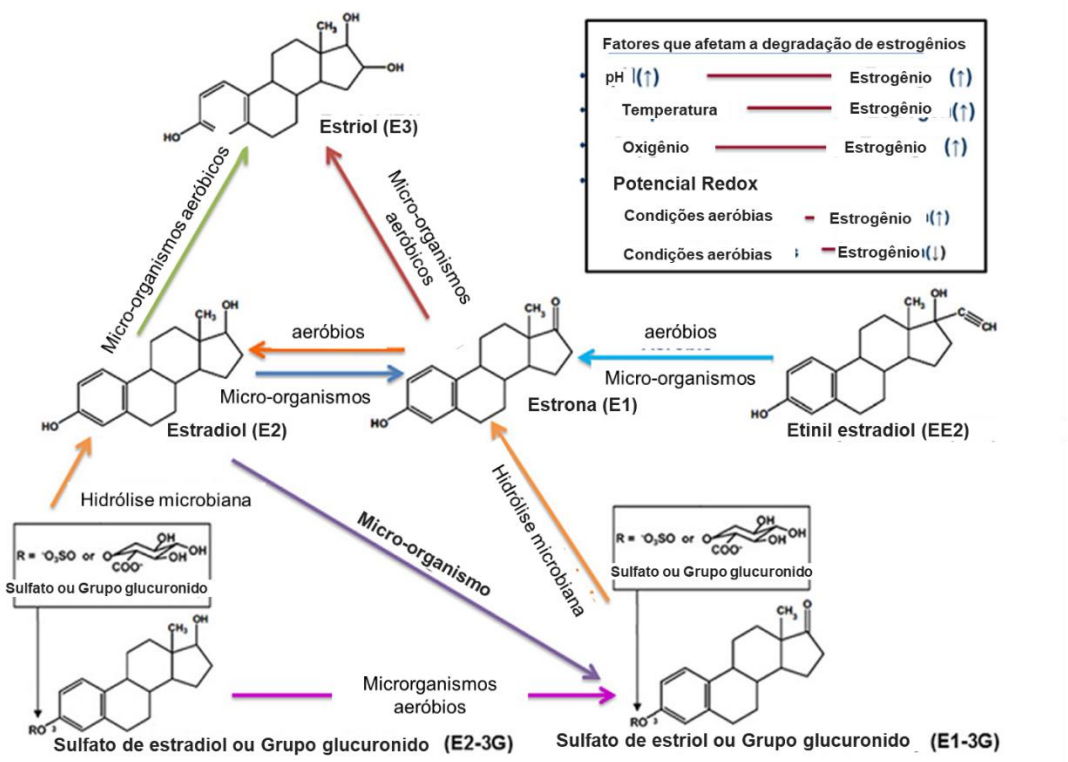


Fig. 6. Rotas de interconversão entre estrogênio naturais e sintéticos. Adaptado de Lee e Liu (2002); Adeel et al. (2017).

Como principais rotas de biotransformações dos estrogênios esteroidais, a degradação pode ser mediada microbiologicamente pela quebra de sulfatos e glicuronídeos pelas bactérias fecais (enzima glucuronidase de *E. coli*), bem como pela oxidação de E2 e EE2 e E1 (Lee e Liu, 2002; Manickum e John, 2014).

Bactérias nitrificantes, também tem o potencial de converter E1 a E3, assim como o microrganismo *Novosphingobium* sp. presente em lodo ativado, o qual degrada E1, E2 e EE2 (Ma et al., 2016). Há também o caso das bactérias pertencentes ao gênero *Sphingobacterium*, as quais são bacilos não-fermentativos, gram-negativos, presentes na natureza e raramente envolvidos em infecções humanas, que possuem a capacidade de converter o EE2 sintético em E1 (Haiyan et al., 2007, Lambiase et al., 2009).

Os processos de interconversão também ocorreriam em condições anaeróbicas, como em águas de lagos, sedimentos e solos argilosos sob condições de ausência de oxigênio (Czajka e Londry, 2006). Nestes ambientes a estrona (E1) é o principal produto de degradação do estradiol (E2) (Xuan et al., 2008). Zheng et al., (2012), também relatam a possibilidade de uma reação de racemização entre 17α-estradiol e 17β-estradiol via estrona em águas residuais sob condições anaeróbicas, o que também poderia ser observado em águas de lagos e sedimentos entre E1 e 17α-estradiol. Além disso, o hormônio sintético EE2 apresentou a capacidade de conversão em E1 sob todas as condições de redução de nitrato (Czajka e Londry, 2006).

Outra forma de exemplificar estas interconversões entre os diferentes tipos de esteroides foi observada por Mansell et al. (2011), os quais constataram uma diminuição na concentração de 17α-estradiol acompanhada por um aumento equivalente de estrona e 17β-estradiol em solos superficiais coletados em locais de confinamento de novilhos, o que indicaria claramente a ação direta de enzimas microbianas que catalisam estas conversões. Fato este, constatado também pela rápida conversão de 17β-E2 para E1 em ambientes com a presença de suínos (Prater, 2012) e de 17α-E2 a E1 em sistemas de descarte de laticínios (Zheng et al., 2007).

Reações reversíveis entre hormônios também seriam possíveis, como relatado por Prater et al. (2015), os quais observaram em um intervalo de apenas 24 h, uma conversão direcional de E2 para E1, e depois de volta para

E2 em suspensão coloidal de estrume de suínos, em atmosfera fechada. Porém é importante deixar claro que a degradação de E2 para E1 nem sempre requer interação biológica (Goeppert et al., 2014).

Quanto ao papel da umidade nestes processos, pode-se inferir que a taxa de degradação do 17β-E2 no solo aumenta constantemente à medida que a umidade do solo é elevada, de modo que, em condições secas, os estrogênios persistiriam em níveis mais altos, visto que não sofreriam diluição, porém, mesmo com o aumento da umidade, as concentrações de estrogênio também permaneceram constantes após umedecimento do solo (Xuan et al., 2008; Marsell et al., 2011).

Para o EE2 foi observado que sua rápida dissipação se dá tanto em condições aeróbicas e anaeróbicas, sendo mais importante quais classes bacterianas estão presentes no solo do que se há ou não oxigênio disponível nesta matriz (Carr et al., 2011; Sarmah e Northcott, 2008; Lorenzen et al., 2006). No entanto, Cajthaml et al. (2009) concluíram que o EE2 foi decomposto lentamente quando o processo foi realizado por bactérias anaeróbicas, com um período de dissipação excedendo os 1000 dias, e sendo possível somente na presença de sulfato, nitrato, e em condições de redução de ferro.

Estrogênios residuais e seus efeitos sobre a fauna

Por viverem exclusivamente em ambientes aquáticos os peixes são os indivíduos que exibem as maiores perturbações de desenvolvimento, principalmente em locais com constante recebimento de efluentes de ETEs (Hotchkiss et al., 2008). Dito isto, fica claro a importância em delimitar-se as concentrações limiares de toxicidade por estrogênios na vida destes e de outros indivíduos.

Em bacias hidrográficas dos Estados Unidos, as principais classes de estrogênios derivados de humanos têm uma concentração previsível sem efeito no ambiente (PNEC) a curto prazo de 5 ng / L e a longo prazo de 2 ng / L para peixes (Anderson et al., 2012), sendo o EE2 aquele com maior potencialidade de ocasionar alterações, mesmo em baixíssimas concentrações, já que este exibe uma PNEC de apenas 0,1 ng / L para toxicidade (Fig. 7) (Laurenson et al., 2014).

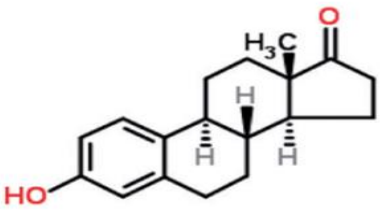
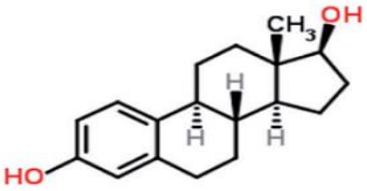
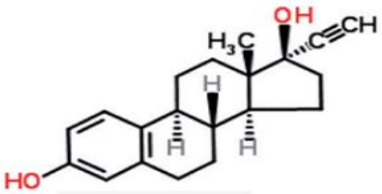
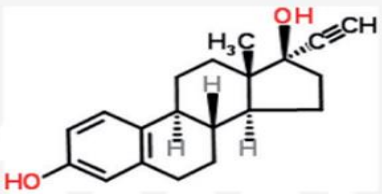
Composto	Fórmula	Estrutura	CAS	PNEC [ng/l]
Estrona (E1)	$C_{18}H_{22}O_2$		53–16–7	6
Estradiol (E2)	$C_{18}H_{24}O_2$		50–28–2	2
Estriol (E3)	$C_{18}H_{24}O_3$		50–27–1	60
17 α-etinilestradiol (EE2)	$C_{20}H_{24}O_2$		57–63–6	0,1

Fig. 7. Características dos principais estrogênios e suas concentrações previstas sem efeito (PNEC) (Schafer et al., 2011; Caldwell et al., 2012)

Diversos estudos em todo o mundo têm corroborado com estas informações, demonstrado que concentrações variadas de estrogênios residuais em ambientes aquáticos, sejam eles naturais e/ou sintéticos, tem sido os responsáveis diretos pela alteração de diversas características em animais, principalmente os que habitam ambientes aquáticos, conforme pode ser observado na Tab. 3 extraída de Cunha et al. (2016) a qual apresenta uma compilação de alguns estudos realizados nos últimos anos que abordaram os efeitos decorrentes da exposição ao 17α-etinilestradiol em várias espécies, em diferentes fases da vida.

Tab. 3. Efeitos adversos provocados pelo 17α-etinilestradiol em diferentes espécies.

Espécie/Fase da vida do organismo no início do teste	Efeitos observados
Peixes	
Danio rerio	
Embriões	Alteração no comportamento de acasalamento; Indução da síntese de vitelogenina em machos; Anomalias e mortalidade de embriões
Machos e fêmeas adultos	Alterações histopatológicas nas fêmeas
Adultos machos	Indução da síntese de vitelogenina e alterações no comportamento
Diferentes estágios	Indução da síntese de viteloginina; Atraso e redução da desova; Redução das taxas de fertilização
Oryzias latipes	
Embriões	Redução significativa na taxa de fertilização
Adultos machos	Indução da síntese de vitelogenina e feminização
Um dia após o nascimento	Mudança significativa na proporção de sexos (mais fêmeas) e hermafroditismo
Oryzias melastigma	
Machos e fêmeas adultos	Alteração no comportamento de acasalamento e inibição da desova
Pimephales promelas	
Embriões	Diminuição do tamanho do corpo e indução da síntese de vitelogenina; Diminuição da fertilização dos ovos e feminização; Indução da síntese de vitelogenina; feminização; Inibição significativa da espermatogênese
Adultos machos	Alterações no comportamento reprodutivo, redução dos níveis hormonais e das características sexuais secundárias

Betta splendens	
Machos e fêmeas jovens e adultos	Alteração no comportamento de acasalamento
Pomatoschistus minutus	
Adultos machos	Indução da síntese de vitelogenina e da proteína da zona radiada
Gasterosteus aculeatus	
Adultos machos	Alteração no comportamento de acasalamento
Gobiocypris rarus	
Machos e fêmeas adultos	Indução da síntese de vitelogenina em ambos os sexos, alterações no fígado e nos rins, e feminização.
Anfíbios	
Xenopus laevis	
Adultos machos	Indução da síntese de vitelogenina e alterações hepáticas; Alteração no comportamento de acasalamento; Alterações significativas do comportamento.
Hyalella azteca	
4 a 6 semanas a partir da gametogênese	Redução do crescimento nos machos
Gammarus pulex	
Diferentes estágios	Aumento significativo do tamanho médio populacional; mudança na razão sexual dos adultos (2:1 em favor das fêmeas)

Crustáceos	
Daphnia magna	
Larva	Diminuição do número de neonatos produzidos por fêmeas
Ceriodaphnia reticulata	
Larva	Aumento da mortalidade dos recém-nascidos
Sida crystallina	
Larva	Fase juvenil mais curta
Molusco	
Lymnea stagnalis	
Ovos	Atraso significativo da eclosão; Deformações nos caracóis em desenvolvimento; redução do crescimento de filhotes.
Machos e fêmeas adulto	Alteração na reprodução
Porífero	
Hydra vulgaris	
Machos e fêmeas adultos	Reduções significativas no número de ovócitos (fêmeas) e da atividade do esperma (machos)
Equinodermas	
Hemicentrotus pulcherrimus/ *Strongylocentrotus nudus*	
Embrião e larva	Alteração na morfogênese

Fonte: Cunha et al. (2016)

Além destes ensaios apresentados, outros estudos também demonstraram os efeitos dos estrogênios sobre organismos, com uma redução considerável da biomassa corpórea e interrupção da cadeia alimentar aquática (Hallgren et al., 2014; Yan et al., 2012), afetando os organismos através da

exposição direta ou indireta (Aydin e Talinli, 2013), reduzindo o destino da sobrevivência, o crescimento em diferentes estágios da vida de organismos, e sucesso reprodutivo (por exemplo, fertilidade e sucesso de incubação).

Segundo Liu et al. (2012c), fica evidente que organismos aquáticos, em estágios iniciais de desenvolvimento seriam mais sensíveis aos estrogênios na exposição aguda, sendo embriões e fases juvenis de organismos aquáticos os principais biomarcadores da qualidade biológica do meio aquático (água e sedimento).

Somados ao que foi apresentado no compilado, Scholz e Gutzeit (2000), observaram que machos jovens de *Oryzias latipes* sofreram reversão sexual e desenvolveram um ovário quando expostos ao estrogênio sintético EE2 (100 ng / L) por 2 meses, e que esta exposição acarretou ainda a diminuição da produção de ovos devido à redução do peso gonadal de fêmeas a 10 e 100 ng / L de EE2, e aromatase foi detectada nos testículos de machos expostos a 10 ng / L EE2.

Peters et al. (2010) também relataram que ovos de peixes fertilizados recuperados de exposição a 100 ng / L de EE2 tiveram uma eclosão precoce, com larvas de comprimento mais alongado. Além disso, as relações sexuais também foram modificadas (fenótipo feminino <80%) a 100 ng / L EE2, e alguns indivíduos com gônadas masculinas passaram a apresentar características sexuais secundárias femininas.

As características sexuais secundárias do *Danio rerio* macho foram significativamente feminizadas com o desenvolvimento de papilas urogenitais e uma mudança na cor do corpo quando expostos 0,05 µg / L durante 4 meses, desde o ovo até à maturidade sexual (Larsen et al., 2008).

Zhang et al. (2012) também demostraram que machos de *Paramisgurnus dabryanus*, com dois meses de idade e expostos por 3 semanas a 1,5 e 25 ng / L de EE2, acabaram exibindo uma supressão testicular na expressão de mRNA esr1. Entretanto, a expressão do mRNA ovariano esr2a foi significativamente regulada para cima em 1 ng / L EE2. Já no cérebro feminino, a expressão de mRNA esr1 foi significativamente regulada para baixo a 5 ng / L EE2.

Todos estes comportamentos poderiam estar relacionados a elevação da vitelogenina, uma lipo-fosfo-glicoproteina sintetizada pelo fígado sobre a

influência de esteróides sexuais, principalmente o 17-β estradiol e precursoras das proteínas da gema indutível dos ovos em fêmeas adultas, as quais também tendem a sofrerem alterações em organismos expostos a diferentes concentrações de EE2 (Katsiadaki et al., 2010; Kim et al., 2010; Humble et al., 2013).

No entanto, esta proteína pode ser induzida em indivíduos nas fases juvenis e machos quando exposta a compostos estrogênicos (Robinson et al., 2003; Andersson et al., 2007; Kim et al., 2010; Liu et al., 2012c), como observado para jovens da truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*), os quais passaram a apresentar uma grande quantidade de vitelogenina no plasma (1,3 mg / ml) quando expostos a efluentes de águas residuais contendo EE2 (4,5 ng / L) (Larsson et al., 1999).

Örn et al. (2003), também observaram um aumento significativo da produção de vitelogenina iniciado pela exposição a 2 ng / L de EE2 em *Danio rerio* juvenil. No entanto, Pawlowski et al. (2004) relataram que a menor concentração efetiva observada (LOEC) de EE2 para indução de vitelogenina plasmática em ambos os sexos e para alterações ultraestruturais em testículos e fígado foi de 1 ng / L em indivíduos maduros após exposição por 3 semanas.

O aumento da vitelogenina também foi observado em indivíduos de *Fundulus heteroclitus*, 52 semanas pós-nascimento em diferentes concentrações plasmáticas (1, 10 e 100 ng / L) nos tecidos ovarianos (Peters et al., 2010), e aos 21 dias em machos de *Gobiocypris rarus* (600, 000 ng / mL) em comparação ao grupo controle (130 ng / mL) enquanto que nas fêmeas variou de 300.000 ng / mL no grupo controle a 640, 000 ng / mL no grupo de exposição (Zha et al., 2008).

Vitelogenina também foi detectada no sangue de mosquitos machos jovens da espécie *Gambusia affinis* quando expostos a 1,0µg / g EE2, a qual aumentava concomitantemente ao aumento da exposição a EE2 (Angus et al., 2005). Versonnen et al. (2004) observaram este mesmo comportamento em enguias europeias quando expostas a EE2 na concentração de 10µg / L por 9 dias.

O EE2 também provou ser extremamente tóxico para organismos aquáticos adultos. Notch et al (2007) hipotetizaram que o EE2 é um forte promotor de formação de tumores hepáticos, que podem exercer efeitos

carcinogênicos, reduzindo a capacidade de um organismo adulto em reparar o DNA por processos de reparação de excisão (NER).

Uma análise quantitativa confirmou que a exposição a 100 ng / L de EE2 causou uma redução significativa no transcrito de vários Genes NER em *Danio rerio* macho, sendo que machos adultos apresentaram redução mais expressiva dos níveis de transcrição de NER hepática do que as fêmeas.

Hoffmann et al. (2006) afirmaram que o EE2 afetou significativamente a expressão de genes GSI, E2, T e vitelogenina quando machos adultos de *Danio rerio* eram expostos por 24, 48 e 168 horas a concentrações de 0, 15, 40 e 100 ng/L, respectivamente, além disso ficou provado que a vitelogenina foi significativamente aumentada em 24, 48 e 168 horas (40 e 100 ng / L) e às 168 horas (15 ng / L). Já E2 e T tiveram seus teores reduzidos após a exposição a EE2 por 48 e 168 horas, e o GSI foi diminuído de maneira dependente da concentração de EE2.

Estudos de comportamento animal também indicaram efeito dos estrogênios sobre os indivíduos como os realizados por Saaristo et al. (2010) os quais relataram que exemplares de *Pomatoschistus minutus* reduziram a corte sobre fêmeas quando expostos a EE2 (41 g / L). O que também foi observado por Colman et al. (2009) os quais demostraram que a frequência do comportamento específico de corte diminuiu no *Danio rerio* macho dominante quando exposto ao EE2 a 0,5 ng / L por 6 dias, além de reduzirem o comportamento de agressão após 48 horas de exposição, o que para Partridge et al. (2010), poderia impactar no comportamento de acasalamento.

Sarria et al. (2011) investigaram o impacto do EE2 nos padrões iniciais de dispersão da vida, particularmente em padrões de migração vertical, nos quais os peixes da espécie *Sebanna* foram expostos ao EE2 nas concentrações de 8, 12 e 36 ng / L) por 40 dias. Os resultados mostraram uma alteração nos padrões de distribuição dos recém-nascidos, que mudavam sua distribuição vertical para a superfície, de uma forma dependente da dose.

Além disso, Reyhanian et al. (2011) provaram que, complementarmente o EE2 poderia afetar a ansiedade e o comportamento do *Danio rerio* macho adulto quando exposto a 0,5 ou 25 ng / L por 14 dias, visto que peixes expostos a 5 ng / L tiveram maior latência em comparação ao peixe-controle, enquanto a exposição a 25 ng / L resultou em menor latência e menor atividade de

natação. de 25 ng / L, gastando mais tempo longe do cardume que o peixe-controle.

Este comportamento já havia sido observado anteriormente por Larsen et al. (2008), os quais observaram uma mudança no comportamento de peixes da mesma espécie quando expostos ao EE2 em uma concentração de 5 ng / L.

McGee et al. (2009) investigaram a exposição a curto prazo da combinação de estrogênios no comportamento de evitar predadores em larvas de pernilongo *Pimephales promelas*, ficando evidente ao final dos ensaios que a exposição EE2 não provocou mudanças no comportamento de fuga neste estágio de desenvolvimento.

No entanto, um estudo de sete anos por microssatélites revelou que, notavelmente, os peixes podem superar os efeitos do EE2, conforme evidenciado pelos aumentos latentes dos níveis populacionais em regiões com a presença de elevadas concentrações deste composto (Blanchfield et al., 2015).

Compostos estrogênicos parecem exibir efeito sobre organismos invertebrados aquáticos, como ostras e mexilhões. Isto foi comprovado a partir de ensaios com embriões invertebrados de caracóis (*Marissa cornuarietis*) que foram expostos para 10µg / l, os quais, assim como em outras espécies, demostraram um ganho no peso corpóreo após e declínio significativo na frequência cardíaca dos embriões após a eclosão, atestando assim a sensibilidade dos embriões da espécie (Schirling et al., 2006).

Ciocan et al. (2010) relataram um aumento significativo na expressão de vitelogenina e mRNA em mexilhões (*Mytilus edulis*) na fase inicial da gametogênese, quando expostos a 5 e 50 ng / L por 10 dias. Além disso, Jobling et al. (2004) compararam os efeitos do EE2 em caramujos (*Potamopyrgus antipodarum*) com o peixe boi de cabeça chata (*Pimaphales promelas*), truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) e carpa (*Cyprinus carpio*). Os resultados mostraram que a exposição ao EE2 induziu respostas reprodutivas semelhantes tanto nos caracóis quanto no peixe-boi de cabeça chata, estimulando a produção de ovos ou embriões em doses baixas e causando efeitos inibitórios em doses mais elevadas.

Em outro estudo, Wessel et al. (2007) relataram que o EE2 não apresentou efeito tóxico sobre embriões de ostra (*Crassostrea gigas*) dentro da faixa das concentrações testadas (de 0,02 para 1,7 nM).

Além disso, os estrogênios têm ocasionado sérios efeitos deletérios em outras formas de vida aquática, como os anfíbios, já que em um estudo recente, o EE2 a 10 ng / L afetou diretamente a função cardíaca dos girinos de rã-touro (Salla et al., 2016).

Assim como em peixes, os anfíbios também têm sofrido os efeitos de estrogênios residuais, isto porque, estes compostos além de alterarem as funções fisiológicas, podem afetar também a metamorfose e alterar as relações sexuais, como na rã-leopardo do norte (*Rana pipiens*) e na Rã-de-unha-africana (*Xenopus laevis*) (Tompsett et al., 2012; Larcher et al., 2012) durante períodos vulneráveis de desenvolvimento (Hogan et al., 2008).

Efeitos correlatos para outras espécies, além das aquáticas, também fornecem subsídios sobre ação dos estrogênios sobre a fauna, como as alterações morfológicas e fisiológicas manifestadas em alguns vertebrados e mamíferos, principalmente durante o desenvolvimento pós-natal (PND). Vosges et al. (2008) relataram que ratos machos ao serem expostos ao EE2 presente em sua água potável por 3 semanas a uma concentração de 0,1 e 1 ppm (PND 22 – PND 43) poderiam ter seu crescimento afetado.

Pillon et al. (2012) ao estudarem o impacto do EE2 sobre o desenvolvimento de neurônios do hormônio liberador de gonadotrofina (GnRH-1) também em camundongos, observaram impacto significativo no desenvolvimento de todo o embrião, levando a retardo de crescimento. O número total de neurônios GnRH-1 foi estatisticamente aumentou significativamente de uma forma dependente da dose.

A repartição de neurônios GnRH-1 ao longo de sua trajetória migratória não foi afetada pelo tratamento com EE2. Estes achados sugerem um impacto das concentrações ambientais de EE2 no desenvolvimento embrionário de GnRH-1 através de uma modulação da neurogênese e / ou apoptosis.

Em um ensaio recente, o qual avaliou expressão da proteína CYP1A1 e sua atividade marcadora no fígado, rim e pulmão de ratos, pela exposição a EE2 e benzo(a)pireno (BaP), que também é um disruptor endócrino, foi possivel observar que a expressão da proteína CYP2C11 em contato com o

EE2 aumenta no fígado dos ratos e diminui no pulmão, assim como a proteína CYP2C6 a qual aumentou quando o EE2 foi administrado individualmente. No entanto não se observou efeito ou mesmo diminuição na expressão de CYP3A (Borek-Dohalska et al., 2016).

Em aves a diferenciação fenotípica do embrião macho em uma fêmea é dependente da expressão de produtos gênicos femininos específicos além da necessidade da síntese de estradiol, os quais são responsáveis pela diferenciação da gônada em um ovário. Em virtude disto, os estrógenos ambientais poderiam ocasionar diferentes efeitos durante o desenvolvimento embrionário em aves em comparação com mamíferos, visto que existe uma forte chance de acumularem-se seletivamente em altos níveis em gemas de ovos, especialmente em aves de rapina e aves que comem peixe (Lintelmann, et al., 2003).

Répteis com determinação do sexo dependente da temperatura (TSD) os quais por não possuírem cromossomos sexuais heterogâmicos, o que faz com que os indivíduos tenham capacidade idêntica de tornarem-se fêmeas ou machos, dependendo da temperatura de incubação, a aromatase esteroidogênica, uma enzima que converte hormônios andrógenos em estrogênios, desempenha um papel fundamental neste processo e pode ser modificada por fatores externos, como substâncias químicas exógenas, as quais podem imitar os efeitos da temperatura na determinação do sexo (Lintelmann, et al., 2003).

Isto ficou evidente pela primeira vez no ensaio realizado por Wibbels, et al. (1993), os quais observaram que, quando embriões de tartaruga de orelha vermelha são expostos a 17β-estradiol a uma temperatura de produção masculina, tartarugas fenotipicamente fêmeas são produzidas de forma dependente a este. Além disso, em outro estudo, este mesmo composto foi capaz de estimular a liberação na circulação de vitelogenina e distúrbios na produção de ovos de tartaruga pintada (*Chrysemys picta*) (Irwin, et al. 2001).

Bovinos também poderiam exibir alterações decorrentes da ingestão de estrogênios, principalmente fitoestrogênios (isoflavonas, que são estrutural e funcionalmente semelhante a 17β-E2), os quais ocasionariam mudanças no comprimento da teta e cor da vulva (Burton e Wells, 2002).

Ovelhas pastejando plantas de trevo, as quais também contém níveis elevados de fitoestrógenos, tendem a desenvolverem infertilidade permanente, chamado de "doença do trevo" (Hotchkiss et al., 2008).

Além de todas as alterações já citadas, problemas oftalmológicos também foram diagnosticados em decorrência dos estrogênios em leões e gatos, visto que a progesterona e outros estrogênios poderiam aumentar a pressão intraocular (PIO) nestes animais (Shemesh e Shore, 2012).

Compostos estrogênicos residuais e seus efeitos sobre a saúde humana

Os hormônios estrogênicos são cruciais para a biologia e fisiologia humana, porém podem ocasionar sérios efeitos adversos se acumulados no meio ambiente e consequentemente entrarem na cadeia alimentar humana.

Ao serem ingeridos em níveis acima dos limiares supostamente seguros podem acarretar o aumento de riscos relacionados ao câncer, como o de mama em mulheres (Moore et al., 2016) e próstata em homens (Nelles et al., 2011), e induzir doenças cardiovasculares (Wocławek-Potocka et al., 2013).

Isto possivelmente ocorre, pois os estrogênios se ligam preferencialmente às células receptoras nos tecidos da mama, levando à proliferação celular que pode, em última análise, formar tumores, como já foi relatado por Liang e Shang (2013), além disso, a exposição a perturbações endócrinos ambientais também foi correlacionada com a suscetibilidade ao câncer (Trevino et al., 2015).

A presença de estrogênios em alimentos e água também poderiam induzir prematuramente a menopausa e afetar o desenvolvimento reprodutivo, causando virilização em mulheres jovens. Alguns estudos também revelaram que os estrogênios estavam envolvidos no declínio da contagem de espermatozóides e causavam efeitos sobre o sistema reprodutivo masculino e feminização dos homens (Bolong et al., 2009; Sumpter e Jobling, 2013).

Estrogênios esteroidais isolados ou em combinação com a progesterona denotam a capacidade de reduzirem a pressão intraocular (PIO) após a menopausa em humanos, o que poderia aumentar o risco de desenvolver glaucoma (Shemesh e Shore, 2012). Além disso, fitoestrógenos como os presentes em soja poderiam afetar a reprodução em machos, o sistema imunológico e o metabolismo de organismos (Alexander, 2014).

Assim, evidências acumuladas ao longo de décadas de estudo apontam claramente para sérios problemas de saúde em relação aos estrogênios, mesmo que estes sejam essenciais em níveis adequados para a fisiologia dos organismos, tornando crucial garantir a redução das quantidades residuais destes compostos no meio ambiente.

Efeitos dos estrogênios sobre a flora

Por sintetizarem um amplo espectro de fitoestrógenos, as plantas, de uma forma quase que irrestrita, tendem a possuir a capacidade de absorver os estrogênios animais presentes no meio, tanto por mecanismos de transporte ativo, quanto passivo.

Isto tem sido demonstrado por intermédio de diferentes ensaios, os quais tem avaliado os possíveis mecanismos de absorção destes compostos por diferentes espécies vegetais, comprovando que, após entrarem nas plantas os estrogênios tendem a ocasionar diferentes efeitos, como modificações na germinação de sementes, alterações nos padrões de desenvolvimento, floração, expressão sexual, senescência e dominância apical (Hewitt et al, 1980), conforme será descrito e discutido a seguir.

Absorção, transporte e acúmulo de estrogênios em plantas

É de conhecimento que as plantas são capazes de absorver, transportar e acumular uma ampla gama de compostos, entre eles os estrogênicos, e que muitas delas, por estarem em contato direto com corpos hídricos, como macrófitas aquáticas e algas apresentam-se como os principais representantes com esta capacidade, porém outras plantas também parecem exibir este mesmo potencial, como as fitoacumuladoras.

Plantas fitoacumulantes ou fitoacumuladoras partilham a propriedade comum de sequestrarem do ambiente substâncias tóxicas, compartimentalizar estas em seu vacúolo e realizar o seu processamento. Assim, estes organismos desenvolveram ao longo da evolução um método relativamente único para recolher e colocar substâncias tóxicas em locais que não sejam prejudiciais ao metabolismo da planta, através da aceitação dessas

substâncias por meio da utilização de bombas de membrana e transportadores específicos que normalmente são utilizados na nutrição da planta.

As raízes são a parte essencial e com maior papel na planta para a absorção de contaminantes orgânicos da água e do solo, seja por mecanismos passivos ou ativos através do sistema radicular, os quais são guiados pelas propriedades físico-químicas da substância em questão. Para um melhor entendimento estas propriedades são apresentadas na Tab. 4.

Tab. 4. Propriedades físico-químicas dos principais tipos de estrogênios presentes no meio ambiente. Adaptado de Adeel et al. (2017).

Hormônio	FM	PF (°C)	PM	LogK_{ow}	pK_a	vp(Kpa)	Solubilidade (mg/L)	LogK_d
Natural								
Estrona	$C_{18}H_{22}O_2$	258–260	270.4	3.43	10.3	3×10^{-8}	13	2.44–2.7
17 α-estradiol	$C_{18}H_{24}O_2$	178–179	272.4	4.01	DNA	3×10^{-8}	13.3	DNA
17 β-estradiol	$C_{18}H_{24}O_2$	178–179	270.4	3.94	10.6	3×10^{-8}	13	DNA
Sintético								
17 α-etinilestradiol	$C_{20}H_{22}O_2$	182–183	296.4	3.67	10.4	6×10^{-9}	4.8	2.65–2.86

FM: Fórmula molecular PM: Ponto de fusão PM: Peso molecular VP: Pressão de vapor DNA: Dado não avaliado

Quando os contaminantes não são ionizáveis, sua absorção tende a se dar em duas etapas, sendo que inicialmente, estabelece-se um equilíbrio entre a concentração de poluentes na fase aquosa no sistema radicular e a solução externa do solo e, em na sequência, ocorre a sorção em corpos lipofílicos, os quais são constituídos de lipídios e podem estar anexados a membranas e paredes celulares (Collins et al., 2006; Trapp e Legind, 2011; Collins et al., 2011; Dodgen, 2014).

Contaminantes orgânicos não-iônicos hidrofílicos, por não exibirem cargas têm o potencial de atravessar membranas com maior facilidade e, portanto, têm maior potencial para ser absorvido pelas raízes, sendo transportados pelo fluxo de água impulsionado pelo gradiente de potencial de água e, assim, acumular-se em concentrações máximas nas folhas (Fig. 8) (Collins et al., 2011; Dodgen, 2014; Malchi et al., 2014).

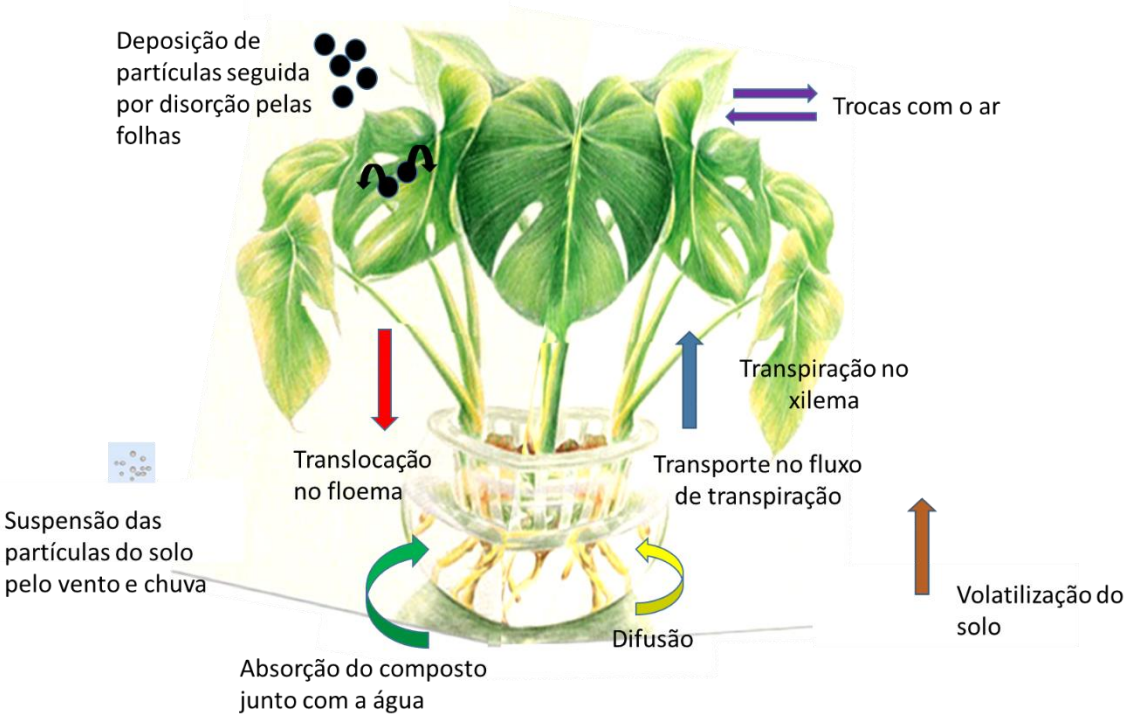


Fig. 8. Processos de absorção e transporte de produtos químicos orgânicos no sistema solo-planta.

Em contrapartida, contaminantes orgânicos não-ionizáveis hidrofóbicos têm maior potencial para particionar em lipídios das raízes da planta do que contaminantes hidrofílicos. Assim, o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) tem sido utilizado como uma medida substituta da tendência lipofílica do poluente, ficando definido que, um contaminante não-ionizável com $\log K_{ow}>4$ apresenta um potencial máximo para retenção nas raízes das plantas, isto porque, os poluentes com um $\log K_{ow}$ superiores a 3,5 tendem a serem muito hidrofóbicos para moverem-se através dos tecidos vasculares (Auriol et al., 2006; Card, 2011; Silva et al., 2012a).

Há também outros parâmetros adicionais, que afetam ou impossibilitam a absorção de um contaminante, sendo estes o PKa, pH, força iônica, potencial de biodegradação e sorção (Collins et al., 2011; Malchi et al., 2014).

Além disso, a absorção de um contaminante orgânico do solo para as plantas é fortemente afetado por sua concentração e/ou disponibilidade nos vazios ou bolsões entre o solo e água, as quais podem sofrer influência do pH do solo, carbono orgânico dissolvido e potencial REDOX entre o poro e a água,

podendo indiretamente influenciar na absorção passiva do contaminante, isto porque podem ligar-se a vários componentes no solo, como argilas, óxidos de ferro e outras matérias orgânicas (Collins et al., 2011; Dodgen, 2014).

Contaminantes ionizáveis por sua vez são dependentes das pontes de hidrogênio e capacidade de troca de cátions, sendo o seu comportamento de particionamento altamente suscetível a mudanças de pH no solo (Collins et al., 2011; Dodgen, 2014).

Mecanismos de transporte de estrogênios da raiz para outras partes da planta

Água e solutos são movidos para cima da raiz para outras partes da planta através do xilema pelo fluxo de massa devido a um gradiente de pressão criado em toda a planta durante a transpiração (Fig. 8). Para alcançar o xilema, os contaminantes capturados por intermédio dos pelos radiculares devem passar por um número pré-estabelecido de camadas: a epiderme, córtex, endoderme e periciclo.

Na endoderme, todos os solutos capturados devem apresentar a capacidade de atravessarem a membrana celular, sendo portanto, a combinação de sua solubilidade aquosa e sua solubilidade na matriz lipídica das membranas da endoderme os principais responsáveis pelo bloqueio ou potencial movimento do composto vindos da água presente nos poros do solo e depois transporta-los para outras regiões da planta através do xilema (Collins et al., 2006; Collins et al., 2011). Além disso, água e solutos transportados no xilema também podem se difundir lateralmente em camadas próximas.

Outros fatores influentes em todo este processo de tomada e distribuição de substâncias no corpo vegetal incluem a taxa de absorção de raízes, concentração de sólidos lipofílicos e o fluxo de transpiração da planta, sendo que a redução ou estabilização da sorção para a medida que os contaminantes sobem, e é maximizada com o aumento da lipofilicidade (Collins et al., 2006).

Absorção e acúmulo de estrogênios e seus efeitos no corpo vegetal

Estudos têm demonstrado que a capacidade de absorver e acumular estrogênios são resultado dos mecanismos de transporte ativo e passivo, os quais associados à hidrofobicidade e às propriedades lipofílicas dos

estrogênios, tendem a facilitar a passagem destes por meio das membranas plasmáticas (Adeel et al., 2017).

Isto tem sido observado em alguns ensaios, como os realizados por Franks (2006), que ao avaliar plantas de *Salix exígua* e *Arabidopsis thaliana* crescendo em meio contaminado com 17α-etinilestradiol, detectou a efetiva remoção deste composto da solução de crescimento, com índices de cerca de 86% para ambas as espécies, em um período de 24 horas.

Em outro estudo realizado em meio hidropônico, Imai et al. (2007) investigaram a remoção de desreguladores endócrinos fenólicos por *Portulaca oleracea*. O 17β-Estradiol, juntamente com o bisfenol A (BPA) e outros compostos como octilfenol (OP) e nonilfenol (NP), foram rapidamente removidos da água em concentrações iniciais de 50 µM (OP), 40 µM (NP) e 25 µM (E2), em apenas 24 horas, enquanto que na ausência destas plantas a remoção não ocorreu.

Esta capacidade de remoção de estrogênios por plantas também foi constatada por Shi et al. (2010), os quais ao estudarem a sorção e a biodegradação dos estrogênios 17α-etinilestradiol (EE2), estrona (E1) e 17β-estradiol (E2) em lagoas de estabilização com a presença de algas (mistura pura das espécies *Anabaena cylindrica, Chlorococcus, Spirulina platensis, Chlorella, Scenedesmus quadricauda* e *Anaebena*) e lentilhas d'água (*Lemna* sp.), em lotes e fluxo contínuo, observaram que estes organismos removiam eficientemente o E1, E2 e EE2 mesmo que estes estivessem disponíveis em nanogramas por litro, acelerando assim o processo de eliminação destes compostos em águas residuais.

Card et al. (2012; 2013) ao avaliarem a ação de dois estrogênios naturais, 17β-E2 e E1 e dois estrogênios sintéticos zeranol (α-ZAL) e zearalanona (ZAN) sobre mudas de milho (*Zea mays*), constataram que, após 22 dias de exposição, as concentrações de α-ZAL e ZAN diminuíram mais de 96% e 17β-E2 e E1 se tornaram indetectáveis. Todos os quatro estrogênios foram detectados em tecidos radiculares em concentrações de até 0,19 µM/g, com pico de ocorrência de 1-3 dias de exposição. Apenas 17β-E2 e α-ZAL foram detectados em brotos e as concentrações máximas de 0,02 µM/g e 0,8 nM/g, respectivamente.

Quanto ao efeito de hormônios sobre a formação de tecidos Guan e Roddick (1988a), trabalhando com mudas de tomate (*Sonalum lycopersicum*) expostas à estrona e ao estradiol (na forma de sulfato), na concentração de 1,0 µM, observaram redução no crescimento, número e comprimento total de raízes em estacas. No entanto, nas plântulas o crescimento das raízes foi ligeiramente inibido pelo estradiol, mas não pela estrona. Também foram detectadas anormalidades morfológicas, como a epinastia e o inchamento de folhas em estacas e plântulas.

Em outro trabalho com *Phaseolus aureus*, foi observado uma discreta inibição na formação de raízes adventícias e no alongamento em estacas hipocotílicas e epicotílicas, quando da exposição a sulfato de estrona e de estradiol. No entanto, o sulfato de estrona melhorou o número de raízes em ambos os tipos de estaca, enquanto que o sulfato de estradiol foi estimulante somente em estacas de hipocótilo, e inibitório em estacas de epicótilos. Ao serem aplicados sobre o sistema radicular, os estrogênios causavam anormalidades nos brotos, epinastia e inchaço de folhas primárias e expansão retardada da primeira folha trifoliada. Outro aspecto importante é que baixas concentrações (0,1 µM) aumentavam a germinação e altas concentrações (60 µM) inibiam o crescimento vegetativo (Guan e Roddick, 1988b).

Padrões como estes também tem sido observados em estudos mais recentes, como o realizado com mudas de tomate, que demonstrou que a estrona e o 17β-estradiol a 1 µM misturados à solução de Hoagland reduziram o crescimento e o número de raízes das plantas analisadas (Janeczko e Skoczowski, 2011). Já no milho a aplicação exógena de 17β-estradiol a 10 mg/L inibiu o crescimento das plântulas e concentrações mais baixas, 0,1 mg/L, serviram como estimulantes a este processo (Bowlin, 2014).

Balina et al. (2015), ao realizarem a avaliação da toxicidade do hormônio 17α-etinilestradiol em algas verdes de água doce da espécie *Desmodesmus communisas*, observaram inibição da divisão celular, redução dos processos fotossintéticos nas células, e até mesmo a destruição de células iniciais.

Além disso, em um ensaio realizado por Alamino et al., (2017), demonstrou que 17α-etinilestradiol em concentrações de 0, 10, 100, 1000 e 2000 µg/L poderiam influenciar no potencial germinativo de sementes de *Sagittaria montevidensis*, alterando o Índice de velocidade de germinação

(IVG), e a contagem final de sementes germinadas (Dados não publicados), reduzindo a velocidade e aumentando o número de sementes germinadas concomitantemente ao aumento das concentrações de estrogênio, demonstrando assim que a presença desta substância em corpos hídricos, juntamente com outros tipos de contaminantes poderiam funcionar como estimulantes da proliferação desta espécie nos leitos de rios com banco de sementes ativos.

Além dos processos naturais de absorção, decorrentes da evolução do corpo vegetal ao longo do tempo, a transformação genética e técnicas moleculares de última geração tem demostrado grande potencialidade no que tange a absorção de diferentes compostos, abrindo oportunidades para que novas espécies sejam tão eficientes quanto as demais, na redução das concentrações 17β-E2, E1, E3 e EE2, como relatado nos ensaios realizados com *Scirpus validus* (planta emergente de terras húmidas) e *Populus deltoides nigra* (planta de zonas húmidas), as quais ao terem sido transformadas, passaram a exibir a capacidade de reduzir a concentração de estrogênios no ambiente, sugerindo uma absorção eficiente nos tecidos da raiz (Bircher, 2011).

Além de alterações no padrão de desenvolvimento do corpo vegetal, os compostos estrogênicos parecem estar associados a alterações nos mecanismos antioxidantes em inúmeras espécies, já que estes, por atuarem como um agente estressante, induziriam a produção de Espécies Reativas de Oxigênio (EROs).

EROs, gerados como produtos normais associados ao metabolismo celular da planta, seriam detoxificados por um sistema antioxidante eficaz o qual compreenderia agentes tanto enzimáticos quanto não enzimáticos (Sharma et al., 2012; Genisel et al., 2013) em diferentes locais e organelas celulares, tais como: cloroplastos, mitocôndrias, membranas plasmáticas, peroxissomos, o apoplasto, retículo endoplasmático e paredes celulares (Sharma et al., 2012).

Há evidências de que os estrogênios poderiam aliviar alguns dos sintomas associados ao dano oxidativo induzido. Isto foi comprovado em ensaios realizados com milho e grão-de-bico, onde o tratamento exógeno com androsterona reduziu significativamente danos oxidativos causados pelo

estresse de refrigeração, aumentando os níveis de enzimas antioxidantes, incluindo superóxido dismutase (SOD), guaiacol peroxidase (POX), catalase (CAT), ascorbato peroxidase (APX) e glutationa redutase (Erdal, 2012; Genisel et al., 2013).

Similarmente, o β-estradiol parece desempenhar um efeito benéfico no desenvolvimento de sementes de milho que sofreram dano oxidativo induzido por salinidade, aumentando mais uma vez a atividade antioxidante (Erdal e Dumlupinar, 2011a). Consequentemente, MSH incluindo progesterona, β-estradiol e androsterona, significativamente melhorou o crescimento das plantas, resultando em níveis aumentados de proteína solúvel e açúcar (Erdal e Dumlupinar, 2011b). Em trigo, o crescimento de raiz, conteúdo de chumbo e de proteína, atividade de amilase e atividade antioxidante foram aferidos em plantas sob estresse metálico por chumbo e na presença de 17β-estradiol (E2), e mais uma vez, o estrogênio suprimiu o dano oxidativo induzido por este metal.

Também houve uma redução nos danos ao DNA em plântulas de trigo expostas ao chumbo, mas tratadas com 17β-estradiol (Genisel et al., 2015). Além disso, na semente de feijão, o EE2 induziu atividade enzimática antioxidante e diminuiu significativamente a extensão da peroxidação lipídica e reduziu os níveis de H_20_2 endógeno (Erdal, 2009).

Diante dos aspectos levantados e discutidos até aqui, com respaldo científico fica fácil inferir que os estrogênios mesmo sendo necessários a fisiologia dos animais, em quantidades que extrapolem este limiar passam a ser bastante danosos a estes e a sua saúde, sendo inclusive capazes de interferir negativamente nos processos fisiológicos e morfogênicos em plantas, seja em pequenas ou altas concentrações ambientais. No entanto, em alguns casos, se presentes em condições controladas e níveis tolerantes as plantas, estes podem contribuir com os processos de sobrevivência destas a condições para as quais não estejam adaptadas, o que em um primeiro momento pode ser algo vantajoso do ponto de vista evolutivo e de ocupação espacial, mas ao serem analisados de forma mais ampla, poderiam também colaborar para a proliferação indesejada destas em nichos ecológicos dos quais não fazem parte, resultando em um novo problema ambiental, de infraestrutura urbana e saúde.

A cada dia novos estudos e diretrizes são elencados, bem como resultados são lançados em plataformas cientificas e disponibilizados a sociedade global, garantindo subsídios para a tomada de decisões adequadas por parte das organizações e órgãos públicos e privados quanto aos efeitos, monitoramento e gestão desta ampla gama de compostos, sendo imprescindível a utilização do bom senso por parte de todas as pessoas quanto ao uso e descarte destes no meio, bem como dos órgão ambientais e demais esferas governamentais no que tange a regulação, normatização e fiscalização visando o bem comum e a relação harmônica entre ambiente e sociedade.

CONCLUSÕES

Com base nos dados levantados e discutidos ao longo deste capitulo conclui-se de forma resumida que:

- Processos de contaminação por estrogênios residuais podem ocorrer por diferentes fontes e atingem todas as regiões do planeta.

- Seus efeitos diretos ou indiretos sobre os organismos são bastante variados, atingindo tanto fauna quanto flora, além de representarem um risco potencial a saúde humana.

- Plantas e animais possuem a capacidade de absorverem, compartimentalizarem e armazenarem tais compostos em seus tecidos, o que tem gerado possíveis alterações na organização morfoanatômica e comportamental destes indivíduos.

- O aumento no número de estudos sobre bioconcentração, bioacumulação, transporte de cadeia alimentar, biotransformação, eliminação e distribuição dos hormônios esteroidais em organismos de diferentes níveis tróficos são de suma importância para a definição de uma legislação pertinente que contemple seus valores limítrofes, visando a fiscalização mais rigorosa dos níveis destes contaminantes no meio ambiente.

- Dados como os aqui apresentados podem servir de estimulo para o surgimento de novas tecnologias mais eficientes e sustentáveis visando a minimização destes agentes em corpos hídricos de todo o mundo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., Yang, Y. 2017. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. Environment International, 99, 107-119.

Alexander, V., 2014. Phytoestrogens and their effects. Eur. J. Pharmacol. 741, 230.

Andaluri, G., Suri, R.P., Kumar, K. 2012. Occurrence of estrogen hormones in biosolids, animal manure and mushroom compost. Environmental Monitoring and Assessment, 184, 1197-1205.

Andersson, C., Katsiadaki, I., Lundstedt-Enkel, K., Orberg, J. 2007. Effects of 17α-ethynylestradiol on EROD activity, spiggin and vitellogenin in three-spned stickleback (*Gasterosteus aculeatus*). Aquatic Toxicology, 83, 33-42.

Angus, R. A., Stanko, J., Jenkins, R.L., Watson, R. D. 2005. Effects of 17α-ethynylestradiol on sexual development of male western mosquitofish (*Gambusia affinis*). Comp. Biochem. Physiol. C. 140, 330–339.

Anwer, F., Chaurasia, S., Khan, A.A. 2016. Hormonally active agents in the environment: a state-of-the-art review. Rev. Environ. Health. 31(4), 415-33.

Auriol M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R.D., Adams, C.D., Surampalli, R.Y. 2006. Endocrine Disrupting Compounds Removal from Wastewater, a New Challenge. Process Biochem. 41(3),525–39.

Avberšek, M., Šömen, J., Heath, E., 2011. Dynamics of steroid estrogen daily concentrations in hospital effluent and connected waste water treatment plant. J. Environ. Monit. 13, 2221–2226.

Aydin, E., Talinli, I. 2013. Analysis, occurence and fate of commonly used pharmaceutical and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. Chemosphere 90 (6), 2004–2012.

Baird, C.; Química Ambiental, 2ªed., Bookman: Porto Alegre, 2002, cap. 6 e 7.

Balina, K., Balode, M., Muzikante, L., Blumberga, D. 2015. Impact of synthetic hormone 17α-ethinylestradiol on growth of microalgae *Desmodesmus communis*. Agronomy Research, 13, 445-454.

Bartelt-Hunt, S.L., Snow, D.D., Kranz, W. L., Mader, T.L., Shapiro, C.A., Donk, S.J., Shelton, D.P., Tarkalson, D.D., Zhang, T. C. 2012. Effect of growth promotants on the occurrence of endogenous and synthetic steroid hormones on feedlot soils and in runoff from beef cattle feeding operations. Environmental Science Technology, 46, 1352-1360.

Belhaj, D., Baccar, R., Jaabiri, I., Bouzid, J., Kallel, M., Ayadi, H., Zhou, J.L., 2015. Fate of selected estrogenic hormones in an urban sewage treatment plant in Tunisia (North Africa). Science of the Total Environment, 505, 154-160.

Berg, C., Halldin, K., Fridolfsson, A.K., Brandt, I., Brunström, B., 1999. The avian egg as a test for endocrine disrupters: effects of diethylstilbestrol and ethynylestradiol on sex organ development. Science of the Total Environment, 233, 57-66.

Bila, D.M., Dezotti, M. 2007. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. Revista Química Nova, 30 (3), 651-666.

Bircher, S., Card, M.L., Zhai, G., Chin, Y. P., Schnoor, J.L. 2015. Sorption, uptake, and biotransformation of 17 β-estradiol, 17 α-etinylestradiol, zeranol, and trenbolone acetate by hybrid poplar. Environ. Toxicol. Chem. 34 (12), 2906-2913.

Biswas, S., Shapiro, C., Kranz, W., Mader, T., Shelton, D., Snow, D., Bartelt-Hunt, S., Tarkalson, D., van Donk, S., Zhang, T., 2013.Current knowledge on the environmental fate, potential impact, and management of growth-promoting steroids used in the US beef cattle industry. J. Soil Water Con. 68, 325–336.

Blanchfield, P.J., Kidd, K.A., Docker, M.F., Palace, V.P., Park, B.J., Postma, L.D., 2015. Recovery of a wildfish population from whole-lake additions of a synthetic estrogen. Environmental Science Technology, 49, 3136-3144.

Bolong, N., Ismail, A., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009.A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination 239, 229–246

Borek-Dohalska, L., Klusonova, Z., Holecova, J., Martinkova, M., Barta, F., Dracinska, H., et al. 2016. Exposure of rats to exogenous endocrine disruptors 17alpha-ethinylestradiol and benzo(a)pyrene and an estrogenic hormone estradiol induces expression of cytochromes P450 involved in their metabolism. Neuro. Endocrinol. Lett. 18 (37), 84-94.

Bowlin, K.M., 2014. Effects of β-estradiol on germination and growth in *Zea mays* L. M.Sc. thesis. Northwest Missouri State University, Maryville, Missouri, U.S.A.

Burgmer, T., Hillebrand, H., Pfenninger, M., 2007. Effects of climate-driven temperature changes on the diversity of freshwater macroinvertebrates. Oecologia, 151, 93-103.

Burton, J., Wells, M., 2002. The effect of phytoestrogens on the female genital tract. J. Clin. Pathol. 55, 401–407.

Cajaraville, M.P. Bebianno, J.M., Blasco, J., Porte, C., Sarasquete, C., Viarengo, A., 2000. The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian Peninsula: a practical approach. Science of the Total Environment, 247, 295-311.

Cajthaml, T., Křesinová, Z., Svobodová, K., Sigler, K., Řezanka, T., 2009. Microbial transformation of synthetic estrogen 17α-ethinylestradiol. Environ. Pollut. 157, 3325–3335.

Caldwell, D.J., Mastrocco, F., Anderson, P.D., Lange, R., Sumpter J.P. 2012. Predicted-no-effect concentrations for the steroid estrogens estrone, 17 β-estradiol, estriol, and 17 α-etinylestradiol. Environmental Toxicology and Chemistry, 31, 1396-1406.

Card, M.L., Schnoor, J.L., Chin, Y. P., 2012. Uptake of natural and synthetic estrogens by maize seedlings. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60, 8264-8271.

Card, M.L., Schnoor, J.L., Chin, Y. P., 2013. Transformation of natural and synthetic estrogens by maize seedlings. Environmental Science Technology, 47, 5101-5108.

Card, M.L., 2011.Interactions Among Soil, Plants, and Endocrine Disrupting Compounds in

Carr, G.M., Neary, J.P., Hodgson, K., Roabarts, R., Barker, S., Zalewski, M., Wagner, I. 2008. Emerging threats to water quality. Water quality for ecosystem and human health, 2ª ed., cap. 4, p. 67, ed. Global Environment Monitoring System (GEMS) /Water Programme.

Caspillo, N.R., Volkova, K., Hallgren, S., Olsson, P., Porschhällström, L., 2014. Short-term treatment of adult male zebrafish (*Danio rerio*) with 17α-ethinylestradiol affects the transcription of genes involved in development and male sex differentiation. Comparative Biochemistry and Physiology, 164, 35-42.

Chaves, K.S., 2015. Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol A, β-estradiol, 17 α-etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul, 133p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

Ciocan, C.M., Cubero-Leon, E., Puinean, A.M., Hill, E.M., Minier, C., Osada, M., et al. 2010. Effects of estrogen exposure in mussels, *Mytilus edulis*, at different stages of gametogenesis. Environ. Pollut.158, 2977–2984.

Collins, C., Fryer, M., Grosso, A., 2006.Plant uptake of non-ionic organic chemicals. Environ. Sci. Technol. 40, 45–52.

Collins, C.D., Martin, I., Doucette, W., 2011. Plant uptake of xenobiotics. In: Schroder, P., Collins, C.D. (Eds.), Organic Xenobiotics and Plants: From modeof action to Ecophysiology. Springer, Heidelberg, pp. 3–16.

Colman, J.R., Baldwin, D., Johnson, L.L., Scholz, N. L. 2009. Effects of the synthetic estrogen, 17α-ethinylestradiol, on aggression and courtship behaviour in male zebrafish (*Danio rerio*). Aquat. Toxicol. 91, 346–354.

Cunha, D.L., Da Silva, S.M.C., Bila, D.M., Oliveira, J.L.M., Sarcinelli, P.N., Larentis, A.L. 2016. Regulamentação do estrogênio sintético 17 α-etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. Cad. Saúde Pública, 32 (3),

Czajka, C.P., Londry, K.L., 2006. Anaerobic biotransformation of estrogens. Sci. Total Environ. 367, 932–941.

D'Alessio, M., Vasudevan, D., Lichwa, J., Mohanty, S.K., Ray, C., 2014. Fate and transport of selected estrogen compounds in Hawaii soils: effect of soil type and macropores. J. Contam. Hydrol. 166, 1–10.

De Wit, M., Keil, D., Van der Ven, K., Vandamme, S., Witter, E., de Coen, W. 2010. An integrated transcriptomic and proteomic approach characterizing estrogenic and metabolic effects of 17α-ethinylestradiol in zebrafish (*Danio rerio*). Gen. Comp. Endocrinol. 167, 190–210.

Dodgen, L.K., 2014. Behavior and Fate of PPCP/EDCs in Soil–Plant Systems. Ph.D. Thesis. University of California Riverside, U.S.A.

Duncan, L.A., Tyner, J.S., Buchanan, J.R., Hawkins, S.A., Lee, J., 2015. Fate and transport of 17β-estradiol beneath animal waste holding ponds. J. Environ. Qual. 44, 982–988.

Dussault, È.B., Balakrishnan, V. K, Borgmann, U., Solomon, K. R., Sibley, P. K. 2009. Bioaccumulation of the synthetic hormone 17α-ethinylestradiol in the benthic invertebrates *Chironomus tentans* and *Hyalella azteca*. Ecotoxicol. Environ. Saf. 72, 1635–1641.

Erdal, S. 2009. Effects of mammalian sex hormones on antioxidant enzyme activities, H_2O_2 content and lipid peroxidation in germinating bean seeds. J. Fac. Agric. 40, 79–85.

Erdal, S. 2012. Androsterone-induced molecular and physiological changes in maize seedlings in response to chilling stress. Plant Physiol. Biochem. 57, 1–7.

Erdal, S., Dumlupinar, R. 2011a. Exogenously treated mammalian sex hormones affect inorganic constituents of plants. Biol. Trace Elem. Res. 143, 500–506.

Erdal, S., Dumlupinar, R. 2011b. Mammalian sex hormones stimulate antioxidant system and enhance growth of chickpea plants. Acta Physiol. Plant. 33, 1011–1017.

Erdal, S., Dumlupinar, R., 2010. Progesterone and β-estradiol stimulate seed germination in chickpea by causing important changes in biochemical parameters. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, 65, 239-244.

Fernandes, A.N., Giovanela, M., Almeida, Carlos, A. P., Esteves, V. I., Sierra, M.M.D., Grass, M.T. 2011. Remoção dos hormônios 17bestradiol e 17a-etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. Revista Química Nova 34 (9), 1526-1533.

Fonseca, Y.V.P., Xavier, I.O., Zang, J.W., Santiago, M.F., 2012. Análise de hormônios sexuais sintéticos no Rio Meia Ponte em Goiânia, Goiás. Trabalho de Conclusão Curso de Especialização em planejamento e gerenciamento de recursos hídricos. Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

Franks, C.G., 2006. Phytoremediation of pharmaceuticals with Salix exigua, M.Sc. Thesis, Lethbridge, Alta. University of Lethbridge, Faculty of Arts and Science, Canada.

Genisel, M., Turk, H., Erdal, S. 2013. Exogenous progesterone application protects chickpea seedlings against chilling-induced oxidative stress. Acta Physiol. Plant. 35, 241–251.

Genisel, M., Turk, H., Erdal, S., Demir, Y., Genc, E., Terzi,I. 2015. Ameliorative role of β-estradiol against lead-induced oxidative stress and genotoxic damage in germinating wheat seedlings. Turk. J. Bot. 39, 1051–1059.

Gerolin, E.R.R., 2008. Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré - São Paulo. 190 f. Tese de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Ghiselli, G. 2006. Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoas (PFHP). 190 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Ghiselli, G., Jardim, W.F. 2007. Interferentes endócrinos no ambiente. Revista Química Nova, 30 (3), 695-706.

Girotto, G., Nogueira, K.L., Moura, J.A., Souza, J.B., Giacometti, L.L, Marchi, M. R.R., Tognolli, J. O. 2007. Estrógenos em água: otimização da extração em fase sólida utilizando ferramentas quimiométricas. Eclética Química, São Paulo, 32 (2), 61-67.

Goeppert, N., Dror, I., Berkowitz, B., 2014. Detection, fate and transport of estrogen family hormones in soil. Chemosphere 95, 336–345.

Goeppert, N., Dror, I., Berkowitz, B., 2015. Fate and transport of free conjugated estrogens during soil passage. Environ. Pollut. 206, 80–87.

Guan, M., Roddick, J.G., 1988a. Epibrassinolide-inhibition of development of excised, adventitious and intact roots of tomato (*Lycopersicon esculentum*): comparison with the effects of steroidal estrogens. Physiologia Plantarum, 74, 720-726.

Guan, M., Roddick, J.G., 1988b. Comparison of the effects of epibrassinolide and steroidal estrogens on adventitious root growth and early shoot development in mung bean cuttings. Physiologia Plantarum, 73, 426-431.

Gültekin, I; Ince, N.H., 2007. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. Journal of Environmental Management, 85 (4), 816-832.

Haiyan, R., Shulan, J., ud din Ahmad, N., Dao, W., Chengwu, C., 2007. Degradation characteristics and metabolic pathway of 17α-ethynylestradiol by *Sphingobacterium* sp. JCR5. Chemosphere 66, 340–346.

Hallgren, P., Nicolle, A., Hansson, l.A., Brönmark, C., Nikoleris, L., Hyder, M., Persson, A., 2014. Synthetic estrogen directly affects fish biomass and may

indirectly disrupt aquatic food webs. Environmental Toxicology and Chemistry, 33, 930-936.

Hallgren, P., Sorita, Z., Berglund, O., Persson, A. 2012. Effects of 17α-ethinylestradiol on individual life-history parameters and estimated population growth rates of the freshwater gastropods *Radix balthica* and *Bithynia tentaculata*. Ecotoxicology 21, 803–810.

Hamid, H., Eskicioglu, C., 2012. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: a review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. Water Res. 46, 5813–5833.

Hewitt, S., Hillmanan, J.R., Knights, B.A., 1980. Steroidal estrogens and plant growth and development. New Phytologist, 85, 329-350.

Hoffmann, J.L., Torontali, S.P., Thomason, R.G., Lee, D.M., Brill, J.L., Price, B. B., et al. 2006. Hepatic gene expression profiling using Genechips in zebrafish exposed to 17alpha-ethynylestradiol. Aquat. Toxicol. 79 (3), 233–246.

Hogan, N.S., Duarte, P., Wade, M.G., Lean, D.R.S., Trudeau, V.L .2008. Estrogenic exposure affects metamorphosis and alters sex ratios in the northern leopard frog (*Rana pipiens*): Identifying critically vulnerable periods of developments. Gen Comp Endocrinol.156, 515–23.

Hotchkiss, A.K., Rider, C.V., Blystone, C.R., Wilson, V.S., Hartig, P.C., Ankley, G.T., Foster, P.M., Gray, C.L., Gray, L.E., 2008. Fifteen years after “wingspread” environmental endocrine disrupters and human and wildlife health: where we are today and where we need to go. Toxicol. Sci. 105, 235–259.

Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, F., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. Water Research, 45 (3), 1432-1442.

Humble, J.L., Hands, E., Saaristo, M., Lindström, K., Lehtonen, K.K., de Cerio, O.D., et al. 2013. Characterisation of genes transcriptionally upregulated in the liver of sand goby (*Pomatoschistus minutus*) by 17α-ethinylestradiol: Identification of distinct vitellogenin and zona radiata protein transcripts. Chemosphere 90, 2722–2729.

Imai, S., Shiraishi, A., Gamo, K., Watanabe, I., Okuhata, H., Miyasaka, H., Ikeda, K., Bamba, T., Hirata, K., 2007. Removal of phenolic endocrine disruptors by *Portulaca oleracea*. Journal Bioscience Bioengineering, 103, 420-426.

Irwin, L.K., Gray, S., Oberdörster, E., 2001. Vitellogenin Induction in Painted Turtle, *Chrysemys picta*, as a Biomarker of Exposure to Environmental Levels of Estradiol Aquatic Toxicology, 55, 49-60.

Jackson, R.B., Carpenter, S.R., Dahm, C.N., Mcknight, D.M., Naiman, R.J., Postel, S.L., Running, S.W. (2001) Water in a changing world. Ecological Applications, 11, 1027-1045.

Janeczko, A., Skoczowski, A., 2011. Mammalian sex hormones in plants. Folia Histochemica Cytobiology, 43, 70-71.

Katsiadaki, I., William, T.D., Ball, J. S., Bean, T.P., Sanders, M.B., Wu, H., et al. 2010. Hepatic transcriptomic and metabolomic responses in the Stickleback (*Gasterosteus aculeatus*) exposed to ethinyl-estradiol. Aquat. Toxicol. 97, 174–187.

Kim, H.R., Park, Y.J., Kim, J.G., Chung, K.H., Oh, S.M. 2010. Molecular cloning of vitellogenin gene and mRNA expression by 17α-ethynylestradiol from slender bitterling. Gen. Comp. Endocrinol. 168, 484–495.

Kjær, J., Olsen, P., Bach, K., Barlebo, H.C., Ingerslev, F., Hansen, M., Sørensen, B. H., 2007. Leaching of estrogenic hormones from manure-treated structured soils. Environmental Science Technology, 41, 3911-3917.

Kolodziej, E.P., Sedlak, D.L., 2007. Rangeland grazing as a source of steroid hormones to surface waters. Environmental Science Technology, 41, 3514-3520.

Kolpin, D.W., Skopecb, M., Meyerc, M.T., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., 2004. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. Science of the Total Environment, 328, 119-130.

Kostich, M., Flick, R., Martinson, J., 2013.Comparing predicted estrogen concentrations with measurements in US waters. Environ. Pollut. 178, 271–277.

Kuster M., Azevedo, D.A., López de Alda, M.J., Aquino Neto, F. R., Barceló, D., 2009. Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental water from Rio de Janeiro (Brazil). Environment International, 35 (7), 997-1003.

Lai, K., Scrimshaw, M., Lester, J., 2002. Biotransformation and bioconcentration of steroid estrogens by *Chlorella vulgaris*. Appl. Environ. Microbiol. 68, 859–864.

Lambiase, A., Rossano, F., Del Peso, M., Raia., Sepe, A., Gregorio, F., Catarina, M. R. 2009. *Sphingobacterium* respiratory tract infection in patients with cystic fibrosis. BMC Research Notes, 2, 262.

Larcher, S., Delbès, G., Robaire, B., Yargeau, V. 2012. Degradation of 17α-ethinylestradiol by ozonation–Identification of by-products and assessment of their estrogenicity and toxicity. Environ. Int. 39, 66–72.

Larsen, M.G., Hansen, K.B., Henriksen, P.G., Baatrup, E. 2008. Male zebrafish (*Danio rerio*) courtship behaviour resists the feminising effects of 17α-ethynylestradiol–morphological sexual characteristics do not. Aquat. Toxicol. 87, 234–44.

Larsson, D.G.J., Adolfsson-Erici, M., Parkkonen, J., Petterson, J., Berg, A. H., Olsson, P. E., et al. 1999. Ethinylestradiol an undesired fish contraceptive? Aquat. Toxicol. 45, 91–97.

Laurenson, J.P., Bloom, R. A., Page, S., Sadrieh, N., 2014. Ethinyl estradiol and other human pharmaceutical estrogens in the aquatic environment: a review of recent risk assessment data. AAPS J. 16, 299–310.

Lee, H.B., Liu, D. 2002. Degradation of 17β-estradiol and its metabolites by sewage bacteria. Water Air Soil Pollution. 134, 353-68.

Li, W.C., 2014. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. Environ. Pollut. 187, 193–201.

Li, Y., Hanwei Chunye, L., Liwe Ming, Y., Song, Z.F., 2010. Excretion of estrogens in the lives stock and poultry production and their environmental behaviors. Acta Ecologica Sinica, 30, 1058-1065.

Liang, J., Shang, Y., 2013. Estrogen and cancer. Ann. Rev. Physiol. 75, 225–240.

Lintelmann, J., Katayama, A., Kurihara, N., Shore, L., Wenzel, A. 2003. Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). Pure Applied Chemistry, 75 (5), 631–681.

Liu, Y., Tam, N.F.Y., Guan, Y., Gao, B. 2012c. Influence of a marine diatom on the embryonic toxicity of 17α-Ethynylestradiol to the *Abalone Haliotis* diversicolor supertexta. Water Air Soil Pollut. 223, 4383–4395.

Livestock Agriculture. Ph. D Thesis. The Ohio State University, U.S.A.

Lorenzen, A., Burnison, K., Servos, M., Topp, E., 2006. Persistence of endocrine-disrupting chemicals in agricultural soils. J. Environ. Eng. Sci. 5, 211–219.

Machado, K.S., 2010. Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto Iguaçu, região metropolitana de Curitiba-PR. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Malchi, T., Maor, Y., Tadmor, G., Shenker, M., Chefetz, B., 2014. Irrigation of root vegetables with treated wastewater: evaluating uptake of pharmaceuticals and the associated human health risks. Environ. Sci. Technol. 48, 9325–9333.

Manickum, T., John, W. 2014. Occurrence, fate and environmental risk assessment of endocrine disrupting compounds at the wastewater treatment works in Pietermaritzburg (South Africa). Sci. Total Environ. 468-469, 584-97.

Mansell, D.S., Bryson, R.J., Harter, T., Webster, J.P., Kolodziej, E.P., Sedlak, D. L., 2011. Fate of endogenous steroid hormones in steer feedlots under simulated rainfall-induced runoff. Environ. Sci. Technol. 45, 8811–8818.

McGee, M.R., Julius, M.L., Vajda, A.M., Norris, D.O., Barber, L.B., Schoenfuss, H. L. 2009. Predator avoidance performance of larval fathead minnows (*Pimephalespromelas*) following short-term exposure to estrogen mixtures. Aquat. Toxicol. 91, 355–361.

Montagner, C.C. .2007. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia. 126 p.

Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), Brasil.

Montagner, C.C., Jardim, W.F. 2011. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). Journal of the Brazilian Chemical Society, 22, 1452-1462.

Moraes, N.V., Grando, M.D., Valerio, D.A.R., Oliveira, D.P. 2008. Exposição ambiental a desreguladores endócrinos: alterações na homeostase dos hormônios esteroidais e tireoideanos. Revista Brasileira de Toxicologia, 21 (1), 1–8.

Moreira, D.S., Aquino, S.F., Afonso, R.J.C.F., Santos, E.PP.C., Pádua, V. L., 2008. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte metropolitan area, Brazil. Environmental Technology,10 (10), 1041-1049.

Moreira, D.S., Aquino, S.F., Afonso, R.J.C.F., Santos, E.P.P.C.; Pádua, V.L. 2009. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. Environmental Technology, 30, (10), 1041-1049.

Moreira, M.A., Aquino, S.F., Coutrim, M.X., Silva, J.C.C., Afonso, R.J.C.F. 2011. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESILC-IT-TOF/MS). Environmental Technology, 32, (11-12), 1409-1417.

Mozeto, A.A. 2004. Palestra apresentada na I Escola de Química Ambiental do IQ-Unicamp, Campinas, Brasil, 2004.

Nelles, J.L., Hu, W.-Y., Prins, G.S., 2011.Estrogen action and prostate cancer. Expert Rev. Endocrinol. Metab. 6, 437–451.

Örn, S., Holbech, H., Madsen, T.H., Norrgren, L., Petersen, G.I. 2003. Gonad development and vitellogenin production in zebrafish (*Danio rerio*) exposed to ethinylestradiol and methyltestosterone. Aquat. Toxicol. 65, 397–411.

Padilha, C.F., Leitzke, F.L.S. 2013. Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do Alto Rio Iguaçu na região de Curitiba-PR. Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química Tecnológica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

Pal, A., Gin, K.Y.H., Lin, A.Y.C., Reinhard, M. 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. Science of the Total Environment, 408, 6062-6069.

Partridge, C., Boettcher, A., Jones, A.G. 2010. Short-term exposure to a synthetic estrogen disrupts mating dynamics in a pipefish. Horm. Behav. 58, 800–807.

Pawlowski, S., Van-Aerle, R., Tyler, C. R., Braunbeck, T. 2004. Effects of 17α-ethinylestradiol in a fathead minnow (*Pimephales promelas*) gonadal recrudescence assay. Ecotoxicol. Environ. Saf. 57, 330–345.

Pessoa, G.P., De Souza, N.C., Vidal, C.B., Alves, J.A., Firmino, P.I.M., Nascimento, R.F., Dos Santos, A.B., 2014. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. Science of the Total Environment, 490, 288-295.

Peters, R.E.M., Courtenay, S.C., Hewitt, L.M., MacLatchy, D.L. 2010. Effects of 17α- ethynylestradiol on early-life development, sex differentiation and vitellogenin induction in mummichog (*Fundulus heteroclitus*). Mar. Environ. Res. 69, 178–186.

Pillon, D., Cadiou, V., Angulo, L., Duittoz, A. H. 2012. Maternal exposure to 17-alpha-ethynylestradiol alters embryonic development of GnRH-1 neurons in mouse. Brain Res. 1433, 29–37.

Plotan, M., Elliott, C.T., Frizzell, C., Connolly, L., 2014. Estrogenic endocrine disruptors present in sports supplements. A risk assessment for human health. Food Chem. 159, 157–165.

Prater, J.R., 2012. The Impacts of Colloidal Material on the Fate and Transport of 17 B-estradiol in Three Iowa Soils. Ph.D Thesis. Iowa State University, U.S.A.

Prater, J.R., Horton, R., Thompson, M.L., 2015. Reduction of estrone to 17β-estradiol in the presence of swine manure colloids. Chemosphere 119, 642–645.

Raimundo, C.C.M., 2007. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia. 138 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Raimundo, C.C.M., 2011. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Reyhanian, N., Volkova, K., Hallgren, S., Bollner, T., Olsson, P.E., Olsèn, H., et al. 2011. 17α-Ethinyl estradiol affects anxiety and shoaling behaviour in adult male zebrafish (*Danio rerio*). Aquat. Toxicol. 105, 41–48.

Robinson, C.D., Brown, E., Craft, J.A., Davies, I.M., Moffat, F., Pirie, D., et al. 2003. Effects of sewage effluents and ethynyl oestradiol upon molecular markers of oestrogenic exposure, maturation and reproductive success in the sand goby (*Pomatoschistus minutus*, Pallas). Aquat. Toxicol. 62, 119–134.

Rodriguez-Navas, C. Björklund, E. Halling-Sørensen, B., Hansen, M. 2013. Biogas final digestive by product applied to croplands as fertilizer contains high levels of steroid hormones. Environmental Pollution, 180, 368-371.

Saaristo, M., Craft, J.A., Lehtonen, K.K., Lindström, K. 2010. An endocrine disrupting chemical changes courtship and parental care in the sand goby. Aquat. Toxicol. 97, 285–292.

Salla, R.F., Gamero, F.U., Rissoli, R.Z., Dal-Medico, S.E., Castanho, L.M., dos Santos Carvalho, C., Silva-Zacarin, E.C., Kalinin, A.L., Abdalla, F.C., Costa,

M.J., 2016.Impact of an environmental relevant concentration of 17α-ethinylestradiol on the cardiac function of bullfrog tadpoles. Chemosphere. 144, 1862–1868.

Santos, B.D., Silva, M.C.G., Santos, T.P., Silva, S.C.B.L., Cadena, M.R.S., Cadena, P.G. 2016. Efeitos de hormônios esteroides de contraceptivos orais combinados sobre os parâmetros comportamentais de *Betta splendens* (Regan, 1909). Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia, 68 (2), 387-396.

Sarmah, A.K., Northcott, G.L., 2008. Laboratory degradation studies of four endocrine disruptors in two environmental media. Environ. Toxicol. Chem. 27, 819–827.

Sária, M.P., Santos, M.M., Reis-Henriques, M.A., Vieira, N.M., Monteiro, N.M. 2011. Drifting towards the surface: A shift in newborn pipefish's vertical distribution when exposed to the synthetic steroid ethinylestradiol. Chemosphere 84, 618–624.

Schafer, A.I., Akanyeti, I., Semiao, A.J.C. 2011. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. Advances in Colloid and Interface Science, 164, 100-117.

Schiavini, J.A., Cardoso, C.E., Rodrigues, W.C. 2011. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente e o Uso de Potenciais Bioindicadores. Revista Eletrônica TECCEN, Vassouras, 4 (3), 33-48.

Schirling, M., Bohlen, A., Triebskorn, R., Köhler, H. R. 2006. An invertebrate embryo test with the apple snail *Marisa cornuarietis* to assess effects of potential developmental and endocrine disruptors. Chemosphere 64:1730–1738.

Scholz, S., Gutzeit, H. O. 2000. 17-α-ethinylestradiol affects reproductive, sexual differention and aromatase gene expression of the medaka (*Oryzias latipes*). Aquat. Toxicol. 50, 363–373.

Sharma, P., Jha, A.B., Dubey, R.S., Pessarakli, M. 2012. Reactive oxygen species, oxidative damage, and antioxidative defense mechanism in plants under stressful conditions. J. Bot.

Shemesh, M., Shore, L., 2012. Effects of environmental estrogens on reproductive parameters in domestic animals. Israel. J. Vet. Med. 67, 1.

Shi, W., Wang, L., Rousseau, D. P., Lens, P. N. 2010. Removal of estrone, 17α-ethinylestradiol, and 17ß-estradiol in algae and duckweed-based wastewater treatment systems. Environmental Science and Pollution Research, 17, 824–833.

Shore S.L., Shenesh, M. 2003. Naturally produced steroid hormones and their release into the environment. Pure Applied Chemistry, 75, 1859-1871.

Shrestha, S.L., Casey, F.X., Hakk, H., Smith, D.J., Padmanabhan, G. 2012. Fate and transformation of an estrogen conjugate and its metabolites in agricultural soils. Environmental Science Technology, 46, 11047-11053.

Silva, C.P., Marta, O., Valdemar, E. 2012a. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review. Environ Pollut.165, 38–58

Souza, J.B.G. 2008. Estudo da ocorrência de tetraciclinas e estrógenos em água superficial, subterrânea e esgoto tratado na cidade de Campo Grande (MS). Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

Sumpter, J.P., Jobling, S. 2013.The occurrence, causes, and consequences of estrogens in the aquatic environment. Environ. Toxicol. Chem. 32, 249–251.

Ternes, T.A. 1998. Ocurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research, 32, 3245-3260.

Tompsett, A.R., Wiseman, S., Higley, E., Pryce, S., Chang, H., Giesy, J.P., Hecker, M. 2012. Effects of 17α-ethynylestradiol on sexual differentiation and development of the African clawed frog (*Xenopus laevis*). Comparative Biochemistry and Physiology, 156, 202-210.

Trapp, S., Legind, C.N. 2011. Uptake of organic contaminants from soil into vegetables and fruits. In: Frank, A. (Ed.), Dealing With Contaminated Sites. Springer, Heidelberg, Germany, pp. 369–408.

Trevino, L.S., Wang, Q., Walker, C.L. 2015. Hypothesis: activation of rapid signalling by environmental estrogens and epigenetic reprogramming in breast cancer. Reprod. Toxicol. 54, 136–140.

Versonnen, B.J., Goemans, G., Belpaire, C., Janssen, C.R. 2004. Vitellogenin content in European eel (*Anguilla anguilla*) in Flanders, Belgium. Environ. Pollut. 128, 363–371.

Vosges, M., Braguer, J.C., Combarnous, Y. 2008. Long-term exposure of male rats to low- dose ethinylestradiol (EE2) in drinking water: Effects on ponderal growth and on litter size of progeny. Reprod. Toxicol. 25, 161–8.

Vulliet, E., Cren-Olivé, C. 2011. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. Environmental Pollution, 159, 2929-2934.

Wessel, N., Rousseau, S., Caisey, X., Quiniou, F., Akcha, F. 2007. Investigating the relationship between embryotoxic and genotoxic effects of benzo[α]pyrene, 17α-ethynylestradiol and endosulfan on *Crassostrea gigasembryos*. Aquat. Toxicol. 85:133–142.

Wibbels, T., Gideon, P., Bull, J.J., Crews, D. 1993. Differentiation, 53, 149–153.

Wocławek-Potocka, I., Mannelli, C., Boruszewska, D., Kowalczyk-Zieba, I., Waśniewski, T., Skarżyński, D.J., 2013. Diverse effects of phytoestrogens on the reproductive performance: cow as a model. Int. J. Endocrinol.

Xiao, X.Y., Mccalleg, D.V., Mcevoy, J. 2001. Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography – negative chemical ionization mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives. Journal of Chromatography A, 923, 195-204.

Xuan, R., Blassengale, A.A., Wang, Q., 2008. Degradation of estrogenic hormones in a silt loam soil. J. Agric. Food Chem. 56, 9152–9158.

Yan, Z., Lu, G., Liu, J., Jin, S. 2012. An integrated assessment of estrogenic contamination and feminization risk infish in Taihu Lake, China. Ecotoxicol. Environ. Saf. 84, 334–340.

Ying, G.G., Kookana, R.S., Ru, Y.J. 2002. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. Environmental International, 28, 545-551.

Zha, J., Sun, L., Spear, P.A., Wang, Z. 2008. Comparison of ethinylestradiol and nonyphenol effects on reproduction of Chinese rare minnows (*Gobiocypris rarus*). Ecotoxicol Environ Saf. 71, 390–399.

Zhang, H. Shi, J., Liu, X., Zhan, X., Chen, Q. 2014. Occurrence and removal of free estrogens, conjugated estrogens, and bisphenol A in manure treatment facilities in east China. Water Research, 58, 248-257.

Zhang, Y., Wang, H., Qin, F., Liu, S., Wu, T., Li, M., et al. 2012. Molecular characterization of estrogen receptor genes in loach *Paramisgurnus dabryanusand* their expression upon 17α-ethynylestradiol exposure in juveniles. Gen. Comp. Endocrinol. 178, 194–205.

Zheng, W., Li, X., Yates, S. R., Bradford, S. A., 2012. Anaerobic transformation kinetics and mechanism of steroid estrogenic hormones in dairy lagoon water. Environ. Sci. Technol. 46, 5471–5478.

Zhou, Y., Zha, J., Xu, Y., Lei, B., Wang, Z., 2012b. Occurrences of six steroid estrogens from different effluents in Beijing, China. Environ. Monitor. Assess. 184, 1719–1729.

CAPÍTULO IV

Comunidade fitoplanctônica e seus limitantes ambientais no reservatório de Guarapiranga, São Paulo – SP

*Leila dos Santos Machado[1],Larissa Gonçalves Santos[1], Julio Cesar Lopéz Doval[2], Marcelo Luiz Martins Pompeo[3], Viviane Moschini Carlos[1]

[1]Universidade Estadual Paulista, Instituto de Ciência e Tecnologia – ICT UNESP Sorocaba
[2]Catalan Institute for Water Research - ICRA, University of Girona - Catalonia, Spain
[3]Universidade de São Paulo, Instituto de Biociências – IB USP São Paulo

*leila.machado@unesp.br

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-04

RESUMO

O presente estudo de caso teve como objetivo avaliar a comunidade fitoplanctônica e sua relação com as variáveis ambientais, no reservatório de Guarapiranga, no periodo seco e chuvoso durante o ano de 2014. As amostras referem-se à região montante (local A), intermediária (local B) e barragem (local C). Os maiores valores de nitrogênio, PO_4^{3-}, pH, condutividade, clorofila-a e biomassa algal, foram registrados para o local B. Houve predominância de cianobactérias potencialmente tóxicas (*C. raciborskii* e *P. limnetica*) em ambos os períodos no local B e, segundo análise estatística, as espécies estiveram correlacionadas às elevadas concentrações de NH_4^+ e PO_4^{3-}. No período seco, foi observada dominância de *Didymocistis* sp no local C, correlacionada à elevadas concentrações de NO_3^-, zona eufótica e pH. Estes resultados estão relacionados às características do entorno urbanizado do reservatório; porém, também refletem a influência da transposição do Sistema Billings-Guarapiranga, a qual esteve operante praticamente o ano todo, devido à intensa estiagem em 2014. Além disso, o manejo com algicidas para controle do fitoplâncton é outra medida que altera artificialmente a qualidade da água, favorecendo a dominância das espécies identificadas pelo presente estudo.

Palavras-chave: Fitoplâncton; Reservatórios; Guarapiranga; Cianobactérias; Algicidas

INTRODUÇÃO

Em virtude da multiplicidade dos usos relativos aos reservatórios, a qualidade das águas destes ambientes é suscetível às alterações recorrentes. Aliadas a estes fatores, as características de formações dendríticas, profundidade relativamente rasa e áreas de seu entorno fragilizadas potencializam condições favoráveis à eutrofização. A incidência deste fenômeno é problemática, já que favorece a dominância de cianobactérias e, consequentemente, o acúmulo excessivo de matéria orgânica nestes ambientes devido aos episódios recorrentes de floração (Ye et al., 2015).

Em geral este processo de sucessão fitoplanctônica envolve uma série de etapas distintas promovendo a ocorrência de uma espécie dominante (Iachetti & Llames, 2015). Durante essa fase, a densidade destes organismos é constante, porém, após um determinado período de tempo e gradativamente, ocorre a substituição por outras espécies (Ortega-Mayagoitia et al., 2003; Padisák et al., 2003). Como consequência, esta dinâmica pode culminar na diminuição de interações competitivas, de modo que a composição da comunidade é limitada por conta das restrições ambientais (Harris, 1986; Iachetti e Llames, 2015; O'Farrell et al., 2015).

Diante de tais processos, existem ainda os fatores climáticos os quais exercem, também, grande influência na dinâmica dos reservatórios. Adicionalmente às atividades antrópicas, a elevação da temperatura global e períodos de estiagem cada vez mais intensos e maior disponibilidade de CO_2 proporcionam condições favoráveis para o crescimento do fitoplâncton, inclusive de cianobactérias, podendo formar florações tóxicas (Paerl e Paul, 2012; Ye et al., 2015; Huisman et al. 2018). Os efeitos das mudanças climáticas, relacionados ao grupo das cianobactérias, são ainda mais preocupantes devido às características fisiológicas, morfológicas e ecológicas destes organismos; as quais representam grande vantagem adaptativa a, por exemplo, alterações abruptas de luminosidade, turbulência e teores de nutrientes (Mischike, 2003; O'Farrell et al., 2015).

Além disso, nestes sistemas, há uma marcada heterogeneidade espacial na produtividade fitoplanctônica devido aos gradientes longitudinais da morfologia da bacia, velocidade de fluxo, tempo de residência, sólidos em

suspensão, luz e disponibilidade de nutrientes (Kimmel et al., 1990; Thorton, 1990). Neste sentido, dependendo da disponibilidade de nutrientes a estrutura das comunidades fitoplanctônicas podem ser afetadas, seja pelo aumento de biomassa de espécies abundantes ou pela variação da diversidade, sob o efeito da razão NT:PT (Havens et al., 2003; Deininger et al., 2017; Huisman et al., 2018).

Desta forma, o estudo da comunidade fitoplanctônica pode fornecer indicadores importantes quanto à ecologia dos reservatórios, dinâmica e disponibilidade de nutrientes e, até mesmo, impactos aos quais estes ambientes possam estar expostos, fornecendo informações essenciais ao aprimoramento da gestão destes ambientes.

Este estudo objetivou analisar o efeito das variáveis ambientais na diversidade, biomassa e riqueza da comunidade fitoplanctônica do reservatório de Guarapiranga, buscando identificar quais são os principais padrões resposta da comunidade fitoplanctônica em relação às condições ambientais e sazonalidade.

METODOLOGIA

Descrição dos locais amostrais

O reservatório de Guarapiranga é responsável pelo fornecimento de água para grande parte da região metropolitana de São Paulo. Ele está localizado a 23º43´S e 46º32´W, a uma altitude de 742 m, profundidade média de 7 m e máxima de 13 m. O tempo médio de retenção no ano de 2014 foi de 85 dias, indicando uma queda em relação a anos anteriores (Cetesb, 2015).

Machado et al. (2016) descreveram as condições que caracterizaram as campanhas realizadas nos períodos chuvoso e seco, as quais se referem os dados do presente estudo. Os locais de coleta foram denominados nesta ordem: região montante próxima ao Rodoanel (local A), região intermediária próxima ao tributário Parelheiros (local B) e região jusante próxima a barragem (local C). As amostras foram coletadas em triplicatas nos três pontos, em duas campanhas.

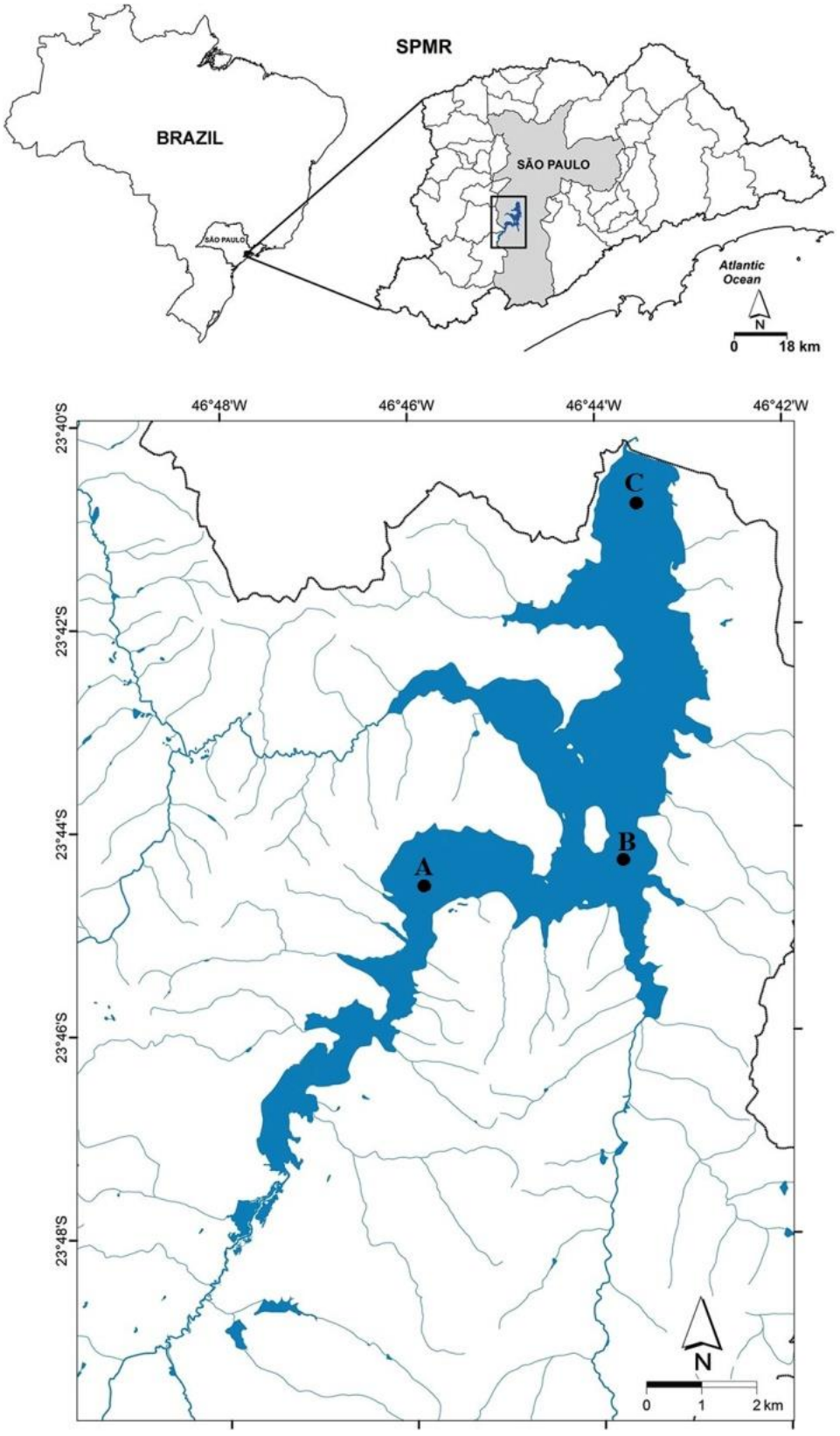


Fig. 1. Representação da área de estudo e localização dos locais amostrais distribuídos no reservatório de Guarapiranga. *Fonte: Faustino et al. (2016) com adaptações.* Legenda: Região próxima ao Rodoanel (A); região de Parelheiros (B); próximo a barragem (C).

Procedimentos de coleta em campo

As amostras de fitoplâncton foram coletadas utilizando rede de malha de 20µm e, em seguida, as mesmas foram fixadas com formaldeído a 4% para análise qualitativa. Para análise quantitativa, foi retirado da amostra integrada da coluna d'água um volume de 100 mL, colocada em frasco de vidro e fixadas com lugol acético 1%. A identificação dos organismos fitoplanctônicos baseou-se nos trabalhos de Komárek e Anagnostidis (1989; 1999; 2005), Bogaertes et al. (2014) e Compère (1967, 1976, 1977).

Análises laboratoriais e processamento dos dados

A contagem das algas foi realizada pelo método descrito por Utermöhl (1958). Foram calculados os índices de diversidade de Shannon e de Equabilidade para as classes, também foram calculados os dados de densidade e abundância para as classes e espécies. O cálculo do biovolume foi baseado nas metodologias de Hillebrand et al. (1999) e Sun & Liu (2003). Para obtenção do volume celular médio de cada espécie, foram medidos sempre que possível, até 30 espécimes.

Para avaliar o efeito das variáveis ambientais na ocorrência das classes e as espécies de acordo com a variação das variáveis limnológicas e entre os locais amostrais, foi efetuada uma análise de correspondência canônica (ACC), cujo critério de inclusão das variáveis se baseou numa análise de correlação linear de Pearson, adotando-se um intervalo de confiança de $p \leq 0,05$. Foram incluídas na ACC as espécies que contribuíram com mais de 5% tanto em biomassa quanto em abundância. Adicionalmente, com a finalidade de verificar o efeito do NT:PT nos índices de diversidade, foi efetuada uma análise de regressão linear. As análises foram efetuadas por meio dos programas Past 3 e pacote nativo do Software livre R Studio® 3.4.0.

RESULTADOS

Os valores e padrões de variação referentes às características físicas, químicas e biológicas do reservatório de Guarapiranga estão descritos em Machado et al. (2016). A razão NT:PT foi calculada e os valores estão apresentados na Tab. 1, onde é possível observar maiores razões no período

chuvoso no local A. Já no período seco as maiores razões foram observadas no local C. O fósforo total predominou como fator limitante no reservatório, com exceção apenas local B, no período seco, cujo valor calculado para este foi < 10 para razão NT:PT, indicando ser o único a possuir o NT como fator limitante.

Tab. 1. Razão NT:PT no período seco e chuvoso.

Local amostral	chuvoso	seco
A1	184,26	25,53
A2	242,80	21,29
A3	57,70	16,76
B1	19,35	9,78
B2	29,34	12,26
B3	22,93	19,74
C1	11,37	42,26
C2	23,54	21,88
C3	-	59,29

A comunidade fitoplanctônica do reservatório de Guarapiranga é composta principalmente pelas classes Chlorophyceae, Trebouxiophyceae e Cyanophyceae. Nos dois períodos, nos quais foram coletados os dados do estudo (estação chuvosa e seca), estas classes estiveram entre as três mais representativas em biomassa (Fig. 2).

Quanto à riqueza, a classe Chlorophyceae foi a mais representativa (71 táxons), em ambos os períodos. Os maiores índices de diversidade de Shannon (H) e riqueza (S) foram identificados no período chuvoso (H= 3,06 bits/ind e S= 61, já no período de seca: H= 2,22 e S=34). Adicionalmente foi observada variação espacial dos índices de diversidade e uma suposta variação em função da razão NT:PT, porém a análise de regressão linear não foi significativa para um possível efeito destes nutrientes na diversidade fitoplanctônica. É provável que esta variação dos índices esteja associada à ocorrência de espécies oportunistas e tolerantes às variações dos nutrientes, já que a diversidade não foi afetada de maneira linear. Contudo, estas condições, favoreceram o desenvolvimento de algumas espécies elevando os valores de biomassa, principalmente no período de seca (a).

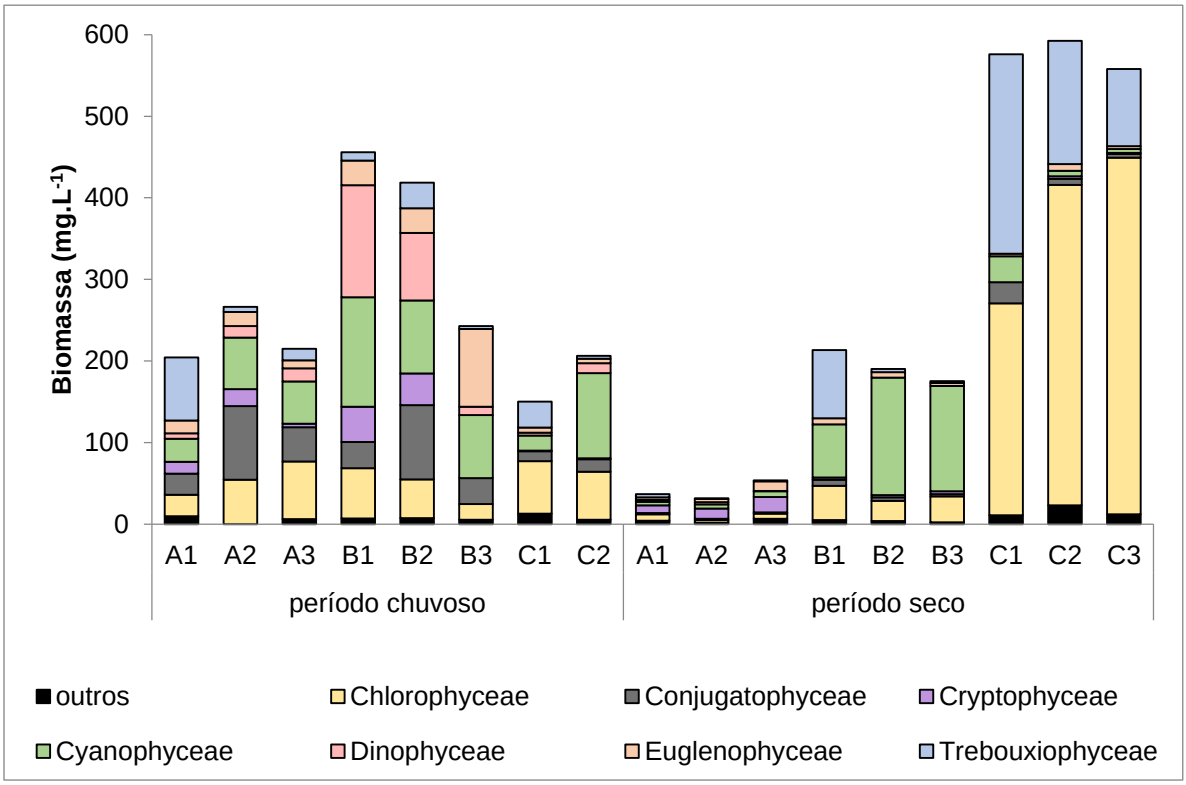


Fig. 2. Biomassa por classe em cada local, no período chuvoso e no período de seca. Locais: Região próxima ao Rodoanel (local A), região de Parelheiros (local B) e região próxima à barragem (local C).

A partir dos dados de biomassa observados entre os períodos analisados, foram consideradas descritoras 63 espécies (Tab. 2). A alta variação dos valores de biomassa, entre a estação seca e chuvosa, estiveram relacionados à dominância de *Planktolyngbya limnetica* e *Didymocistis* sp, nos locais B e C, respectivamente. Também foram observadas variações na ocorrência de outras espécies que modificaram a estrutura da comunidade fitoplanctônica entre os períodos (como *Cylindrospermopsis raciborskii* no período de seca e de *P. limnetica* na estação chuvosa). A predominância destas espécies, especialmente no período de seca, contribuiu para que a proporção entre biomassa e diversidade fosse inversa. A análise segundo o modelo linear generalizado, elaborada para comparar as variações da biomassa média e os índices de diversidade, foi significativa ($p<0,05$) (Fig. 3a e 3b), corroborando o pressuposto.

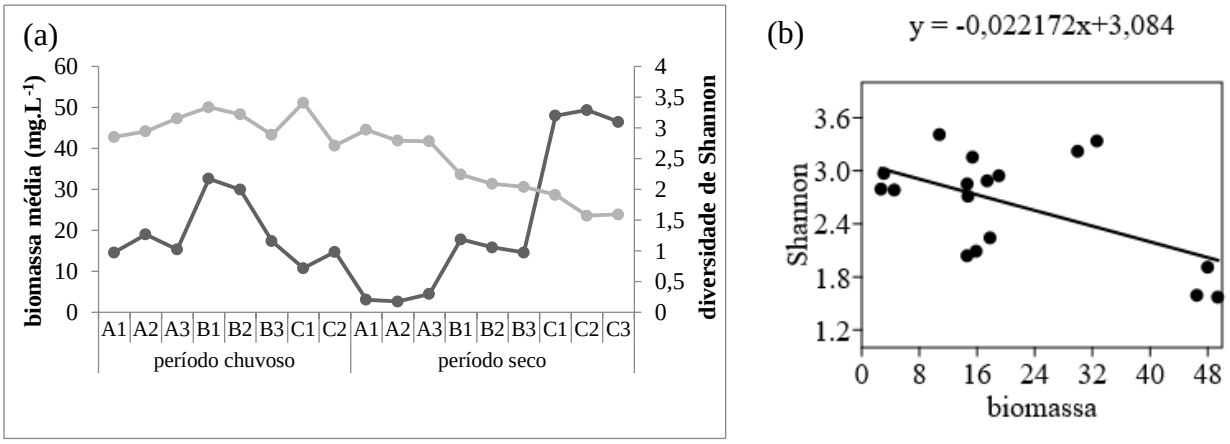


Fig. 3. (a) Biomassa média do fitoplâncton nos períodos chuvoso e seco em comparação com o índice de diversidade de Shannon. (b) Modelo linear generalizado comprova que a variação da biomassa influenciou significativamente ($p<0,05$) na queda da diversidade fitoplanctônica entre os períodos analisados.

Tab. 2. Espécies fitoplanctônicas descritoras organizadas de acordo com as classes indicando biomassa (mg.L^{-1}) nos locais amostrais ao longo do reservatório de Guarapiranga, nos períodos chuvoso e seco.

Classe / Espécie	Biomassa (mg. L^{-1})																
	Período chuvoso								Período seco								
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Bacillariophyceae																	
Nitzschia sp Hassall	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,49	5,92	12,20
Stauroneis sp Ehrenberg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,96	-	-	-	-	-
Chlorophyceae																	
Ankistrodesmus falcatus Corda	-	2,80	1,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlamydomonas sp Ehrenberg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	0,37	-	-	-	0,69	-	-
Chlamydomonas epibiotica Ettl	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorella vulgaris Beyerinck [Beijerinck]	0,85	0,63	0,73	-	-	-	1,27	0,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coelastrum cambricum W.Archer	-	-	3,04	2,03	-	5,24	3,92	3,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coelastrum reticulatum (P.A.Dangeard) Senn	3,04	3,64	2,50	2,03	4,93	3,04	3,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Golenkinia radiata Chodat	-	-	-	4,32	-	-	13,71	8,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kirchneriella obesa (West) West & G.S.West	0,56	1,12	0,84	0,14	-	0,14	0,14	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoraphidium contortum (Thuret) Komárková-Legnerová	0,06	0,08	0,07	0,13	0,19	0,14	0,20	0,31	0,03	0,02	0,04	0,09	0,09	0,06	0,16	0,16	0,14
Monoraphidium griffithii (Berkeley) Komárková-Legnerová	0,17	0,53	0,29	0,30	0,17	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoraphidium minutum (Nägeli) Komárková-Legnerová	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoraphidium setiforme (Nygaard) Komárková-Legnerová	0,18	0,37	0,20	0,33	0,31	0,33	0,20	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Scenedesmus obtusus Meyen	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63	-	-	21,78	9,03	8,89	211,62	318,40	299,24
Scenedesmus obtusus f. alternans (Reinsch) Compère	-	-	-	-	3,09	-	6,49	3,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(continua)

Classe / Espécie	Biomassa (mg. L^{-1})																
	Período chuvoso								Período seco								
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Scenedesmus obtusus f. ecornis Compére	-	-	-	18,68	4,77	3,50	4,13	7,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Scenedesmus quadricauda (Turpin) Brébisson	-	3,80	3,80	14,59	6,67	2,13	4,69	5,27	1,52	1,52	3,04	6,62	6,29	6,41	22,77	21,78	19,95
Schroederia indica Philipose	-	-	-	-	-	0,14	0,25	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sphaerocystis R.Chodat	-	-	47,44	0,46	7,28	0,55	-	1,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrastrum komarekii Hindák	1,08	1,07	1,04	1,79	1,08	1,16	1,09	1,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Conjugatophyceae																	
Cosmarium abbreviatum Raciborski	0,37	-	-	-	-	0,22	0,19	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cosmarium contractum O.Kirchner	4,27	5,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gonatozygon monotaenium De Bary	-	2,59	4,23	3,62	4,52	1,40	6,40	3,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Teilingia granulata (J.Roy & Bisset) Bourrelly	3,89	1,60	2,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coscinodiscophyceae																	
Cyclotella (Kützing) Brébisson	-	-	0,05	0,08	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cyclotella meneghiniana Kützing	-	-	-	0,04	-	0,04	0,05	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Melosira distans (Ehrenberg) Kützing	-	-	-	3,75	3,41	2,29	0,82	2,88	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cryptophyceae																	
Cryptomonas brasiliensis A.Castro, C.Bicudo & D.Bicudo	1,56	2,36	1,30	1,07	-	-	-	-	1,97	1,47	3,56	2,79	2,91	3,37	-	1,72	1,18
Cryptomonas curvata Ehrenberg	12,77	18,28	2,95	4,17	12,77	-	-	-	7,42	4,32	15,26	-	-	-	-	-	-
Cryptomonas erosa Ehrenberg	-	-	-	37,76	26,19	20,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cyanophyceae																	
Aphanocapsa delicatissima West & G.S.West	-	48,58	24,29	11,58	13,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aphanocapsa holsatica (Lemmermann) G.Cronberg & Komárek	-	-	-	-	-	-	-	-	0,81	1,93	1,08	-	-	-	-	-	-

(continua)

Classe / Espécie	Biomassa (mg. L^{-1})																
	Período chuvoso								Período seco								
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Aphanocapsa incerta (Lemmermann) G.Cronberg & Komárek	2,41	1,45	1,45	1,45	-	2,12	-	1,89	1,79	1,29	1,09	-	1,74	-	3,62	6,78	1,48
Cyanogranis ferruginea (F.Wawrik) Hindák ex Hindák	0,02	0,05	0,02	0,02	0,01	-	-	-	0,01	-	0,01	-	-	-	0,15	-	-
Cylindrospermopsis raciborskii (Woloszynska) Seenayya & Subb a Raju	5,28	-	7,64	14,05	13,05	9,73	6,80	6,80	-	-	-	6,80	5,56	5,28	-	-	-
Geitlerinema amphibium (C.Agardh ex Gomont) Anagnostidis	-	-	3,75	4,67	5,72	4,94	2,75	3,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Merismopedia tenuissima Lemmermann	0,48	0,48	0,48	0,48	0,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Merismopedia trolleri Bachmann	0,28	-	-	1,64	0,35	0,50	0,30	3,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Myxobaktron sp W. Schmidle	-	-	-	0,08	0,06	-	0,04	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
*Planktolyngbya limnetica (*Lemmermann)Komárková-Legnerová & Cronberg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36,08	36,80	27,96	-	-	-
Planktothrix isothrix (Skuja) Komárek & Komárková	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,04	16,54	13,14	-	-	-
*Pseudanabaena galeata*Böcher	1,61	0,20	0,22	2,52	0,02	0,01	2,57	1,61	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Snowella lacustris (Chodat) Komárek & Hindák	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	0,02	-	-	-	0,06	0,04	-
Synechocystis aquatilis Sauvageau	-	-	0,37	0,06	-	-	0,06	-	0,66	1,00	1,26	-	-	-	-	-	-
Dinophyceae																	
Dinobryon divergens O.E.Imhof	0,75	0,88	0,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dinobryon sp Ehrenberg	-	-	-	-	-	-	-	-	0,19	0,15	0,42	-	-	-	-	-	-
Gymnodinium rotundatum Klebs	-	4,71	4,71	25,94	16,58	10,17	3,61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Peridinium cinctum (O.F.Müller)Ehrenberg	-	-	11,35	39,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Euglenophyceae																	

(conclusão)

Classe / Espécie	Biomassa (mg. L^{-1})																
	Período chuvoso								Período seco								
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Petalomonas sp F.Stein	-	-	-	-	0,99	0,73	1,73	1,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Strombomonas Deflandre	-	-	-	-	-	-	-	-	0,80	0,84	4,14	-	-	-	-	-	-
Trachelomonas spp Ehrenberg	1,21	0,93	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trachelomonas hispida (Perty) F.Stein	8,15	13,49	6,57	8,99	12,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trachelomonas volvocina (Ehrenberg) Ehrenberg	1,88	0,73	0,32	5,56	5,64	3,03	3,06	3,50	1,59	1,89	2,66	0,58	0,69	0,37	0,56	0,91	0,89
Fragilariophyceae																	
Synedra spp Ehrenberg	-	-	-	0,43	-	0,94	1,75	0,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-
*Synedra rumpens*Kützing	-	-	-	0,47	1,06	0,60	2,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Klebsormidiophyceae																	
Elakatothrix genevensis (Reverdin) Hindák	-	-	-	0,72	0,71	0,57	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trebouxiophyceae																	
Actinastrum hantzschii Lagerheim	-	-	-	1,47	0,14	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Crucigenia crucifera(Wolle) O.Kuntze	-	-	-	0,90	0,13	0,09	0,13	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dictyosphaerium pulchellum H.C.Wood	69,49	-	-	-	0,25	0,20	-	1,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Didymocystis sp Korshikov	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	0,10	0,09	0,36	0,19	0,16	135,24	148,96	93,38
Micractinium pusillum Fresenius	-	-	1,63	1,86	1,63	2,36	3,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nephrocytium agardhianum Nägeli	4,80	3,00	10,08	0,75	-	0,75	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Locais: região próxima ao Rodoanel (local A), região de Parelheiros (local B) e região próxima a barragem (local C).

As ACC's elaboradas com base nos dados das espécies descritoras, em cada um dos períodos, demonstraram alto poder explanatório (Fig. 4 e Fig. 5).

Por meio destas análises, pode-se observar a marcada heterogeneidade espacial da composição fitoplanctônica no reservatório de Guarapiranga. Neste sentido, a região do Rodoanel (local A) difere dos demais locais, em ambos os períodos, ficando ordenada oposta às variáveis relacionadas à eutrofização, ao passo que as regiões de Parelheiros e da barragem (locais B e C) apresentaram alta correlação com as mesmas.

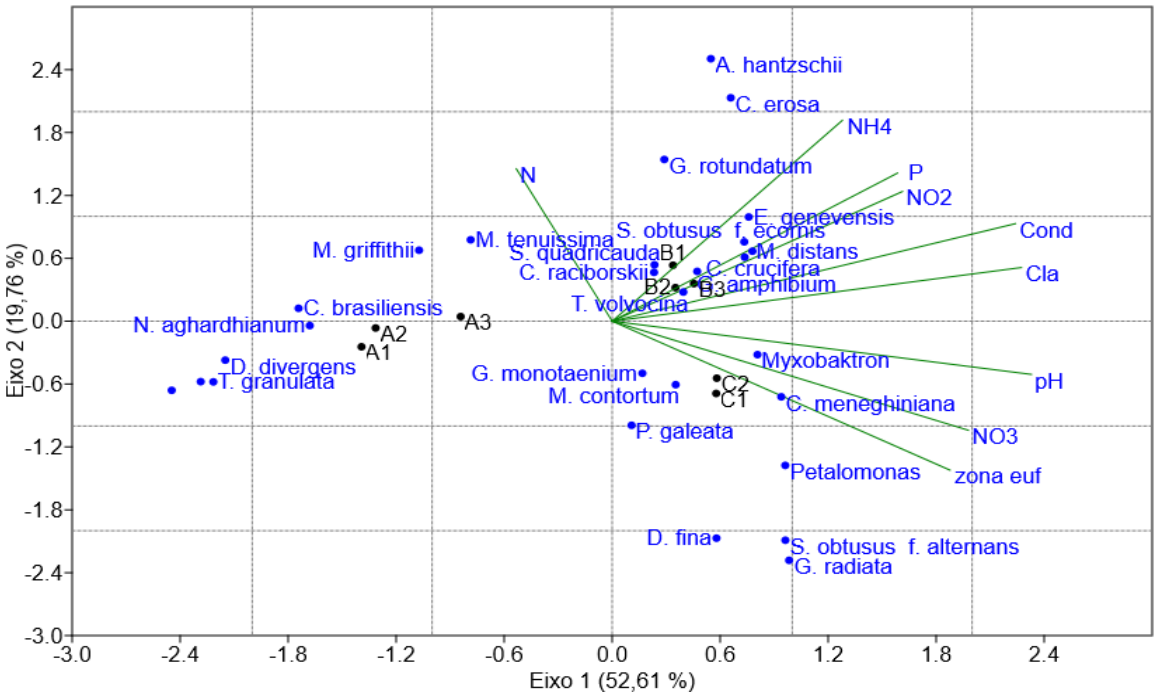


Fig.4. Biplot da ACC entre as variáveis ambientais e a biomassa das espécies descritoras, locais amostrais, na estação chuvosa. Legenda: Locais amostrais: próximo ao Rodoanel (local A), região de Parelheiros (local B) e região da barragem (local C). Variáveis: zona eufótica (zona euf) Clorofila-a (Cla); pH, condutividade elétrica (Cond), nitrito (N-NO_2), nitrato (N-NO_3^-), amônio (N-NH_4^+), nitrogênio total (N), fósforo total (P), e as espécies: *Actinastrum hantzschii, Cosmarium contractum, Crucigenia crucifera, Cryptomonas brasiliensis, Cryptomonas erosa, Cyclotella meneghiniana, Cillindrospermopsis raciborskii, Didymocystis fina, Dinobryon divergens, Elakatothrix genevensis, Geitlerinema amphibium, Golenkinia radiata, Gonatozygon monotaenium, Gymnodinium rotundatum, Melosira distans var. africana, Merismopedia tenuissima, Monoraphidium contortum, Monoraphidium griffithii, Myxobaktron, Nephrocytium aghardhianum, Petalomonas, Pseudanabaena galeata, Scenedesmus obtusus f. alternans, Scenedesmus obtusus f. ecornis, Scenedesmus quadricauda, Teilingia granulata, Trachelomonas volvocina*.

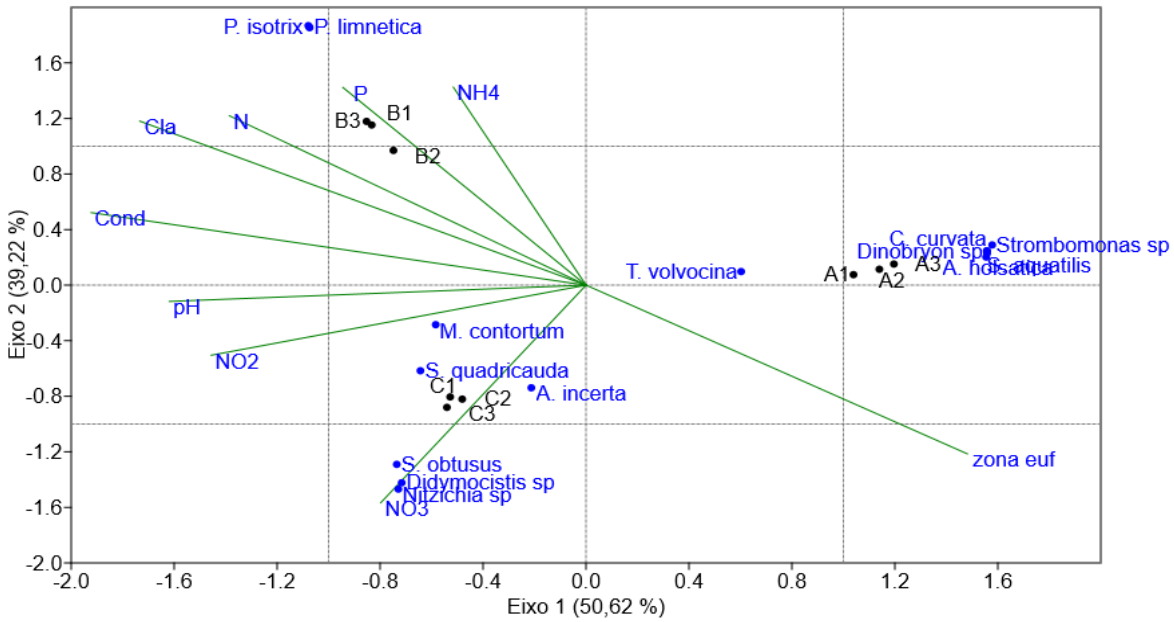


Fig.5. Biplot da ACC entre as variáveis ambientais e a biomassa das espécies descritoras, locais amostrais, na estação seca. Legenda: Locais amostrais: próximo ao Rodoanel (local A), região de Parelheiros (local B) e região da barragem (local C). Variáveis: zona eufótica (zona euf) Clorofila-a (Cla); pH, condutividade elétrica (Cond), nitrito ($N\text{-}NO_2$), nitrato ($N\text{-}NO_3^{--}$), amônio ($N\text{-}NH_4^{+}$), nitrogênio total (N), fósforo total (P), e as espécies: *Aphanocapsa holsatica, Aphanocapsa incerta, Cryptomonas curvata, Cylindrospermopsis raciborskii, Didymocistis sp, Dinobryon sp, Monoraphidium contortum, Nitzichia sp, Planktolyngbya limnetica, Planktothrix isotrix, Scenedesmus obtusus, Scenedesmus quadricauda, Strombomonas sp, Synechocystis aquatilis, Trachelomonas volvocina.*

A ordenação dos dados de biomassa por classe e variáveis físico-químicas (clorofila-*a*; pH, condutividade elétrica, $N\text{-}NO_2^{-}$, $N\text{-}NO_3^{--}$, $N\text{-}NH_4^{+}$, TN e TP), obtida por meio da ACC, indicou que na estação chuvosa (Fig. 4) a variação dos dados entre os locais teve maior similaridade se comparada ao período de seca (Fig. 5). Ainda assim, no período chuvoso, o fato de o local A (região do Rodoanel) ficar isolado no arranjo, indica compartimentalização, tanto relacionada à comunidade fitoplanctônica quanto às variáveis ambientais, devido a ocorrência de algumas espécies somente neste local, principalmente organismos pertencentes à classe Chlorophyceae. Por outro lado, a alta correlação do local B (Parelheiros) com as cianobactérias potencialmente tóxicas (*C. raciborskii e G. amphibium*) exprime sua vulnerabilidade à variação das características ambientais ($N\text{-}NO_2^{-}$, $N\text{-}NH_4^{+}$, TP) por conta do lançamento de efluentes na região, agravado pela transposição do sistema Billings – Guarapiranga. Como consequência, a variação das características ambientais do local C (barragem) foi similar ao local B, o que pode ser observado pela

organização no arranjo (Fig. 4), sugerindo que esta situação pode influenciar a qualidade da água na região da barragem.

No período de seca, a variação dos dados resultou em um arranjo heterogêneo na ACC (Fig. 5). Neste sentido, as características dos locais amostrais diferiram significativamente, de modo que o local A (região do Rodoanel) e as espécies *Aphanocapsa holsatica, Coelastrum cambricum, Cryptomonas verrucosa, Scenedesmus acutus, Strombomonas* sp *e Tachelomonas volvocina* tiveram alta correlação à variável zona eufótica, o que indica a necessidade destas espécies por maior incidência de luz na coluna d'água para seu desenvolvimento. Estas espécies ficaram ordenadas em oposição às variáveis comumente relacionadas à eutrofização (NH_4, NT, PT e Clorofila-a). Assim, as espécies que tiveram alta correlação com estas variáveis foram *Dolichospermum* sp, *Monoraphidium contortum, Planktothrix isothrix e Planktolyngbya limnetica*. Estas características evidenciam as vantagens adaptativas das cianobactérias, em condições restritas de luminosidade e elevados teores de nutrientes e amônio, como ocorre no local B (Parelheiros) comprometendo a região da barragem (local C).

DISCUSSÃO

A comunidade fitoplanctônica do reservatório Guarapiranga teve distribuição heterogênea, e a ocorrência das espécies variou de acordo com as características ambientais particulares de cada região do reservatório. Esta forma de distribuição está relacionada à sensibilidade que estes organismos têm às mudanças ambientais, conferindo ao fitoplâncton o papel de bioindicador (Reynolds, 2006). Embora tenha ocorrido variação da distribuição espacial dos organismos, a composição taxonômica da comunidade fitoplanctônica foi similar àquela identificada por Nishimura et al. (2014), indicando que a mesma possui certa estabilidade. Segundo Calijuri et al. (2002) esta estabilidade pode ser explicada quando o reservatório possui um longo tempo de retenção, como é o caso do Guarapiranga (tempo médio de 85 dias, Machado et al., 2016). Outros estudos relatam que o tempo de residência pode ser determinante para a dinâmica da comunidade fitoplanctônica, já que ele

pode regular a sobrevivência ou mortandade dos organismos (O'Farrell et al., 2016).

Por outro lado, os índices de diversidade que foram relativamente menores quando as concentrações dos nutrientes estiveram elevadas, como o que ocorreu nas amostras obtidas no período de seca. As condições ambientais deste período favoreceram o desenvolvimento de espécies fixadoras de nitrogênio e adaptadas a menor incidência de luz (como as cianobactérias no local B: *C.raciborskii* e *P.limnetica*). Foi observada uma tendência à diminuição dos índices de diversidade de acordo com a razão NT:PT, porém, a análise de regressão não indicou dados significativos. Ainda assim, nos locais para os quais foram observados os maiores valores da razão NT:PT, a biomassa algal foi menor se comparada aos locais nos quais foram constatadas menores razões. Paralelamente, espécies fixadoras de nitrogênio foram dominantes e tiveram os maiores valores de biomassa. Outros estudos já relataram estes efeitos determinante das razões NT:PT sobre a dominância de espécies fitoplanctônicas, sugerindo que quando o NT é o fator limitante ocorre crescimento em biomassa, já o PT como fator limitante promove a seleção de espécies adaptadas à estas condições (Schindler, 1977; Smith, 1983; Bulgakov & Levich, 1999; Dokulil & Teubner, 2000; Havens et al., 2003, Deininger et al., 2017).

As ACC's efetuadas para as espécies no período chuvoso e de seca, comprovam que alta variação dos valores de biomassa foi uma resposta à variação dos fatores ambientais (nutrientes, clima seco e chuvoso) e espaciais (aporte de efluentes domésticos e compartimentalização). Na região do Rodoanel (local A), ainda que tenham sido observadas diferenças em sua composição de um período para outro, os gêneros mais representativos em biomassa correlacionados a este local (*Dinobryon* sp, *Aphanocapsa* sp, *Cryptomonas* sp) são geralmente relacionados à ambientes com baixas concentrações de nutrientes e maior zona eufótica (Reynolds *et al.*, 2006). A região de Parelheiros (local B), nos dois períodos, esteve correlacionada à elevada biomassa de cianobactérias (*Cylindrospermopsis raciborskii* e *Planktolyngbya limnetica*), conforme já observado por Machado et al. (2016), é possível que a dominância deste grupo esteja relacionada às altas concentrações de amônio, compondo fortes características de ambientes

poluídos por efluentes domésticos. Já na região da barragem (local C), diferentemente dos demais locais, foi encontrada a maior variação de biomassa e de nutrientes entre o período seco e chuvoso. No período seco, a baixa diversidade e a alta correlação, observada entre o gênero *Didymocystis* sp com a variação de nitrito e nitrato, indicam que o crescimento destes organismos pode ter sido impulsionado pela maior disponibilidade de nitrogênio (Deininger et al., 2017). Porém, as características desta região envolvem outros fatores incertos, já que a dominância desta espécie no local C, também pode ser uma consequência do manejo com uso de algicidas no reservatório, promovendo a alternância de espécies e baixa equidade na comunidade.

De maneira geral, a dinâmica da comunidade fitoplanctônica no reservatório de Guarapiranga está exposta aos efeitos do manejo realizado no local com o objetivo de controlar as florações. Alguns estudos relataram o uso de algicidas (peróxido de hidrogênio e sulfato de cobre) para controle de florações e sugerem que tal prática possa ter efeito nas características da composição fitoplanctônica no local e em outros organismos (Cetesb, 2012; Beghelli et al., 2015; Cardoso-Silva, Mariani e Pompêo, 2015).

Contudo, na região do local B, é possível que a baixa qualidade das águas provenientes do tributário Parelheiros tenha influenciado a qualidade da água no reservatório como um todo, conforme já foi sugerido por Moschini-Carlos et al. (2009) e Nishimura et al. (2014) favorecendo, até mesmo, a transferência de espécies invasoras e/ou potencialmente tóxicas. Moschini-Carlos et al. (2009) relataram a problemática das florações potencialmente tóxicas e a presença de cianotoxinas no reservatório Billings. Os autores comentam a respeito dos efeitos que estas alterações podem desencadear no reservatório de Guarapiranga devido à ligação que estes mananciais possuem por estarem conectados pelo braço Taquacetuba.

No presente estudo, a influência do tributário Parelheiros foi mais forte na região intermediária (local B) do reservatório com reflexos à jusante (região da barragem, local C), principalmente período de seca, comprovando os impactos negativos que esta transposição desencadeia no Guarapiranga. Segundo Machado et al. (2016) o ano de 2014 foi marcado por um período de estiagem intensa e, com a diminuição do volume de armazenamento do sistema Cantareira, as regiões que são abastecidas pelo Guarapiranga foram

expandidas, ampliando a distribuição de água para áreas prejudicadas pela falta de abastecimento. Assim, a transposição de água do braço Taquacetuba da Billings para Guarapiranga esteve operante praticamente o ano todo para suprir esta demanda, elevando sua capacidade de abastecimento (Sabesp, 2015). Porém, esta atividade favoreceu a transferência de espécies potencialmente tóxicas e a piora da qualidade da água no reservatório, no período em que esteve operante.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados sugerem uma possível tendência de diminuição da diversidade e riqueza em função da razão N:P. As informações da composição da comunidade fitoplanctônica levantadas por este estudo somada ao histórico do reservatório Guarapiranga, reforçam a influência destas e de outras variáveis (como zona eufótica, pH) na diminuição da diversidade e favorecimento da dominância de cianobactérias potencialmente tóxicas.

O efeito da variação dos nutrientes sob a composição da comunidade fitoplanctônica ficou mais evidente ao observar os resultados das ACC's, nos quais os arranjos formados foram representados principalmente por grupos de espécies fixadoras de nitrogênio correlacionadas ao NT, enquanto que outros grupos tiveram correlação com características físicas (como zona eufótica), principalmente.

Conforme já mencionado por outros estudos, faz-se necessário o monitoramento constante do sistema de transposição Billings – Guarapiranga. Com a incidência cada vez mais frequente de intensos períodos de estiagem, este sistema tem afetado diretamente as características limnológicas da região de Parelheiros. Neste sentido, é muito provável que no futuro estes efeitos deletérios acometam uma extensão cada vez maior do reservatório de Guarapiranga, favorecendo ainda a dominância de espécies potencialmente tóxicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Beghelli, F.G.S. et al. 2015. Aplicações de sulfato de cobre no reservatório Guarapiranga, SP: Distribuição no meio e efeitos sobre a comunidade

planctônica. In: POMPÊO, M. et al. (Org.). Ecologia de Reservatórios e Interfaces. 1ed. São Paulo: Universidade de São Paulo, v. 1, p. 294-308.

Bogaerts, A., Haan, M., Van De Vijver, B., Cocquyt, C. 2014. A complete catalogue of algal taxa described by Pierre Compère. Plant Ecology and Evolution. v.147, 3nd ed. p. 311-324.

Bulgakov, N.G. & Levich, A.P. 1999. The nitrogen: phosphorus ratio as a factor regulating phytoplankton community structure. Arch. Hydrobiol v.146, p. 3-22.

Calijuri, M.C., Santos, A.C.A.D., Jati, S. 2002. Temporal changes in the phytoplankton community structure in a tropical and eutrophic reservoir (Barra Bonita, S.P.—Brazil). Journal of Plankton Research, Volume 24, Issue 7, Pages 617–634.

Cardoso-Silva, S., Mariani, C.F., Pompêo, M.L.M. 2015. Análise crítica da resolução CONAMA n 357 à luz da Diretiva Quadro da Água da comunidade europeia: estudo de caso (represa do Guarapiranga - São Paulo, Brasil). In: Pompêo, M. et al. (Org.). Ecologia de reservatórios e interfaces. 1ed. São Paulo: Universidade de São Paulo, v. 1, p. 367-375. 2015

Cetesb - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (São Paulo). 2012. Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo. 2011. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes-/-relatorios>. Acessado em: 12 de nov 2017.

Cetesb - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (São Paulo). Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2014 e 2015. Disponível em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/> Acesso em 13 nov. 2017.

Compère, P. 1977. Algues de la région du lac Tchad. VII : Chlorophycophytes (3ème partie: Desmidiees). Cahiers Orstom. Série Hydrobiologie, 11 (2), p. 77-177.

Compère, P. 1976. Algues de la région du lac Tchad. VI : Chlorophycophytes (2e partie: Ulotrichophycees, Zygnematacees). Cahiers Orstom. Série Hydrobiologie, 10 (3), 135-164.

Compère, P. 1967. Algues du Sahara et de la région du lac Tchad. Bulletin Du Jardin Botanique National de Belgique 37: 109-288.

Deininger, A., Faithfull, C.L., Bergström, A.K. 2017. Phytoplankton response to whole lake inorganic N fertilization along a gradient in dissolved organic carbon. Ecology, 98(4), 982–994.

Dokulil, M.T. & Teubner, K. 2000 Cyanobacterial dominance in lakes. Hydrobiologia 438: 1-12.

Faustino, S.B. et al. 2016. Composition and distribution of diatom assemblages from core and surface sediments of a water supply reservoir in Southeastern Brazil. Biota Neotropica. 16(2):e20150129.

Haande, S. et al. 2011. Phytoplankton dynamics and cyanobacterial dominance in Murchison Bayof Lake Victoria (Uganda) in relation to environmental conditions. Limnologica 41, 20–29.

Harris, G.P. 1986. Phytoplankton Ecology. Chapman & Hall, London.

Havens, K.E., James, R.T., East, T.L. & Smith, V.H. 2003. N:P ratios, light limitation, and cyanobacterial dominance in a subtropical lake impacted by non-point source nutrient pollution. Environmental Pollution 122 (3):379-390.

Henry, R., Nunes, M.A., Mitzuka, P.M., Lima, N.D. & Casanova, S.M.C. 1998. Variação espacial e temporal da produtividade primária pelo fitoplâncton na represa de Jurumirim (Rio Paranapanema, SP). Rev. Bras. Biol., 58(4): 571-590.

Hillebrand, H., Dürselen, C-D., Kirschtel, D. 1999. Biovolume calculation for pelagic and benthic microalgae. J Phycol 35:403–424.

Huisman, J. et al. 2018. Cyanobacterial blooms - Nature Reviews Microbiology - volume 16, pages 471–483.

Iachetti, C.M. & Llames, M.E. 2015. Light limitation helps stabilize the phytoplankton assemblages teady-state in a temperate and highly turbid, hypertrophic shallow lake (Laguna Chascomúu's, Argentina). Hydrobiologia 752, 33–46.

Kimmel, B.L., Lind, O.T., Paulson, L.J. 1990. Reservoir Primary Production. In: Thornton, K.W., Kimmel, B.L. & Payne, F.E. (Ed.). Reservoir Limnology: Ecological Perspectives. New York: John Wiley & Sons, p.133-193.

Komárek, J. & Anagnostidis, K. 2005. *Süsswasserflora von Mitteleuropa*. Cyanoprokaryota: 2. Teil/2nd Part: Oscillatoriales. Vol. 19 pp. 1-759. München: Elsevier Spektrum Akademischer Verlag.

Machado, L.S. et al. 2016. Fatores ambientais relacionados à ocorrência de cianobactérias potencialmente tóxicas no reservatório de Guarapiranga, SP, Brasil. Ambiente & Água- An Interdisciplinary Journal of Applied Science, v. 11, n. 4.

Mischike, U. 2003.Cyanobacteria associations in shallow polytrophic lakes: influence of environmental factors. Acta Oecologica, 24 (S11-S23).

Moschini-Carlos, V. et al. 2009. Cyanobacteria and Cyanotoxin in the Billings Reservoir (São Paulo, SP, Brazil). Limnética, Vol. 28, Núm. 2, p. 273-282.

Nishimura, P.Y., Meirinho, P.A., Moschini-Carlos, V., Pompêo, M.L.M. 2014. Does the plankton community follow the water quality heterogeneity in a tropical urban reservoir (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil) Limnetica, 33(2): 263-280.

O'Farrell, I., Vinocur, A., Pinto, P.T. 2015. Long – term study of bloom-forming cyanobacteria in a highly fluctuating vegetated flood plain lake: a morpho-functional approach. Hydrobiologia - 752:91–102.

Ortega-Mayagoitia, E., ROJO, C., RODRIGO, M. A. 2003. Controlling factors of phytoplankton assemblages in wetlands: an experimental approach. Hydrobiologia, 502: 177186.

Padisa´k, J., Crossetti, L. O., Naselli-Flores, L. 2009. Use and misuse in the application of the phytoplankton functional classification: a critical review with updates. Hydrobiologia 621: 1–19.

R Development Core Team. 2011. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Reynolds, C.S. The ecology of phytoplankton. Cambridge University Press, 2006.

Schindler, D.W. Evolution of Phosphorus Limitation in Lakes. Science 195 (4275):260-262. 1977

Smith, V.H. 1983. Low nitrogen to phosphorus ratios favour dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. Science, 221: 669-671.

Sun, J. & Liu, D. 2003. Geometric models for calculating cell biovolume and surface area for phytoplankton. Journal of plankton Research. vol 25. n 11. p 1331–1346.

Thorton, K.W. 1990. Perspectives on reservoir limnology. In: Thorton, K.W; Kimmel, B. L. & Payne, F.E. Reservoir limnology: ecological perspectives. New York, John Wiley. p1-13.

Tundisi, J. G. 2003. Água no século XXI: enfrentando a escassez. São Carlos: Rima/IIE, v. 1.

Utermohl, H. 1958. Zur vervollkommnung der quantitativen phytoplankton-methodik. Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte. Limnologie: Mitteilungen v.9, p.1-38.

Yu, Q., et al. 2016. Longitudinal variations of phytoplankton compositions in lake-to-river systems. Limnologica. v. 62, p. 173-180

CAPÍTULO V

A monocultura de palma de dendê *Elaeis guineenses* Jacq. e a biodiversidade de riachos amazônicos

*Luciano F. de A. Montag[1], Tiago O. Begot[1], Bruno da S. Prudente[2], Marcio C. Ferreira[3], Erlane J. Cunha[1], Yulie Shimano[4], Carina K. S. Paiva[1], Fernando G. Carvalho[1], Thiago P. Mendes[1,5], Ana Luiza-Andrade[1], Luís C. F. Barbosa[6] e Leandro Juen[1]

[1]Laboratório de Ecologia e Conservação, Universidade Federal do Pará, campus Guamá, Belém, Pará - Brasil.
[2]Laboratório de Ecologia e Conservação da Amazônia, Universidade Federal Rural da Amazônia, campus Capitão Poço, Pará - Brasil.
[3]Grupo de Pesquisa em Ecologia e Manejo de Organismos e Ambientes Aquáticos EMOA, Universidade do Estado do Amapá, Amapá – Brasil.
[4]Instituto Nacional de Pesquisa do Pantanal, campus avançado do Museu Paraense Emílio Goeldi, Universidade Federal do Mato Grosso, Mato Grosso - Brasil.
[5]Programa de Pós-graduação em Aquicultura e Meio Ambiente. Universidade Estadual do Maranhão, Balsas, Maranhão - Brasil.
[6]Conservação Internacional do Brasil, Belém, Pará – Brasil.

*lfamontag@gmail.com

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-05

RESUMO

A Amazônia vem sofrendo ao longo dos anos com diferentes impactos ambientais, dentre eles, no Estado do Pará, a palma de dendê é a terceira atividade agrícola em expansão, estando atrás da soja e do açaí. Os impactos ambientais resultantes dessa atividade se estendem aos ecossistemas aquáticos, principalmente aos pequenos riachos, que apresentam alta dependência do ambiente terrestre. Neste capítulo apresentamos os resultados dos efeitos da palma de dendê sobre a biodiversidade de riachos da Amazônia Oriental. Foram analisadas as assembleias de peixes e insetos aquáticos e semiaquáticos em áreas com diferentes proporções de usos da terra para o plantio de dendê. Os estudos registraram alteração na riqueza e abundância de peixes e de insetos entre ambientes afetados pela monocultura de dendê e áreas florestadas, evidenciando uma substituição de espécies seguindo um gradiente florestal. Sendo assim, a monocultura de dendê provoca alterações na estrutura dos riachos, afetando a distribuição da biodiversidade, demonstrando a necessidade de monitoramento dos ecossistemas aquáticos para manutenção das características naturais e sua biodiversidade em áreas agrícolas.

Palavras-chave: Amazônia; Impactos Ambientais; Estado do Pará; Palma de Dendê; Riachos

INTRODUÇÃO

A Amazônia é a maior floresta tropical do mundo, abrangendo mais de cinco milhões de km² (Lathrap, 2017), constituindo um complexo mosaico de hábitat que abriga uma das maiores biodiversidades que temos conhecimento (Junk et al., 2007; Hoorn e Wesselingh, 2010). Entre estes diferentes hábitats, os ambientes aquáticos destacam-se por apresentarem grande importância ecológica para o ecossistema, além da alta diversidade biológica associada (Junk, 1993; Naiman et al., 2005). Os ambientes aquáticos ocupam aproximadamente 800.000 km², cerca de 15% do território amazônico (Melack e Hess, 2010), que concentra mais de 20% da água doce do planeta (ANA, 2015). Esta extensa rede hídrica apresenta diferentes características, que permitem diferenciar os ambientes aquáticos quanto à geomorfologia, características físico-químicas da água, pulso de inundação, entre outras (Castello et al., 2013).

Entre os diferentes tipos de ambientes aquáticos (e.g. rios, lagos, igapós, dentre outros), os pequenos riachos, conhecidos na Amazônia como igarapés, destacam-se por abrigar uma grande diversidade biológica (Harding et al., 1998; Meyer et al., 2007) e alta conectividade com o ecossistema terrestre (Hynes, 1975; Pusey e Arthington, 2003). A vegetação marginal é determinante na manutenção das características naturais dos riachos, pois é a principal responsável pela sua produtividade primária, além de contribuir com a estabilidade das margens e a formação de micro-hábitats para muitos organismos aquáticos e semiaquáticos (Naiman et al., 2005; Teels et al., 2006). Em virtude dessa intrínseca relação, impactos que ocorrem na área do entorno dos riachos, conhecidos como ambientes ripários, estão diretamente relacionados a estrutura do hábitat e da biodiversidade presente nesses corpos d'água (Fausch et al., 2010; Souza et al., 2013; Juen et al., 2016).

Mesmo com toda a extensão geográfica e importância ecológica, os pequenos riachos são constantemente ameaçados por ações antrópicas (Palmer e Richardson, 2009), o que reforça a importância de estudos que forneçam informações sobre suas características naturais e como os organismos respondem aos impactos antropogênicos (Allan, 2004). Na Amazônia, a principal ameaça a esses riachos tem sido a expansão de

atividades antrópicas como extração madeireira, agropecuária e urbanização (Fearnside, 2005), que juntos, são responsáveis por um aumento de mais de 50% no desmatamento desse bioma nos últimos 20 anos (Almeida e Vieira, 2013). Essas alterações causam a supressão da vegetação nativa, compactação do solo, assoreamento dos corpos d'água, homogeneização dos micro-hábitats, alterações na qualidade da água e, consequentemente, perda da diversidade biológica que está fortemente associada a esse conjunto de fatores (Allan et al., 2012; Mantyka-Pringle et al., 2014; Juen et al., 2016; Montag et al., 2019).

As monoculturas de palma de dendê

Dentre as principais atividades agropastoris que ocorrem no Estado do Pará, a monocultura da palma de dendê é a terceira atividade que se destacou até o ano de 2016, ficando atrás do cultivo da soja e açaí (FAPESPA, 2017) (Fig. 1). Para a Amazônia, nos últimos 30 anos registrou-se um aumento de mais 120.000 hectares de área plantada para o dendê (FAO, 2015). Este aumento na produção coloca o Brasil em décimo lugar entre os maiores produtores de dendê no mundo, em uma lista liderada por Malásia, Tailândia e Indonésia (Brown e Jacobson, 2005; FAO, 2015). O crescimento da produção de palma de dendê na Amazônia é decorrente de diversos fatores, como as condições ambientais e climáticas da região, além de políticas públicas de incentivo à produção (Furlan-Júnior, 2006; Müller et al., 2006; Cordoba et al., 2019).

Fig. 1. Vista parcial de uma plantação de palma de dendê (*Elaeis guineensis* Jacq.) na Amazônia Oriental. Foto: Márcio Ferreira.

Originária do continente africano, a palma de dendê, conhecida cientificamente como *Elaeis guineensis* Jacq. (Fig. 1), expandiu sua distribuição pelos trópicos ao longo dos anos, abrangendo principalmente o sudeste Asiático e a América Latina (Furlan-Júnior, 2006). No sudeste asiático, mais especificamente na Malásia, os primeiros registros de plantações de dendê datam de 1848, a partir de então, a expansão desta monocultura gerou controvérsias, principalmente no que se refere ao desenvolvimento econômico do país e a conservação de seu patrimônio natural (Sheil et al., 2009).

Estudos revelam que o crescimento desordenado das plantações de dendê no sudeste asiático trouxe danos irreversíveis ao ecossistema local (Sheil et al., 2009), uma vez que vastas áreas de florestas nativas foram suprimidas, dando lugar as áreas de plantio (Brook et al., 2003). Essas alterações afetaram diretamente a biodiversidade (Turner e Foster, 2009; Azhar et al., 2014; Giam et al., 2015), ocasionando a redução na abundância de indivíduos e na riqueza de muitas espécies, gerando inclusive extinção local de algumas delas, sendo registradas as maiores taxas de extinção para os grupos de peixes, mamíferos e borboletas (Sodhi et al., 2004).

De modo geral, os estudos no sudeste asiático evidenciam que a monocultura de palma de dendê reduz a disponibilidade de micro-hábitats e recursos, afetando diretamente a ocorrência e distribuição das espécies (Luskin

e Potts, 2011). Isso ocorre porque grande parte das espécies exigem ambientes complexos e íntegros para sua existência, devido as suas especificidades ecológicas, morfológicas, funcionais e fisiológicas (Southwood, 1977; Poff, 1997).

Na Amazônia, a introdução da palma de dendê ocorreu em 1942, por meio de sementes provenientes da Bahia que foram introduzidas no Brasil trazidas da África, durante o período da escravidão (Müller et al., 2006). Apenas em 1968, essa cultura registrou um aumento na sua produção, através de áreas de cultivo estabelecidas no município de Santa Bárbara, no Estado do Pará (Müller et al., 2006). A partir de então, com incentivos de políticas públicas, esta prática agrícola expandiu, fazendo com que em 1975 fossem registradas mais de 50 mil árvores de dendê na região. Em 1980, foi construída a primeira indústria para produção de óleo de dendê, o que desencadeou um aumento significativo da produção. No ano de 1984, as lavouras de dendê já ocupavam territórios dos municípios de Acará e Moju, no Estado do Pará, e em 1985 novas indústrias entraram em funcionamento, demandando novas áreas para plantio. Em 1997, houve a expansão de áreas plantadas no município de Moju e uma indústria de processamento da matéria-prima proveniente da palma de dendê foi instalada em Belém, capital do estado (Müller et al., 2006).

Acompanhando o crescimento da produção agrícola, as pesquisas voltadas para melhorar a qualidade do produto e reduzir o tempo de produção foram fundamentais para que a Amazônia passasse a ser considerada um polo de produção de palma de dendê (Conduru, 1957; Müller e Alves, 1997; Botelho et al., 1998). Por outro lado, também iniciaram as pesquisas voltadas para compreensão dos impactos ambientais dessa cultura sobre o ecossistema amazônico e sua biodiversidade (Furlan-Júnior e Müller, 2004; Becker 2010; Buttler 2011; Juen et al., 2016).

Desde então, pesquisas desta natureza passaram a ganhar espaço e relevância, principalmente as que investigam impactos à biodiversidade nas áreas de palma de dendê na Amazônia Oriental, tais como nos insetos aquáticos (Cunha et al., 2015; Shimano e Juen, 2016; Paiva et al., 2017; Luiza-Andrade et al., 2017; Carvalho et al., 2018; Mendes et al., 2019); anfíbios (Correa et al., 2015); mamíferos (Mendes-Oliveira et al. 2017; Pena e Mendes-Oliveira, 2019), aves (Lees et al., 2015; Almeida et al., 2016) e peixes (Ferreira

et al., 2018). Em uma tentativa de ampliar o conhecimento sobre a biodiversidade e como esta atividade pode alterar os ecossistemas Amazônicos, evitando que ocorram os mesmos impactos negativos registrados na Ásia (Sheil et al., 2009). Sendo assim, estes estudos são fundamentais, pois, conhecer as alterações ambientais decorrentes desta prática é uma ferramenta indispensável na elaboração de estratégias mais eficientes que podem ajudar na mitigação dos impactos, bem como no estabelecimento de áreas prioritárias, tanto para conservação quanto para a expansão do plantio (Ramalho-Filho et al., 2010).

Diante destes cenários, este capítulo apresenta uma compilação dos principais resultados reportados sobre os efeitos da monocultura de palma de dendê sobre os peixes e os insetos aquáticos e semiaquáticos em riachos do Centro de Endemismo Belém na Amazônia Oriental.

A palma de dendê no Centro de Endemismo Belém

Os estudos apresentados aqui foram conduzidos no Centro de Endemismo Belém (CEB), localizado na mesorregião do Nordeste do Estado do Pará, Brasil (2°13’00”S; 2°43’00”S e 48°54’00” W; 48°28’00” W), na Amazônia Oriental, onde concentra-se a maior parte da produção de palma dendê na Amazônia (Reis-Neto, 2010) (Fig. 2).

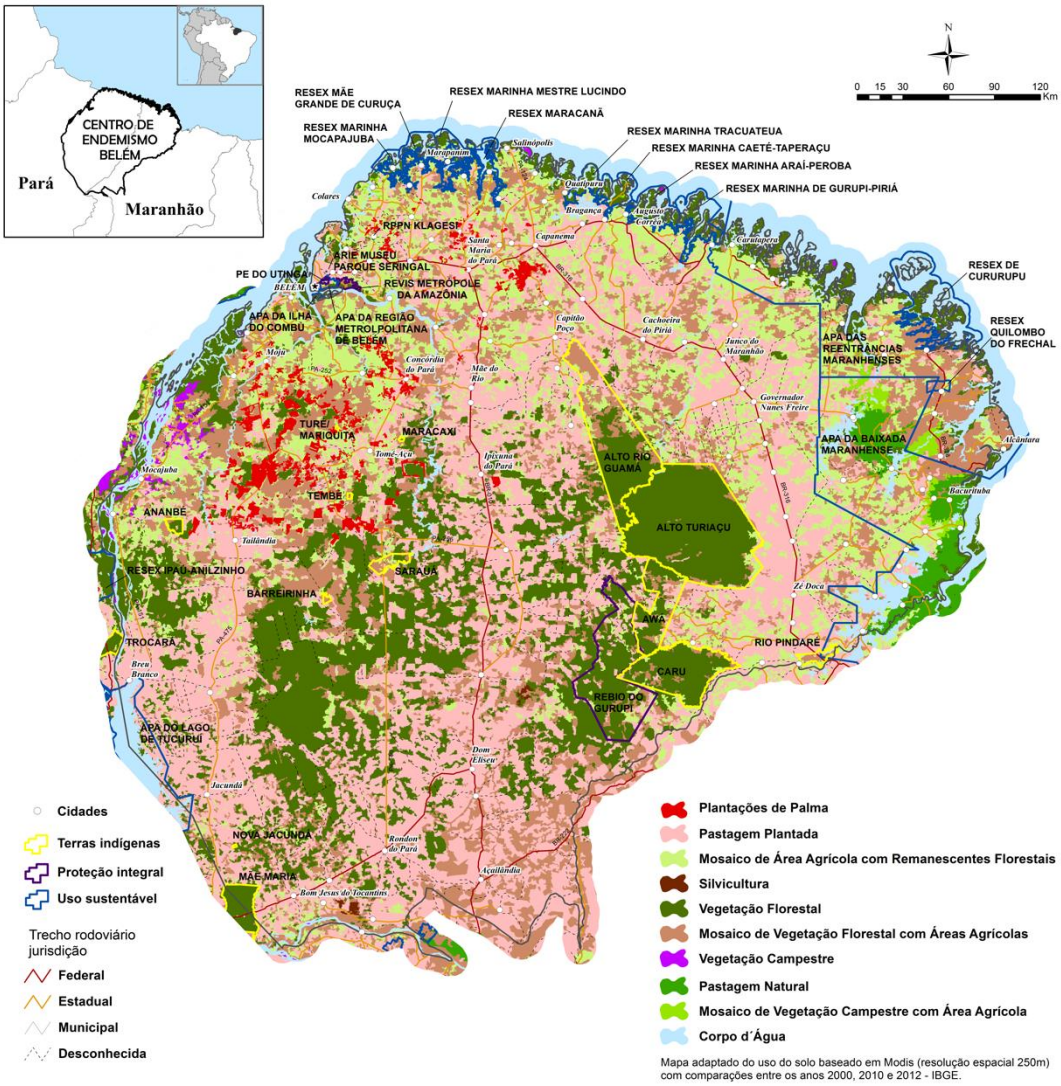


Fig. 2. Mapa do Centro de Endemismo Belém (CEB), evidenciando o extenso mosaico de áreas preservadas e alteradas presente na região. Mapa: Luís C. F. Barbosa.

O CEB, com aproximadamente 243.000 km², contempla 27 Unidades de Conservação e 14 Terras Indígenas (Almeida e Vieira, 2013), formando assim um extenso mosaico de áreas preservadas e alteradas. Uma vez que 28% do território do CEB é constituído de floresta ombrófila e 72% em outros usos de terra, entre eles a agropecuária com mais de 79.000 km² (32,4%) é a mais representativa, no qual a palma de dendê apresenta aproximadamente 3.200 km² (1,3%) de área plantada (Almeida e Vieira, 2013). Embora a área ocupada pelo plantio de dendê seja pequena, se comparada à pecuária, esta cultura é a que mais cresce na Amazônia, sendo registrado um aumento de mais de 100% nas áreas plantadas desde 2012 (FAO, 2015).

O clima no CEB é do tipo tropical úmido, subtipo *'Af'*, segundo a classificação de Köppen (Peel et al., 2007). O período chuvoso se estende de dezembro a maio e o período de estiagem de junho a novembro, com pluviosidade anual média de 2.344mm^3, atingindo máximas de 427mm^3 mensais em março, e mínimas de 54mm^3 em setembro (Albuquerque et al., 2012). A temperatura média na região é de 26°C, com umidade relativa do ar atingindo 85% (Oliveira et al., 2002).

A rede hidrográfica do CEB é composta por importantes rios, como o Tocantins, Guamá, Acará, Moju e Capim (Almeida e Vieira, 2013). Além dos grandes rios, vários outros corpos d'água menores constituem a complexa rede hidrográfica da região, como riachos de primeira, segunda e terceira ordem, todos caracterizados como rios de água clara devido à baixa quantidade de sedimento transportado e pelo substrato predominantemente arenoso (Junk, 1993).

Os estudos experimentais da biodiversidade aquática

Nos últimos oito anos foram avaliados 40 riachos da bacia do rio Acará (Fig. 3). As expedições de campo foram padronizadas quanto ao período hidrológico, ocorrendo sempre no período de menor precipitação, que no CEB corresponde aos meses de junho a novembro (Albuquerque et al., 2012). A escolha do período foi necessária para evitar possíveis alterações, resultantes de variações sazonais, tanto em aspectos estruturais e funcionais da fauna, como na padronização do método de coleta e caracterização ambiental dos riachos (Jaramillo-Villa e Caramaschi, 2008).

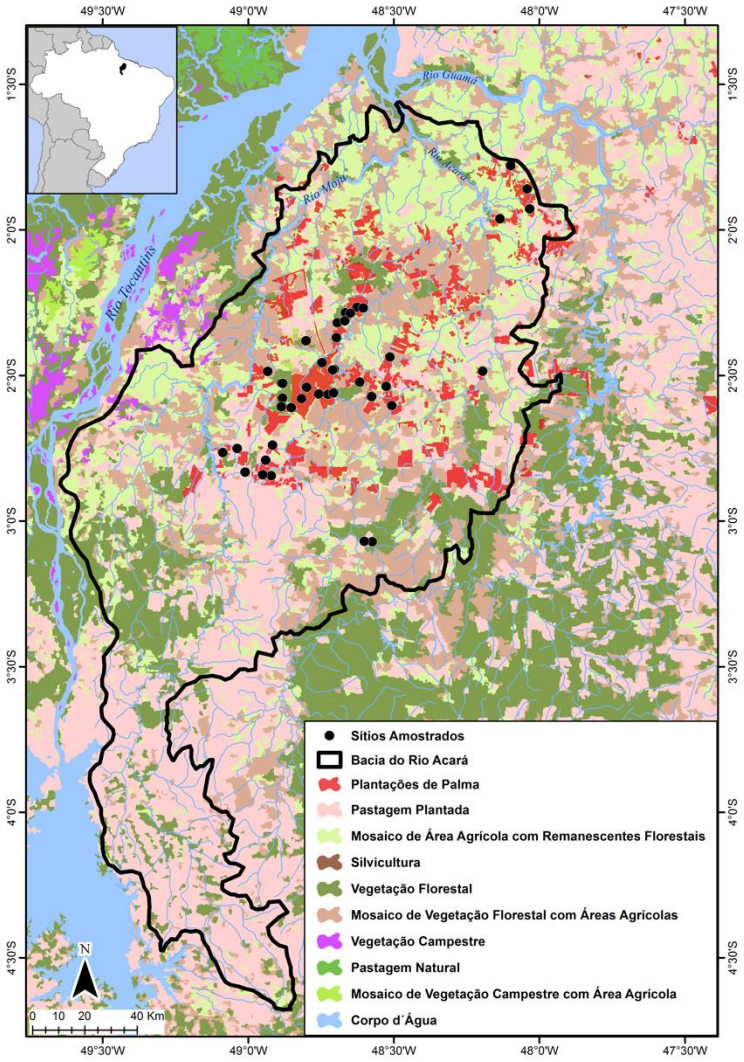


Fig. 3. Localização dos sítios amostrados (riachos) em áreas de monocultura de palma de dendê e em florestas na Bacia do rio Acará, no Centro de Endemismo Belém, Pará, Brasil. Mapa: Luís C. F. Barbosa.

Foram amostrados trechos de riachos de primeira e segunda ordem, segundo a classificação de Strahler (1957) (Fig. 4). São considerados riachos de primeira ordem as nascentes, ao passo que os de segunda ordem se originam da junção de dois riachos de primeira ordem. Essa padronização quanto ao tamanho dos riachos foi necessária, pois diversos fatores ambientais podem influenciar na estrutura da comunidade em diferentes escalas espaciais (Vannote et al., 1980; Tejerina-Garro et al., 2005).

Fig. 4. Exemplos de riachos amostrados na Bacia do rio Acará, no Centro Endemismo Belém, Brasil. Fotos: Acervo LABECO/UFPA.

Em cada riacho foram amostrados trechos de 150 metros, subdivididos em 10 segmentos de 15m cada, totalizando 11 seções transversais e 10 seções longitudinais (segmentos). As seções transversais foram nomeadas de “A” a “K”, enquanto as seções longitudinais foram nomeadas a partir da combinação das seções transversais limitantes (A-B, B-C, C-D, ... J-K) (Fig. 5).

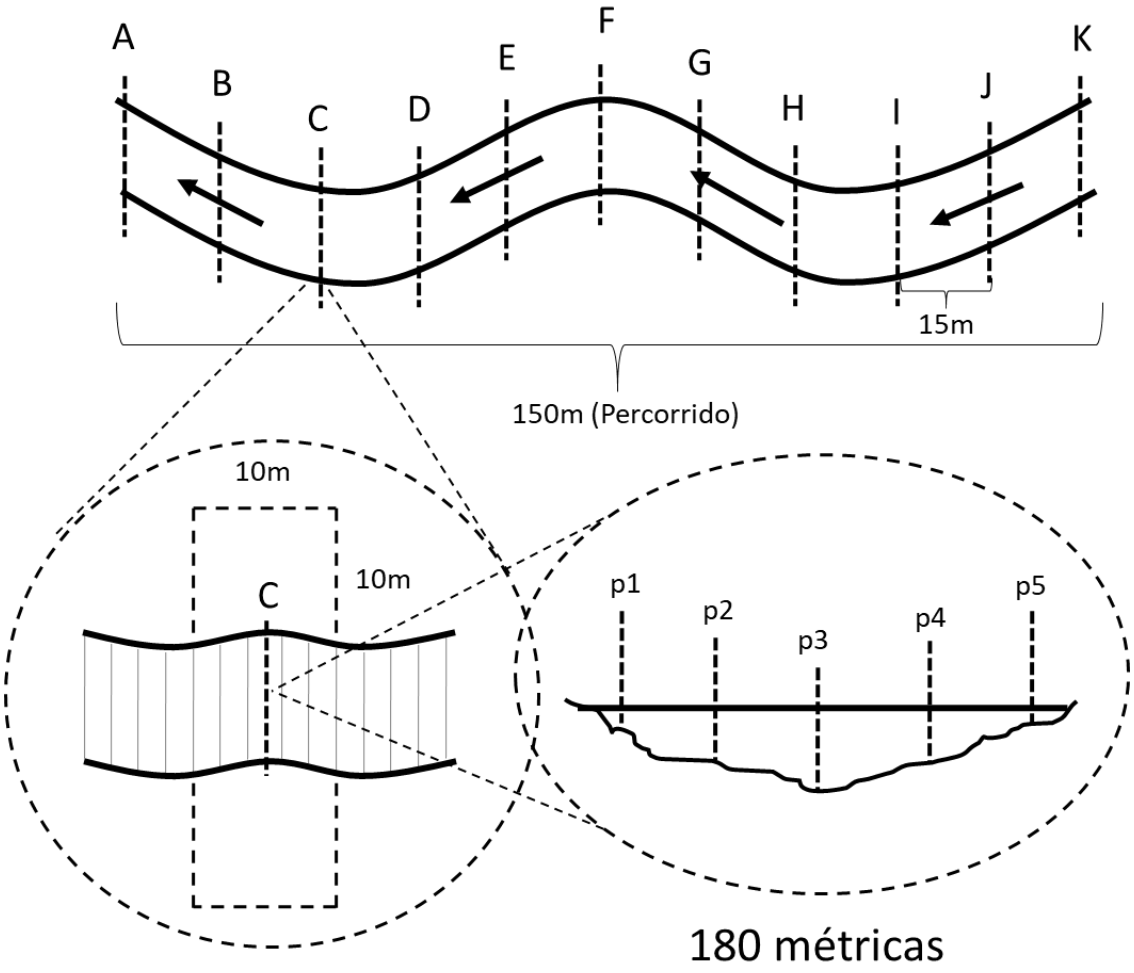


Fig. 5. Ilustração esquemática do trecho de riachos utilizado no presente estudo. As letras de A a K indicam as seções transversais, marcadas a cada 15 m, e o espaço entre elas corresponde às seções longitudinais. Os códigos p1 a p5 indicam as repetições das medidas em cada seção transversal (modificado de Prudente, 2017).

A caracterização do hábitat foi realizada com base no Protocolo de Avaliação e Monitoramento Ambiental da Agência Americana (U.S. EPA) proposto por Peck et al. (2006) e adaptado para regiões tropicais por Callisto et al. (2014). Esse protocolo avalia diversos componentes da estrutura do hábitat, subdivididos em blocos de métricas, sendo estes: morfologia do canal, substrato, unidade de canal (fluxo de água), estrutura da vegetação ripária, presença de madeiras fora e dentro do leito do riacho, disponibilidade de abrigo para a biodiversidade e impacto humano.

Os peixes foram coletados usando duas redes de mão de 55 cm de diâmetro com malha de 2 mm. Para cada seção de 15 m, o esforço amostral foi de 18 minutos, de acordo com o protocolo utilizado por Prudente et al. (2017) e

Ferreira et al. (2018) Os peixes foram submetidos a doses letais de anestésico (Eugenol) seguindo o protocolo (Casa Civil, Lei Federal nº 11.794, de 8 de outubro de 2008), fixados em solução de formalina a 10% e após 48 horas transferidos para etanol a 70%. Os peixes foram identificados ao menor nível taxonômico possível utilizando literatura especializada (Albert, 2001; Reis et al., 2003; Van der Sleen e Albert, 2018) e ajuda de especialistas nos diferentes grupos. Espécimes testemunhos foram depositados na Coleção Ictiológica do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG) em Belém (Pará – Brasil).

Para amostragem dos insetos aquáticos as dez seções de 15 metros foram divididas em três subunidades de 5 m, das quais apenas as duas primeiras foram amostradas (Shimano e Juen, 2016). Em cada subunidade, duas amostras de substrato foram coletadas com redes de imersão, com dimensões de 18 cm de diâmetro e 250 mm de malha, para obtenção de espécimes de estágios imaturos das ordens Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera, Odonata e da subordem Heteroptera (infraordem Nepomorpha). Os espécimes da subordem Heteroptera (infraordem Gerromorpha) foram coletados por varredura manual da superfície dos riachos (rede de mão de 18 cm de diâmetro e malha de 1 mm) totalizando 1 hora de coleta (ver Cunha et al., 2015; Cunha e Juen, 2017). Os indivíduos de Odonata adulto foram amostrados utilizando uma rede de varredura manual (40 cm de diâmetro, 65 cm de profundidade, com alça de alumínio de 90 cm) (Monteiro-Júnior et al., 2016). Os espécimes de Heteroptera, Odonata (larva), Ephemeroptera, Trichoptera e Plecoptera foram classificados em campo e então fixados em etanol a 85%. No laboratório, os espécimes foram identificados usando chaves de identificação (Domínguez et al., 2006; Hamada et al., 2019). Os espécimes de Odonata adultos foram armazenados em envelopes de papel para serem transportados para o laboratório para identificação usando chaves taxonômicas (Lencioni, 2005; 2006; Garrison et al., 2006; 2010). Os espécimes foram armazenados na Coleção Zoológica do Laboratório de Ecologia e Conservação da Universidade Federal do Pará, Belém, Brasil.

Para a avaliação da diversidade funcional, os atributos de Ephemeroptera, Plecoptera e Trichoptera foram selecionados por meio de revisão bibliográfica buscando encontrar características que representassem o papel funcional de cada espécie no sistema. Foram considerados cinco

atributos funcionais (respiração, hábitos alimentares, locomoção/hábitat, tamanho e formato do corpo), divididos em 21 categorias com base na classificação adotada por Poff et al. (2006).

Para gerar os índices ecomorfológicos das larvas de Odonata, foram mensuradas as características morfológicas de 10 indivíduos de cada gênero. Para selecionar quais características morfológicas poderiam ser utilizadas na geração dos índices, nós consideramos a importância da função das estruturas, ou seja, sua função em relação ao hábito da espécie na comunidade (Carvalho e Nessimian, 1998; Corbet, 1999). Assim, calculamos sete índices ecomorfológicos (Fig. 6): área relativa do ocelo; altura relativa da cabeça; comprimento relativo da mandíbula; largura relativa da mandíbula; comprimento relativo da tíbia; comprimento relativo do fêmur; índice de protrusão do pré-mentum (Mendes et al., 2020).

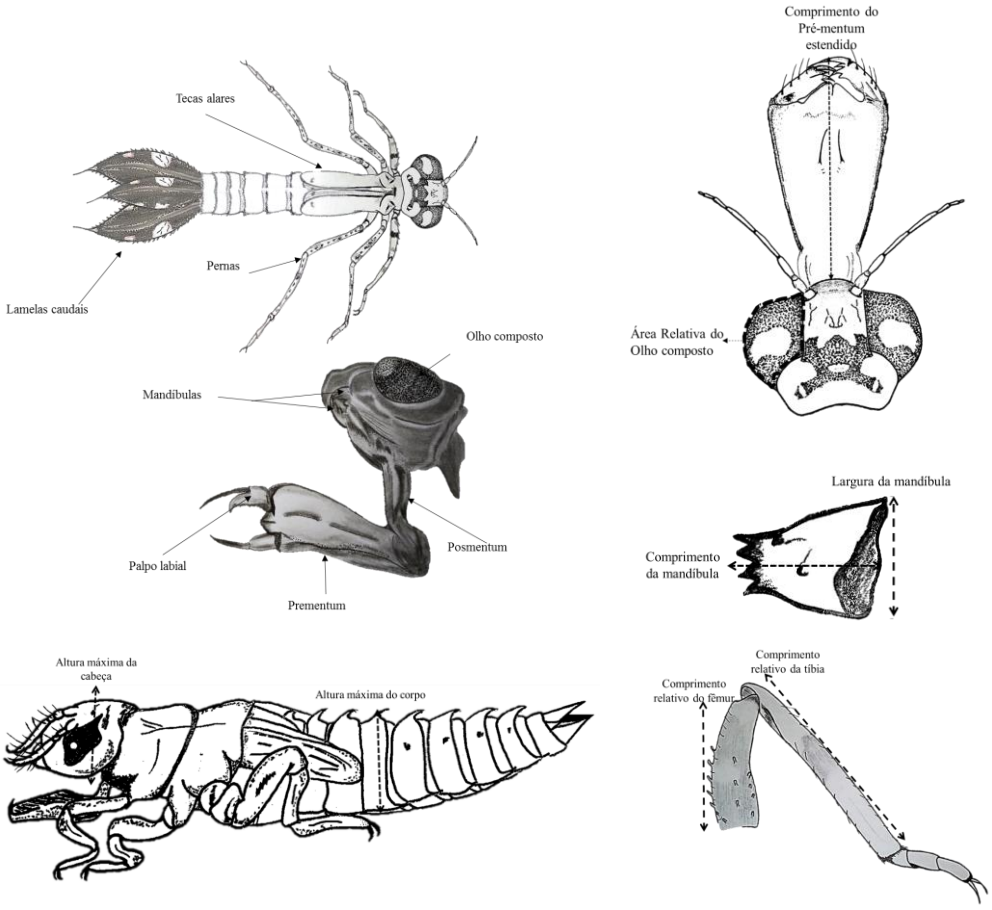


Fig. 6. Larva de Odonata destacando as estruturas morfológicas relacionadas, por exemplo, com alimentação (mandíbulas e labium: palpo labial e prementum), localização (olhos compostos) e locomoção (pernas e lamelas caudais). Modificado a partir de Mendes et al. (2020).

A palma de dendê e a biodiversidade de riachos

Peixes

Ferreira et al. (2018) coletaram um total de 7.245 peixes, sendo que 4.333 (56 espécies) em riachos de dendezeiros e 2.912 (42 espécies) em riachos que drenam fragmentos florestais. A riqueza, baseada no método de rarefação, e ponderada com base na amostra de menor tamanho, não diferiu entre floresta e palma ($t = 2,62$, $gl = 1$, $p > 0,05$). A riqueza total observada foi de 63 espécies, distribuída em seis ordens e 24 famílias. A maior abundância foi observada na ordem dos Characiformes (21 espécies; 60,10% dos espécimes amostrados), seguido por Siluriformes (18; 16,08%) e Cichliformes (7; 14,45%). As espécies mais abundantes foram *Microcharacidium weitzmani* (37,2%), *Apistogramma* gr. *regani* (9,41%), *Potamoglanis hasemani* (8,30%) e *Hyphessobrycon heterorhabdus* (8,26%).

A ordenação gerada pela técnica estatística de Escalonamento multidimensional não métrico (NMDS) evidenciou uma distinção entre a composição de espécies em riachos de plantações de palma de dendê e ambientes florestais, e foi comprovada pelo resultado da estatística PERMANOVA (pseudo-$F = 2,82$; $p < 0,01$) (Fig. 7). Do total de espécies capturadas, 21 ocorreram apenas em riachos de plantações de dendê, com destaque para a exclusividade das famílias Poeciliidae (N = 4, ocorrendo em uma única amostra), Polycentridae (N = 1), Auchenipteridae (N = 2, duas amostras) e Doradidae (N = 49, três amostras). Nas áreas de floresta, foram observadas quatro espécies exclusivas, *Megalechis thoracata*, *Batrochoglanis raninus*, *Ammocriptocharax elegans* e *Denticetopsis epa*, com ênfase na exclusividade das famílias Callichthyidae e Pseudopimelodidae.

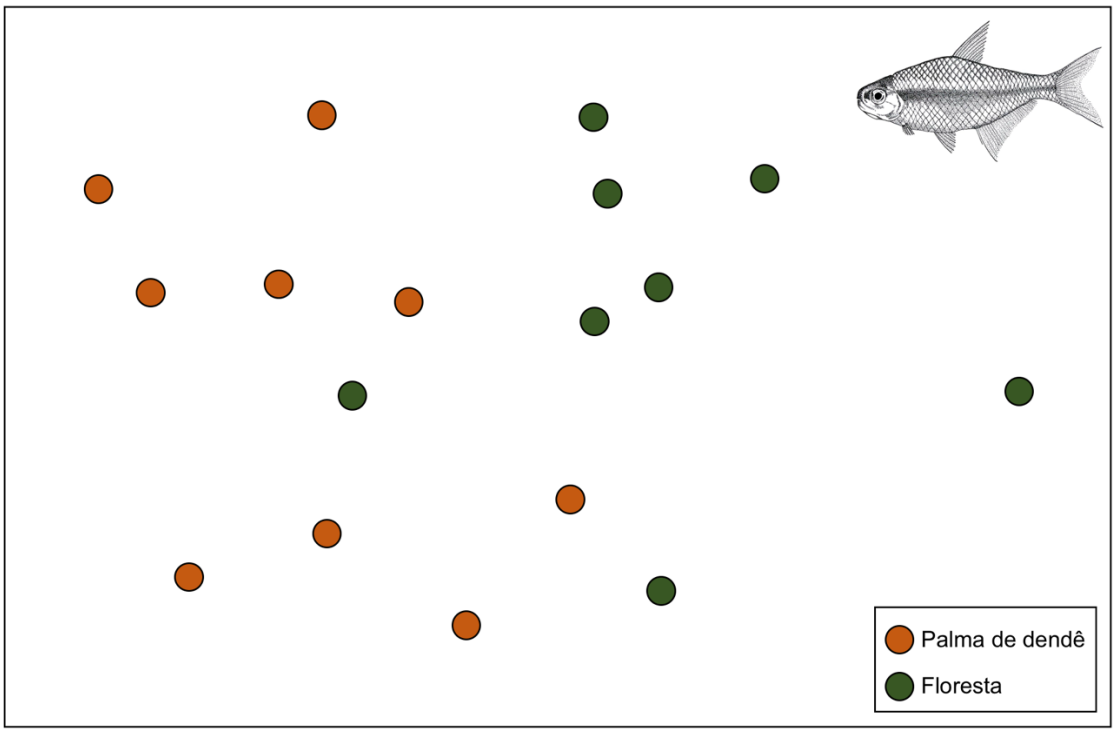


Fig. 7. Ordenação resultante da análise de escalonamento multidimensional não-métrico (NMDS) baseada na composição de espécies de peixes coletados em riachos de plantações de palma de dendê e de floresta na Bacia do rio Acará, Pará, Brasil. Os círculos laranjas representam os riachos na área de plantação de dendê e os círculos verde representam os riachos na área florestada (Ferreira et al., 2018).

Quanto a avaliação da estrutura física do hábitat juntamente com a composição das assembleias de peixes foi observado que das 242 variáveis ambientais amostradas seguindo o protocolo de Peck et al. (2006), dez foram consideradas importantes para acessar a condição estrutural do hábitat e apenas quatro foram consideradas relevantes com potencial para distinguir riachos de plantio de palma de dendê e riachos florestados. Os resultados da Análise de Componentes Principais indicaram que riachos que drenam plantações de palma de dendê foram caracterizadas pela alta proporção de impacto humano não agrícola e alta porcentagem de substrato fino; já os riachos que drenam áreas florestadas foram caracterizados pela presença de pedaços de madeira de grande volume dentro e acima do canal do riacho e altos valores de oxidação e redução da água.

Heteroptera

Para Heteroptera, Cunha et al. (2015) capturou 2.781 espécimes de Heteroptera de 11 famílias, 24 gêneros e 55 espécies. O táxon predominante

foi o infraordem Gerromorpha (Heteroptera semiaquático), que foi representado por 2.303 espécimes pertencentes a quatro famílias (Gerridae, Hydrometridae, Mesoveliidae e Veliidae), 13 gêneros e 33 espécies. Um sexto (478) dos espécimes foram Heteroptera aquáticos, representando 22 espécies de sete famílias (Belostomatidae, Corixidae, Helotrephidae, Naucoridae, Nepidae, Notonectidae e Pleidae) e 11 gêneros.

A composição de espécies também variou quanto o índice de integridade abiótica do riacho (em inglês *Streams Abiotic Integrity Index*, SAII), onde áreas de florestas apresentaram uma maior integridade e áreas de dendê uma menor integridade (Cunha et al., 2015); o grau de substituição de espécies ao longo do gradiente de integridade foi notável (Fig. 8). Houve uma associação entre a integridade do hábitat e a ocorrência de espécies como *Limnocoris burmeisteri*, *Microvelia* sp. 2, *Rhagovelia* sp. 1 e *Tenagobia* sp. 1, estas espécies apresentaram maior probabilidade de estarem presentes e apresentaram maior abundância relativa nos riachos da floresta, que apresentaram maiores valores de integridade. O padrão inverso foi observado em espécies associadas a hábitats mais afetados pelo cultivo de dendezeiros (por exemplo, *Microvelia* sp.1, *Neogerris lubricus* e *Rhagovelia brunae*). Algumas espécies mais abundantes e generalizadas foram encontradas em ambos os tipos de hábitat, mas algumas delas, por exemplo, *Brachymetra lata*, foram mais comuns em riachos de floresta, enquanto outros, como *Cylindrosthetus palmaris*, foram mais abundantes nos hábitats degradados.

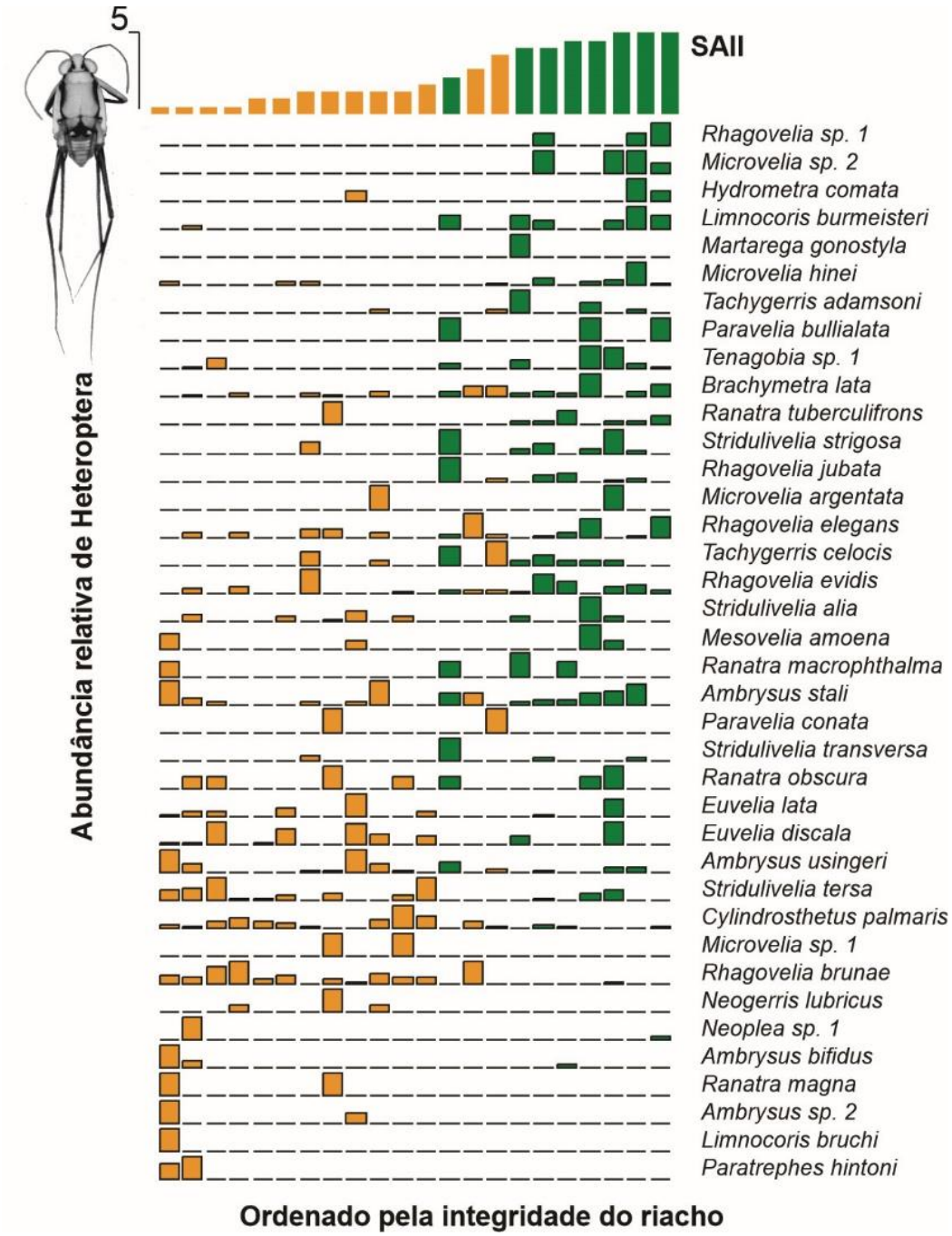


Fig. 8. Ordenação direta da abundância relativa das espécies de Heteroptera coletadas na Bacia do rio Acará, Pará, Brasil, com base no gradiente do índice de integridade abiótica de riachos (SAII) (Cunha et al., 2015). As barras laranjas representam os riachos na área de plantação de palma de dendê e as barras verdes representam os riachos na área florestada.

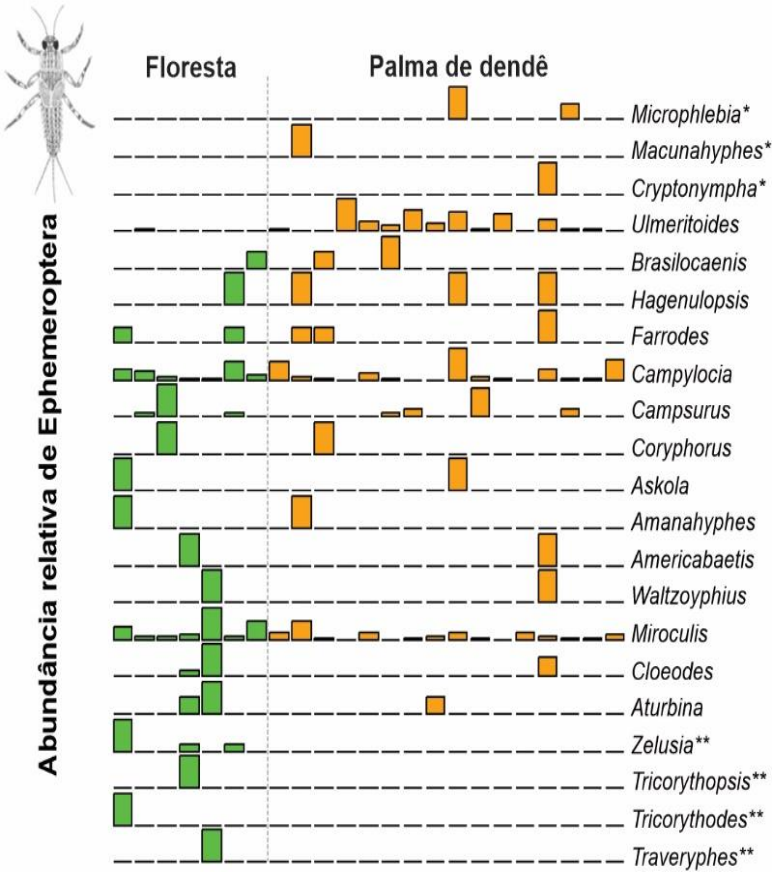
Ephemeroptera

Shimano e Juen (2016) coligiram 1.232 espécimes de Ephemeroptera, representando 21 gêneros. Comparando áreas de floresta e plantação de palma de dendê, não houve diferença na média da abundância de Ephemeroptera ($t = -1,12$; $gl = 2$; $p = 0,27$). No entanto, as estimativas de

riqueza total de táxons nos dois ambientes indicam que os riachos da floresta possuem 30 ± 6,89 (média de riqueza ± 95% de intervalo de confiança), cerca de dez gêneros a mais, em média, em comparação com os riachos localizados dentro das plantações de dendê (20 ± 5,04).

Com relação à composição taxonômica, três gêneros, *Zelusia, Tricorythopsis* e *Tricorythodes*, foram únicos para os riachos da floresta (ou seja, eles foram encontrados apenas nesses hábitats) e três outros, *Microphlebia, Macunahyphes* e *Cryptonympha*, foram únicos para riachos de plantação de palma de dendê (Fig. 9A). No entanto, quando os riachos foram classificados de acordo com a presença/ausência de gêneros, os locais de floresta e plantio de dendê não foram claramente diferenciados (Fig. 9B), um padrão confirmado pela Análise de Similaridade (ANOSIM) (r = 0,049 e p = 0,252), reforçando a conclusão de que não houve diferença na composição das assembleias de efemerópteros nos dois tipos de hábitat.

A)



B)

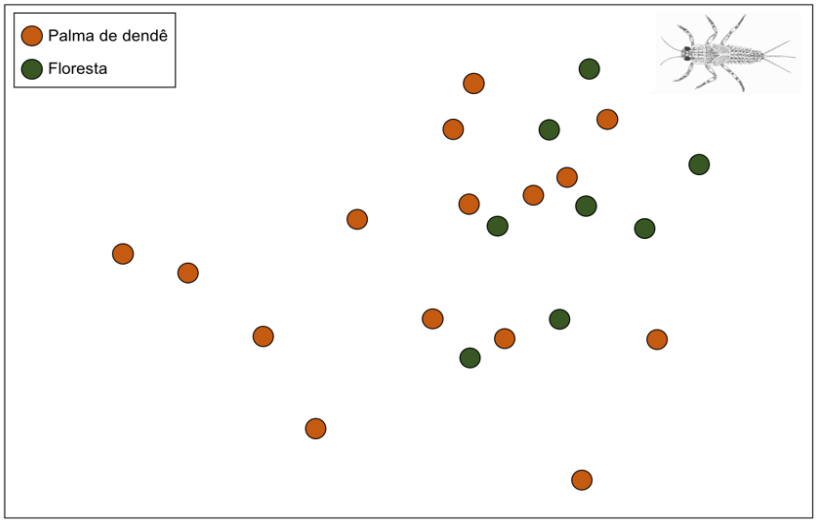


Fig. 9. (A) Variação da abundância de gêneros de Ephemeroptera coletados em riachos na Bacia do rio Acará, Pará, Brasil, classificados pela presença e ausência de plantações de dendezeiros. (*) gêneros encontrados somente em áreas com plantações de palma de dendê e (**) gêneros presentes somente em áreas florestadas; (B) Ordenação (NMDS) dos locais de amostragem em plantações de palma dendê e áreas florestadas, com base na presença e ausência dos gêneros de Ephemeroptera (Shimano e Juen, 2016).

Plecoptera e Trichoptera

Paiva et al. (2017) registraram um total de 802 indivíduos de Plecoptera e Trichoptera imaturos na bacia do rio Acará, representando 17 gêneros e nove famílias. A ordem Trichoptera representou 85,54% da abundância total, e Plecoptera representaram 14,46%. A abundância de Plecoptera e Trichoptera foi maior nos riachos florestados do que em riachos que drenam áreas de plantações de dendê ($t = -2,806$; $gl = 19$; $p = 0,011$), com uma média de 32 indivíduos a mais coletados em riachos de floresta. A riqueza de gênero de Plecoptera e Trichoptera também foi maior nos riachos florestados. ($t = -3,029$; $gl = 19$; $p = 0,007$). Os gêneros *Amazonatolica* e o *Polyplectropus* ocorreram apenas em riachos localizados em áreas de floresta. No entanto, a composição do gênero não diferiu entre os riachos de referência e de dendezeiros (PERMANOVA, pseudo-F = 1,891; p = 0,111).

Para as três ordens de insetos bentônicos em conjunto Ephemeroptera, Plecoptera e Trichoptera, conhecidos pelas iniciais EPT, Luiza-Andrade et al. (2017), avaliaram a composição taxonômica e funcional das assembleias. Neste estudo foram coletados 2.100 espécimes de EPT, representando 40 gêneros e 16 famílias. O número médio de gêneros registrados por riacho foi maior ($t = 3,286$, $gl = 19$, $p = 0,003$) em riachos de floresta (15.375 ± 4.657) em comparação com riachos de plantio de dendê (9,307 ± 3,75). A composição taxonômica diferiu entre os ambientes (PERMANOVA: pseudo-F = 2,426, gl = 19; p = 0,035), nove gêneros foram exclusivos da floresta (*Amazonatolica, Aturbina, Enderleina, Polyplectropus, Thraulodes, Traveryphes*, *Tricorythodes, Tricorythopsis* e *Zelusia*), enquanto *Cryptonympha* ocorreu apenas em riachos de plantações de dendê.

A composição funcional parecia inalterada, apesar da reduzida cobertura do dossel associada aos riachos que drenam as plantações de palma de dendê. Contudo a riqueza funcional foi maior na floresta ($t = 2,155$, $gl = 19$; $p = 0,044$), indicando maior diversificação de hábitats e maior variedade de recursos utilizado pelas espécies. Esses efeitos enfatizam a importância da vegetação ripária para a manutenção das assembleias e dos serviços ecossistêmicos.

Odonata

Para Odonata adultos, Carvalho et al. (2018), coletaram 530 indivíduos, distribuídos entre as 34 espécies registradas na Bacia do rio Acará. A família mais abundante foi Coenagrionidae (N = 152), seguida por Calopterygidae (N = 150) e Megapodagrionidae (N = 102). Os gêneros mais representativos foram *Epipleoneura* (sete espécies e 42 indivíduos), *Argia* (10 espécies e 127 indivíduos) e *Mnesarete* (quatro espécies e 134 indivíduos). As espécies mais abundantes foram *Heteragrion silvarum*, com 88 indivíduos, *Mnesarete aenea* (78 indivíduos) e *Chalcopteryx rutilans* (46 indivíduos).

Ao avaliar a variação na composição de espécies entre os riachos, houve uma nítida separação em dois grupos, mostrando que a mudança na cobertura vegetal afetou a composição das espécies de Odonata. Indicando que existem espécies exclusivas de riachos florestados. Além disso, algumas espécies ocorreram em maior abundância dentro de riachos que possuíam uma quantidade menor de cobertura vegetal devido ao uso de plantações de palma de dendê.

De acordo com a ordenação de abundância relativa, as espécies *Tholymis citrina*, *Fylgia amazônica*, *Epipleoneura kaxuriana*, *Microstigma rotundatum*, *Acanthagrion kennedii*, *Perilestes solutus* e *Mnesarete smaragdina*, foram exclusivas para riachos com maior cobertura de vegetação nativa. Em contraste, as espécies *Neoneura denticulata*; *Ischnura fluviatilis*; *Orthemis discolor* e *Argia reclusa*; foram exclusivas de riachos com menor cobertura vegetal nativa (Fig. 10).

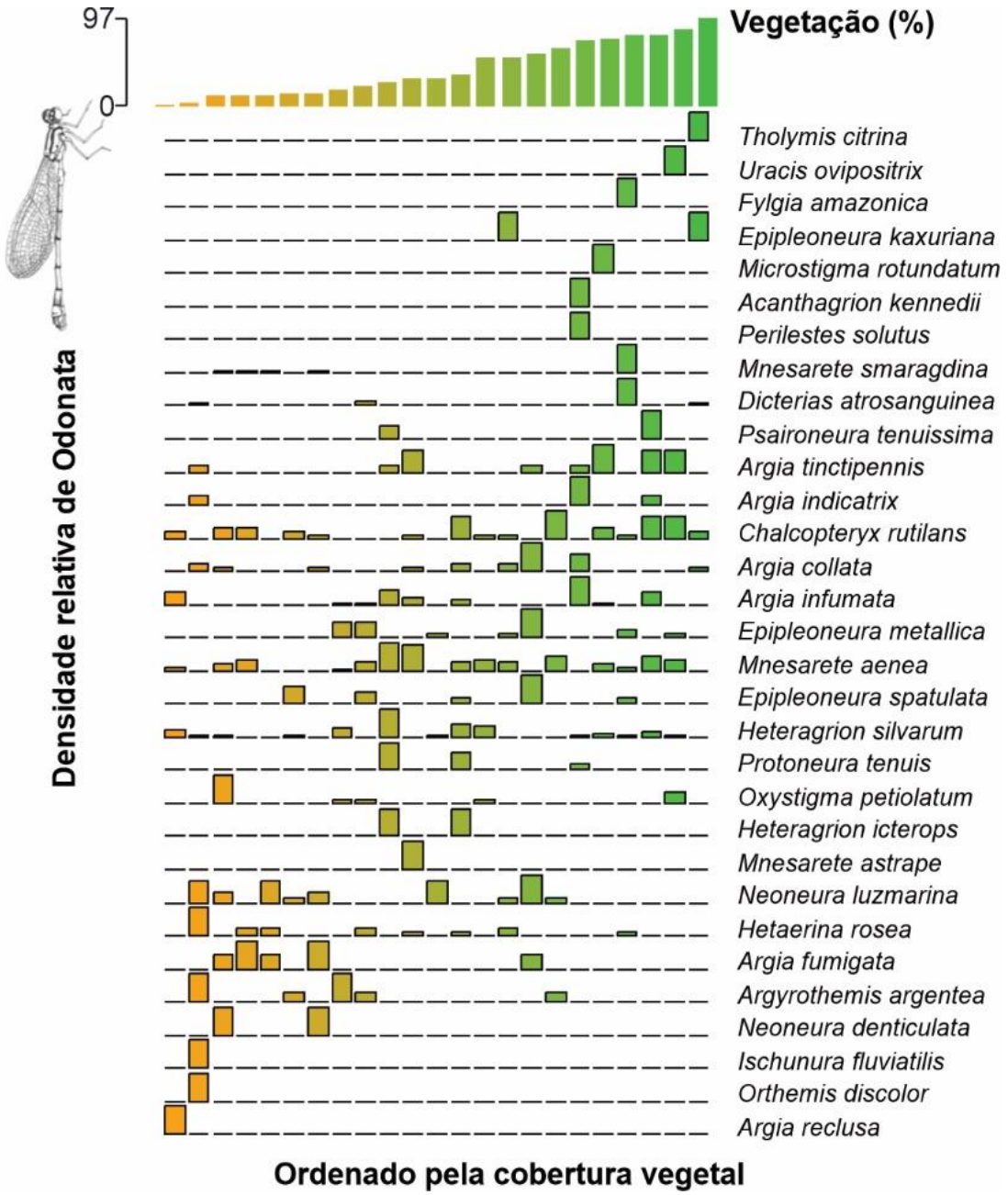


Fig. 10. Abundância relativa de espécies de Odonata classificadas por porcentagem de vegetação nativa em 50 m. As espécies *Tholymis citrina, Fylgia amazônica, Epipleoneura kaxuriana, Microstigma rotundatum, Acanthagrion kennedii* e *Perilestes solutos* foram especialistas em florestas. As espécies *Ischnura fluviatilis*, *Orthemis discolor* e *Argia reclusa* foram não especialistas em florestas na Bacia do rio Acará, Pará, Brasil (Carvalho et al., 2018). As barras laranjas representam os riachos na área de plantação de palma de dendê e as barras verdes representam os riachos na área florestada.

Em relação as larvas de Odonata, através da construção de índices ecomorfológicos (IE's), Mendes et al. (2020) avaliaram a diversidade morfológica (DM) de 330 larvas de Odonata em áreas de palma de dendê e floresta. Estes IE's demonstraram menor coeficiente de variação (min. – máx.)

nas áreas de palma (14,675 – 77,747) do que em áreas de floresta (26,907 – 108,911). Foi avaliado que a variabilidade da DM em áreas de floresta foi mais heterogênea quando comparada com as de palma de dendê com diferença de DM ($t= 5,776$, $gl= 27$, $p< 0,001$), entre os tratamentos (média ± SD) de palma de dendê (0,828 ± 0,187) e floresta (1,304 ± 0,256) como uma média de aproximadamente 25% a mais de DM nas áreas de floresta. Estes resultados demonstraram que, utilizando medidas morfológicas desse grupo, é possível gerar índices que expressam a dinâmica das larvas de Odonata de acordo com o ambiente aquático. Foi possível observar que, métricas clássicas de mensuração da biodiversidade demonstraram diferenças entre os tratamentos, no entanto foram menores que as diferenças encontradas a partir dos IE's que foram mais sensíveis na detecção de impacto. Assim, a perda da diversidade morfológica pode prejudicar toda a rede ecológica (Valiente-Banuet et al., 2015). Portanto, torna-se necessária a compreensão do comportamento, morfologia e desempenho das espécies no ecossistema para ajudar a melhorar as práticas de conservação.

CONCLUSÕES

Neste capítulo foram apresentados os principais resultados de pesquisas que evidenciam que a monocultura de palma de dendê afeta a distribuição das espécies de peixes e insetos aquáticos e semiaquáticos no Centro Endemismo Belém, Pará, Brasil.

Por outro lado, a expansão do dendê na Amazônia ainda é recente, assim como os estudos avaliando como o ambiente e a biodiversidade respondem aos possíveis impactos decorrentes desta expansão. Com isso, a continuidade desses estudos é fundamental na avaliação do impacto derivado desta atividade agrícola que seguirá ocupando cada vez mais espaço na paisagem amazônica.

Somente uma produção de conhecimentos em larga escala espacial e contemplando uma sequência temporal, possibilitará que os rumos da expansão da palma de dendê na Amazônia sejam diferentes do processo ocorrido no sudeste asiático. Para isso, é fundamental fomentar parcerias entre o setor privado e as Universidades e Institutos de Pesquisa. De forma que os

monitoramentos sejam feitos de forma continuada, e os projetos de pesquisa auxiliem no desenvolvimento do conhecimento e forneçam informações que aprimorem a produção agrícola, seguindo as bases do desenvolvimento sustentável.

Nesse sentido, vale ressaltar a parceria firmada entre a Universidade Federal do Pará, Conservação Internacional do Brasil e o Grupo Agropalma para realização de estudos em áreas de plantação de palma de dendê na Amazônia Oriental. Estas pesquisas iniciaram em 2012 e desde então tem mostrado resultados importantes, como os apresentados neste capítulo. Mesmo com os impactos identificados, é importante salientar que o modelo de produção adotado, respeitando uma vegetação ripária mínima e a manutenção de fragmentos florestais próximos às áreas de plantio, foi capaz de minimizar os impactos a biodiversidade aquática.

Por fim, associar o conhecimento científico aos métodos de produção agrícola é determinante na utilização sustentável dos recursos naturais. Com isso, garante condições favoráveis para o desenvolvimento social, econômico e ambiental na região amazônica, assegurando o acesso a esses recursos às futuras gerações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Águas – ANA., 2015. Sistema de Informações Hidrológicas: Amazônia'. Disponível em: www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/informacoeshidrologicas/redehidro.aspx.

Albert, J.S., 2001. Species diversity and phylogenetic systematics of American knifefishes (Gymnotiformes, Teleostei). Museum of Zoology. University of Michigan No. 190.

Albuquerque, M.F., Souza, E.B., Oliveira M.C.F., Souza-Júnior, J.A., 2012. Precipitação nas mesorregiões do Estado do Pará: climatologia, variabilidade e tendências nas últimas décadas (1978-2008). Rev. Bras. Clim. 6,151–168.

Allan, J.D. 2004., Landscapes and riverscapes: the influence of land use on stream ecosystems. Annu. Rev. Ecol. Syst. 35, 257–284.

Allan, J.D., Yuan. L.L., Black, P., Stockton, T., Davies, P.E., Magierowski, R.H., Read, S.M., 2012. Investigating the relationships between environmental stressors and stream condition using Bayesian belief networks. Freshwater Biol. 57, 58–73.

Almeida, A.S., Vieira, I.C.G., 2013. Sumário Executivo: Cenários para a Amazônia – Área de Endemismo Belém. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém.

Almeida, S.M., Silva, L.C., Cardoso, M.R., Cerqueira P.V., Juen, L., Santos, M.P., 2016. The effects of oil palm plantations on the functional diversity of Amazonian birds. J. Trop. Ecol. 32, 510–25.

Azhar, B., Lindenmayer, D.B., Wood. J., Fischer, J., Zakaria, M., 2014. Ecological impacts of oil palm agriculture on forest mammals in plantation estates and smallholdings. Biodivers. Conserv. 23,1175–1191.

Becker, B., 2010. Recuperação de áreas desflorestadas da Amazônia: será pertinente o cultivo da palma de óleo (Dendê)? Revista Franco-Brasileira de Geografia. 10.

Botelho, S.M., Viégas, I.J.M., Chu, E.Y., 1998. Doses de N, P e K na nutrição e no crescimento de mudas de dendezeiro. EMBRAPA Amazônia Oriental (Boletim de pesquisa 193), Belém.

Brook, B.W., Sodhi, N.S., Ng, P.K.L., 2003. Catastrophic extinctions follow deforestation in Singapore. Nature 424, 420–423.

Brown, E., Jacobson, M.F., 2005. Cruel Oil: How palm oil harms health, rainforest and wildlife'. Center for Science in the Public Interest (CSPI), Washington.

Buttler, R., 2011. In Brazil, Palm Oil plantations could help preserve Amazon. Yale Environment 360, New Haven.

Callisto, M., Alves, C.B.M., Lopes, J.M., Castro, M.A., 2014. Condições ecológicas em bacias hidrográficas de empreendimentos hidroelétricos. Cemig, Belo Horizonte, Brazil.

Carvalho, A.L., Nessimian, J.L., 1998. Odonata do Estado do Rio de Janeiro, Brasil: Hábitats e Hábitos das larvas. In: Nessimian, J.L., Carvalho, A.L. Oecologia Brasiliensis, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, PPGE-UFRJ, 1998. 5, 3–28.

Carvalho, F.G., Roque, F.O., Barbosa, L., Montag L.F.A., Juen L., 2018. Oil palm plantation is not a suitable environment for most forest specialist species of Odonata in Amazonia. Anim. Conserv. 21, 526–533.

Castello, L., McGrath, D.G., Hess, L.L., Coe, M.T., Lefebvre, P.A., Petry, P., Macedo, M.N., Renó, V.F., Arantes, C.C., 2013. The vulnerability of Amazon freshwater ecosystems. Conserv. Lett. 6, 217–229.

Conduru, J.M., 1957. Notas sumárias sobre a cultura do dendê na Amazônia. Instituto Agronômico do Norte, Belém.

Corbet, P.S., 1999. Dragonflies: behavior and ecology of Odonata. Ithaca: Comstock Publ. Assoc. 829 p.

Cordoba, D., Juen, L., Selfa, T., Peredo, A.M., Montag, L.F.A., Sombra, D., Santos, M.P.D., 2019. Understanding local perceptions of the impacts of large-scale oil palm plantations on ecosystem services in the Brazilian Amazon. Forest Policy and Economics. 109, 102007

Correa, F.S., Juen, L., Rodrigues, L.C., Silva-Filho, H.F., Santos-Costa, M.C., 2015. Effects of oil palm plantations on anuran diversity in the eastern Amazon. Anim. Biol. 65, 321–335.

Cunha, E.J., Juen, L., 2017. Impacts of oil palm plantations on changes in environmental heterogeneity and Heteroptera (Gerromorpha and Nepomorpha) diversity. J. Insect Conservat. 21,111–119.

Cunha, E.J., Montag, L.F.A., Juen, L., 2015. Oil palm crops effects on environmental integrity of Amazonian streams and Heteropteran (Hemiptera) species diversity. Ecol. Indic. 52, 422–429.

Domínguez, E., Molineri, C., Pescador, M.L., Hubbard, M., Nieto, V., 2006. Ephemeroptera of South America, Pensoft, Moscow.

EMBRAPA: Área Nacional de Pesquisa de Solos., 2009. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos'. EMBRAPA-SPI, Rio de Janeiro.

FAPESPA, 2017. Boletim Agropecuário do Pará 2017. Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisa do Pará. Belém, Pará.

Fausch, K.D., Baxter, C.V., Murakami, M., 2010. Multiple stressors in north temperate streams: lessons from linked forest–stream ecosystems in northern Japan. Freshwater. Biol. 55, 120–134.

Fearnside, P.M., 2005. Deforestation in Brazilian Amazonia: History, Rates, and Consequences. Conserv. Biol. 19, 680–688.

Ferreira, M.C., Begot, T.O., Prudente, B.S., Juen, L., Montag, L.F.A., 2018. Effects of oil palm plantations on habitat structure and fish assemblages in Amazon streams. Environ. Biol. Fish. 101, 547–562.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO., 2015. Statistic Division. Disponível em: http://faostat3.fao.org/home/E.

Furlan-Júnior, J., 2006. Biodiesel: Porque tem que ser dendê. 1ª Ed. EMBRAPA, Belém.

Furlan-Júnior, J., Müller, A.A., 2004. A agricultura familiar e a dendeicultura na Amazônia. EMBRAPA Amazônia Oriental, Belém.

Garrison, R.W., von Ellenrieder, N., Louton, J.A., 2006. Dragonfly genera of the New World: an illustrated and annotated key to the Anisoptera. The Johns Hopkins University Press, Baltimore.

Garrison, R.W., von Ellenrieder, N., Louton, J.A., 2010. Damselfly genera of the New World: an illustrated and annotated key to the Zygoptera. The Johns Hopkins University Press, Baltimore.

Giam, X., Hadiaty, R.K., Tan, H.H., Parenti, L.R., Wowor, D., Sauri, S., Chong, K.Y., Yeo, D.C., Wilcove, D.S., 2015. Mitigating the impact of oil-palm monoculture on freshwater fishes in Southeast Asia. Conserv. Biol. 29, 1357–1367.

Hamada, N., Nessimian, J.L., Querino, R.B., 2019. Insetos aquáticos na Amazônia brasileira: taxonomia, biologia e ecologia. Manaus: Editora INPA 720.

Harding, J.S., Benfield, E.F., Bolstad, P.V., Helfman, G.S., Jones, E.B.D., 1998. Stream biodiversity: The ghost of land use past. Ecology. 95, 14843–14847.

Hoorn, C., Wesselingh, F., 2010. Amazonia, Landscape and Species evolution: A look into the past'. Wiley-Blackwell, Chichester.

Hynes, H.B.N., 1975. The stream and its valley. Verh. Int. Verein. Limnol. 19, 1–15.

Jaramillo-Villa, U., Caramaschi, E.P., 2008. Índice de integridade biótica usando peixes de água doce: uso nas regiões tropicais e subtropicais. Oecologia Bras. 12, 442–462.

Juen, L., Cunha, E.J., Carvalho, F.G., Ferreira, M.C., Begot, T.O., Andrade, A.L., Shimano, Y., Leão, H., Pompeu, P.S., Montag, L.F.A., 2016. Effects of Oil Palm plantations on the habitat structure and biota of streams in Eastern Amazon. River Res. Applic. 32, 2081–2094.

Junk, W.J., 1993. Wetlands of tropical South America. In: Whigham, D., Dykyjova, H. (Ed.). Wetlands of the world: inventory, ecology, and management'. Kluwer Academic Publishers, London. pp 679–739.

Junk, W.J., Soares, M.G.M, Bayley, P.B., 2007. Freshwater fishes of the Amazon River basin: their biodiversity, fisheries, and habitats. Aquatic Ecosyst. Health Manage. 10, 153–173.

Lathrap, D.W., 2017. The "hunting" economies of the tropical forest zone of South America: An attempt at historical perspective. In: Man the hunter (pp. 23-29). Routledge.

Lees, A.C., Moura, N.G., Almeida, A.S., Vieira, I.C.G., 2015. Poor Prospects for Avian Biodiversity in Amazonian Oil Palm. PLoS One. 10, 1–17.

Lencioni, F.A.A., 2005. Damselflies of Brazil, an illustrated indentification guide: I - the non-Coenagrionidae families. All Print Editora, São Paulo, Brazil.

Lencioni, F.A.A., 2006. Damselflies of Brazil, an illustrated indentification guide: II - Coenagrionidae families. All Print Editora, São Paulo, Brazil

Luiza-Andrade, A., Brasil, L.S., Benone, N.L., Shimano, Y., Farias, A.P.J., Montag, L.F.A., Dolédec, S., Juen, L., 2017. Influence of Oil palm monoculture on the taxonomic and functional composition of aquatic insect communities in eastern Brazilian Amazonia. Ecol. Ind. 82, 478–483.

Luskin, M.S., Potts, M.D., 2011. Microclimate and habitat heterogeneity through the oil palm lifecycle. Basic. Appl. Ecol. 12, 540–551.

Mantyka-Pringle, C.S., Martin, T.G., Moffatt, D.B., Linke, S., Rhodes, J.R., 2014. Understanding and predicting the combined effects of climate change and land use change on freshwater macroinvertebrates and fish. J. Appl. Ecol. 51, 572–581.

Melack, J.M., Hess, L.L., 2010. Remote sensing of the distribution and extent of wetlands in the Amazon basin. In: Junk, W.J., Piedade, M.T.F., Wittmann, F., Schöngart, J., Parolin, P. (Eds) Amazonian floodplain forests: ecophysiology, biodiversity and sustainable management. Springer-Verlag, Berlin. pp 43–60.

Mendes-Oliveira, A.C., Peres, C.A., Maués, P.C.R.A., Oliveira, G.L., Mineiro, I.G.B., de Maria, S.L.S., Lima, R.C.S., 2017. Oil palm monoculture induces drastic erosion of an Amazonian forest mammal fauna. PLoS ONE. 12, e0187650.

Mendes, T.P., Amado, L.L., Ribeiro, R.A.B., Juen, L., 2020. Morphological diversity of Odonata larvae (Insecta) and abiotic variables in oil palm plantation areas in the Eastern Amazon. Hydrobiologia. 847,161–175.

Mendes, T.P., Benone, T.P., Juen L., 2019. To what extent can oil palm plantations in the Amazon support assemblages of Odonata larvae? Insect Conserv. Divers. 12, 448–458.

Meyer, J.L., Strayer, D.L., Wallace, J.B., Eggert, S.L., Helfman, G.S., Leonard, N.E., 2007. The contribution of headwater streams to biodiversity in river networks. JAWRA. 43, 86–103.

Montag, L.F.A., Leão, H., Benone, N.L., Monteiro-Júnior, C.S., Faria, A.P., Nicacio, G., Ferreira, C.P., Garcia, D.H., Santos, C.R., Pompeu, P.S., Winemiller, K.O., 2019. Contrasting associations between habitat conditions and stream aquatic biodiversity in a forest reserve and its surrounding area in the Eastern Amazon. Hydrobiologia. 826, 263–77.

Monteiro-Junior, C., Esposito, M. C., Juen, L. 2016. Are the adult odonate species found in a protected area different from those present in the surrounding zone? A case study from eastern Amazonia. Journal of insect conservation, 20(4), 643-652.

Müller, A.A., Alves, R.M., 1997. A dendeicultura na Amazônia brasileira. EMBRAPA Amazônia Oriental, Belém.

Müller, A.A., Furlan-Junior, J., Celestino-Filho, P., 2006. EMBRAPA Amazônia Oriental e o agronegócio do dendê no Pará. EMBRAPA Amazônia Oriental, Belém.

Naiman, R.J., Décamps, H., McClain, M.E., 2005. Riparia: ecology, conservation, and management of streamside communities. Elsevier Academic Press, Burlington.

Oliveira, L.L., Fontinhas, R.L., Lima, A.M.M., Lima, R.J.S., 2002. Mapas dos parâmetros climatológicos do Estado do Pará: umidade, temperatura e insolação, médias anuais. Anais do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia. Sociedade Brasileira de Meteorologia, Fortaleza. Disponível em: http://www.cbmet.com/cbm-files/22-762cad766c70d3a4452c4afd29decb7b.doc.

Paiva, C.K.S., Faria, A.P.J., Calvão, L.B., Juen, L., 2017. Effect of oil palm on the Plecoptera and Trichoptera (Insecta) assemblages in streams of eastern Amazon. Environ. Monit. Assess. 189, 393.

Palmer, M.A., Richardson, D.C., 2009. Provisioning Services: A Focus on Fresh Water. In: Levin, S.A., Carpenter, S.R., Godfray, H.C.J., Kinzig, A.P., Loreau, M., Losos, J.B., Walker, B., Wilcove, D.S. (Eds). The Princeton Guide to Ecology. Princeton University, Princeton. Pp. 625–634.

Peck, D.V., Herlihy, A.T., Hill, B.H., Hughes, R.M., Kaufmann, P.R., Klemm, D.J., Lazorchak, J.M., McCormick, F.H., Peterson, S.A., Ringold, P.L., Magee, T., Cappaert, M., 2006. Environmental monitoring and assessment program-surface water western pilot study: Field operations manual for wadeable streams. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington.

Peel, M.C., Finlayson, B.L., McMahon, T.A., 2007. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. Hydrol. Earth Syst. Sci. 11, 1633–1644.

Pena, S.A., Mendes-Oliveira, A.C., 2019. Effect of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) plantations on individual-level diet variation of *Hylaeamys megacephalus* (G. Fisher 1814) (Rodentia, Cricetidae) in eastern Amazon Forest. Biota Neotropica, 19, e20180597.

Poff, N.L., 1997. Landscape filters and species traits: towards mechanistic understanding and prediction in stream ecology. J. N. Am. Benthol. Soc. 16:391-409.

Poff, N.L., Olden, J.D., Vieira, N.K.M., Finn, D.S., Simmons, M.P., Kondratieff, B.C., 2006. Functional trait niches of North American lotic insects: traits-based ecological applications in light of phylogenetic relationships. J. N. Am Benthol. Soc. 25, 730–755.

Prudente, B.S., 2017. Influência da exploração madeireira na estrutura e diversidade das assembleias de peixes de riacho da Amazônia Oriental. Tese (doutorado) em Zoologia. Universidade Federal do Pará/Museu Paraense Emílio Goeldi.

Prudente, B.S., Pompeu, P.S., Juen, L., Montag, L.F.A., 2017. Effects of reduced-impact logging on physical habitat and fish assemblages in streams of Eastern Amazonia. Freshwater Biol. 62, 303–316.

Pusey, B.J., Arthington, A.H., 2003. Importance of the riparian zone to the conservation and management of freshwater fish: a review. Mar. Freshwater Res. 54, 1–16.

Ramalho-Filho, A., Motta, P.E.F., Freitas, P.L., Teixeira, W.G., 2010. Zoneamento agroecológico, produção e manejo para a cultura da palma de óleo na Amazônia. EMBRAPA Solos, Rio de Janeiro.

Reis-Neto, S., 2010. Acompanhamento da Safra Brasileira: Palma Safra 2010. Segundo Levantamento. CONAB, Brasília.

Reis, R.E., Kullander, S.O., Ferraris, C.J., 2003. Check list of the freshwater fishes of South and Central America. Rio Grande do Sul. EDIPUCRS.

Sheil, D., Casson, A., Meijaard, E., van Noordwjik, M., Gaskell, J., Sunderland-Groves, J., Wertz, K., Kanninen, M., 2009. The impacts and opportunities of oil palm in Southeast Asia: What do we know and what do we need to know? Occasional Paper 51. Center for International Forestry Research (CIFOR), Bogor.

Shimano, Y., Juen, L., 2016. How oil palm cultivation is affecting mayfly assemblages in Amazon streams. Int. J. Lim. 52, 35–45.

Sodhi, N.S., Koh, L.P., Brook, B.W., Ng, P.K.L., 2004. Southeast Asian biodiversity: an impending disaster. Trends Ecol. Evol. 19, 654–660.

Southwood, T.R.E., 1977. Habitat, the templet for ecological strategies? J. Anim. Ecol. 46, 337–365.

Souza, A.L.T., Fonseca, D.G., Libório, R.A., Tanaka, M.O., 2013. Influence of riparian vegetation and forest structure on the water quality of rural low-order streams in SE Brazil. Forest Ecol. Manag. 298, 12–18.

Strahler, A.N. 1957., Quantitative analysis of watershed geomorphology. Trans. Am. Geophys. Union. 38, 913–920.

Teels, B.M., Rewa, A.A., Myers, J., 2006. Aquatic condition response to riparian buffer establishment. Wildlife Soc. B. 34, 927–935.

Tejerina-Garro, F.L., Maldonado, M., Ibañez, C., Pont, D., Roset, N., Oberdorff, T., 2005. Effects of natural and anthropogenic environmental changes on riverine fish assemblages: a framework for ecological assessment of rivers. Braz. Arch. Biol. Techn. 48, 91–108.

Turner, E.C., Foster, W.A., 2009. The impact of forest conversion to oil palm on arthropod abundance and biomass in Sabah, Malaysia. J. Trop. Ecol. 25, 23–30.

Valiente-Banuet, A., Aizen, M.A., Alcántara, J.M., Arroyo, J., Cocucci, A., Galetti M, ... & Medel, R., 2015. Beyond species loss: the extinction of ecological interactions in a changing world. Funct. Ecol. 29, 299–307.

Van Der Sleen, P., Albert, J.S., 2018. Field Guide to the Fishes of the Amazon, Orinoco, and Guianas. Princeton University Press.

Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E., 1980. River continuum concept. Can. J. Fish Aquat. Sci. 37, 130–137.

CAPÍTULO VI

Distribuição de macrófitas aquáticas em águas brancas e pretas na bacia do rio Solimões/Amazonas

*Maria Anete Leite Rubim[1], Jesús Manuel Castillo[2]

[1]Departamento de Ciências Pesqueiras, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Brasil.
[2]Departamento de Biología Vegetal y Ecología, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain.

*aneterubim@gmail.com

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-06

RESUMO

Na Amazônia, a paisagem dos lagos de várzea é caracterizada pela presença frequente de plantas aquáticas que podem colonizar diferentes habitats como os lagos de água branca, com populações ocupando grande parte dos ambientes, enquanto que nas águas pretas, estas ocorrem em pequenas manchas com poucas espécies. O objetivo deste estudo foi determinar a composição de macrófitas aquáticas em 10 lagos de água branca (rio Purus) e em 3 lagos e 3 braços de águas pretas (rio Negro) e relacioná-las a fatores ambientais. Foram encontradas 15 famílias e 24 espécies de macrófitas aquáticas. A espécie mais frequente nos ambientes de água branca foi *Salvinia auriculata* e nas águas pretas, *Oryza glumaepatula.* A riqueza (S) de macrófitas por ambiente, variou desde 1 (uma) a 12 (doze) espécies. Em geral, S aumenta em águas menos oxigenadas com mais nitrogênio, mais profundas e menos ácidas. A dominância das espécies emergentes em alguns ambientes mostra uma grande adaptação que essas espécies adquiriram para suportar a flutuação no nível do rio com uma média de 10 metros anuais. Os ambientes de águas brancas e pretas mostram condições diferenciadas, especialmente quando se toma como padrão os dados de abundância na composição de espécies.

Palavras-chave: Macrófitas aquáticas; Águas Brancas; Águas Pretas; Diversidade; Amazônia Central

INTRODUÇÃO

As várzeas ao longo do rio Solimões-Amazonas e seus principais afluentes são compostas por um mosaico de habitats, incluindo lagos, floresta alagada, depressões, canais (Junk et al., 1989). A cada ano, a flutuação dos níveis de água nessas áreas pode atingir 10 a 14 metros de acordo com a topografia e tem um período de cheia prolongado e previsível, de 50 a 270 dias (Junk et al., 1989). Essa flutuação é a principal força responsável pela existência, produtividade e interação na várzea pelos rios de água branca (várzea), como Amazonas e Purus e águas negras (igapó), como o rio Negro (Prance, 1980).

As características dessas áreas diferem significativamente. As áreas de várzeas são mais recentes e ricas em sedimentos e derivam das formações geológicas do período quaternário, enquanto as áreas de igapó possuem baixa quantidade de sedimentos e são originárias de formações antigas do período terciário (Ayres, 1993). Além disso, as várzeas são mais ricas em nutrientes, o que resulta em uma floresta densa, uma vegetação verde exuberante e uma proliferação de macrófitas aquáticas, especialmente no período de cheia (Junk et al., 1989).

A ampla variação na frequência e amplitude do nível da água, os diferentes graus de conectividade entre as áreas úmidas da planície de inundação, são responsáveis pelas características desses ecossistemas de alta biodiversidade (Bornette, et al., 1998, Agostinho et al., 2002).

Na Amazônia, a oscilação do nível da água influencia os lagos de várzea de diferentes maneiras, dependendo da conexão entre o rio e o lago. Essa conexão pode ser temporária ou permanente, dependendo da morfologia do lago, sua posição e seu tamanho. Pequenos lagos podem secar completamente, ou permanecer com a coluna d'água reduzida, o que vai depender da época, contendo água corrente ou água parada, dependendo do nível da água.

As macrófitas aquáticas podem colonizar diferentes habitats como os lagos de várzea, canais do rio Amazonas/Solimões, bancos e regiões de sedimentação das águas brancas. Nas águas pretas, estas ocorrem em pequenas manchas, isoladas e com poucas espécies, sem um padrão de zonação nos ambientes aquáticos. O principal objetivo deste estudo foi

determinar a variação na riqueza e composição de macrófitas aquáticas em áreas alagadas pelas águas brancas do rio Purus e pretas do rio Negro e relacioná-las a fatores ambientais como as variáveis físicas e químicas da água e conectividade com o rio principal.

Características dos ambientes de águas brancas e pretas – rios Purus e Negro

O estado do Amazonas está localizado no norte do Brasil e abriga em seu território grande parte do trecho de seu principal sistema fluvial chamado Solimões-Amazonas e seus principais afluentes. O clima que prevalece na região é tropical úmido. A precipitação média anual é de 2.200 mm e a temperatura média anual é de 26 ºC (Salati, 1983). A precipitação não é distribuída uniformemente ao longo do ano, provocando uma estação chuvosa distinta com chuvas constantes, com duração de novembro a abril e uma estação seca que vai de setembro a novembro. A área de estudo compreende a bacia dos rios Purus e Negro, dois dos principais afluentes do rio Solimões-Amazonas (Fig. 1).

O rio Purus está situado na margem direita do rio Solimões-Amazonas e é classificado como um rio de águas brancas, apresentando um padrão de meandros e águas barrentas ricas em sedimentos andinos. Sua extensão em território brasileiro é de 2.840 km dos quais 1.740 km são navegáveis. O pico de cheia ocorre geralmente em junho e o de seca em outubro. Na bacia do rio Purus, o estudo foi realizado em 10 lagos (Fig 1, Tab1) ao longo de 1.440 km nos municípios de Lábrea, Canutama, Tapauá e Beruri (Fig 1). As águas desse rio apresentam valores de pH variando entre 5,3 a 6,7 (Queiroz et al., 2009) e turbidez 34,8 (Silva et al., 2013).

O rio Negro é o principal afluente da margem esquerda do rio Solimões/Amazonas e é classificado como um rio de águas pretas. De suas nascentes até a confluência com o Solimões tem uma extensão de 1.500 km. O pico de águas altas é em junho e o de águas baixas geralmente ocorre em outubro. Foram amostrados 3 lagos e 3 braços fluviais no rio Negro, ao longo de 115 km nos municípios de Novo Airão, Iranduba e Manacapuru (Fig. 1, Tab. 1).

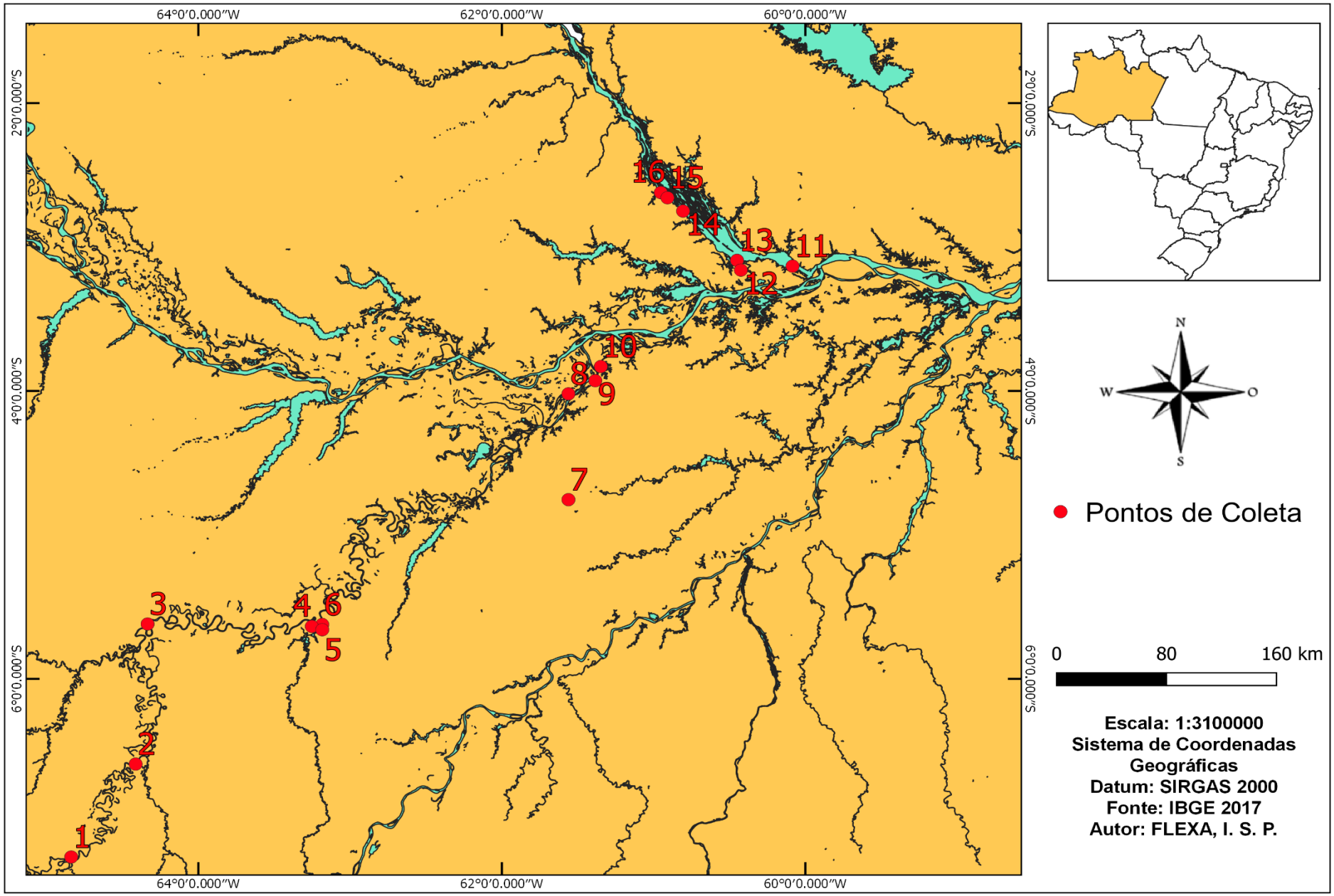


Fig. 1. Área de estudos nos rios Purus e Negro, com os pontos amostrais.

Tab. 1. Município, local amostrado e coordenadas geográficas dos ambientes de águas brancas e pretas.

	Município	Local amostrado	Coordenadas geográficas
Rio Purus (água branca)	Beruri	Lago Beruri	3°49′49.5″S - 61°20′53.0″W
	Beruri	Lago Castanho	3°55′42.9″S - 61°23′05.0″W
	Beruri	Lago Estopa	4°01′11.8″S - 61°33′41.4″W
	Beruri	Lago Arumã	4°45′18.8″S - 62°07′63.0″W
	Tapauá	Lago Fartura	5°39′31.7″S - 63°11′07.3″W
	Tapauá	Lago São João	5º37′20.8″S - 63º11’01.8″W
	Tapauá	Lago Comprido	5º38′08.6″S - 63º15’09.6″W
	Canutama	Lago Piura	6º37′08.8″S - 64º20’05.7″W
	Canutama	Lago Arari	6º35′31.7″S - 64º24’49.9″W
	Lábrea	Lago Massiari	7º14′16.5″S - 64º50’17.8″W
Rio Negro (água preta)	Novo Airão	Braço Airão	2º37′19.0″S - 60º57’09.70″W
	Novo Airão	Braço Rio Negro	2º39′28.4″S - 60º54’31.8″W
	Novo Airão	Extensão Río Negro	2º45′01.3″S - 60º48’22.2″W
	Iranduba	Lago Ariau	3º05′33.2″S - 60º27’02.0″W
	Iranduba	Lago Pepeta	3º08′44.1″S - 60º08’27.5″W
	Manacapuru	Lago Ubin	3º09′37.6″S - 60º25’30.0″W

As principais características das águas desse rio são o elevado grau de acidez, com valores de pH menores que 5,0 (Fittkau et al., 1975) e turbidez 5,14 (Silva et al., 2013). A baixa carga de sedimentos (argila) e baixos valores de condutividade elétrica (8 a 13 µS/cm), refletem a pobreza acentuada em elementos químicos especialmente cátions, dos ambientes terrestres dentro da área de captação (Fitttkau et al., 1975).

Aspectos que influenciam a ocorrência de macrófitas aquáticas

A paisagem dos lagos de várzea é caracterizada pela presença frequente de plantas aquáticas. Segundo Lowe-McConnell (1999), esses ambientes geralmente contêm uma extraordinária colonização por plantas

flutuantes e também por plantas terrestres adaptadas ao sistema aquático. As plantas têm seu ciclo de vida fortemente influenciado pelo nível do rio. Germinam no período seco e atingem maior biomassa na fase de cheias, depois desaparecem e a nova geração se estabelece novamente na seca (Fig. 2 e 3). As espécies emergentes são as formações mais comumente encontradas nas águas brancas e podem ocorrer em povoamentos monoespecíficos. Formam um emaranhado de difícil penetração (Fig 4) e atingem anualmente uma produtividade entre 40 e 100 toneladas de matéria seca por hectare (Piedade et al., 1991; Junk, Piedade, 1993; Rubim, 1995). Nas águas pretas poucas espécies ocorrem em pequenas manchas, geralmente com formações de bancos monoespecíficos, como as gramíneas (Fig. 5).

A distribuição da vegetação na planície de inundação é influenciada por vários fatores dentre os quais destacamos: a duração das fases aquática e terrestre; fatores hidrogeomorfológicos (estabilidade de habitats influenciados por processos de sedimentação e erosão, ação de ondas e correntes); sucessão ecológica e impactos humanos (Junk, Piedade, 1997). Ambientes alterados por atividades humanas possuem maior oferta de nutrientes, fazendo com que as espécies de macrófitas aquáticas tenham condições favoráveis ao seu crescimento (Silva, 2004).

Vários estudos mostram que a diversidade e a riqueza de macrófitas aquáticas podem estar relacionadas a fatores como a área de superfície (Rorslett, 1991, Thomaz et al., 2003), química da água e estado trófico (Murphy et al., 1990, Bini et al. ,1999) morfometria do lago (Duarte, Kalff, 1986, Thomaz et al., 2003) grau de conectividade com o ambiente fluvial (Santos, Thomaz, 2005) flutuação do nível do rio (Rubim, 1993, Fernández-Alaez et al., 1999, Van Geest et al., 2005, Deegan et al., 2007).

Na planície de inundação na Amazônia central, estudos de macrófitas aquáticas foram relacionados com o nível do rio, enfatizando a biomassa, produtividade (Junk, Piedade, 1993; Rubim, 1995, Piedade et al., 1997) e fauna associada como Oligochaeta e Chironomidae (Lopes et al., 2011).

Fig. 2. Estabelecimento de nova geração de macrófitas aquáticas durante o período de águas baixas, entre os meses de setembro e outubro, com predominância de *Paspalum repens.*

Fig. 3. Período de cheias, entre os meses de abril e maio, quando as espécies desaparecem, com profundidade em torno de 8 metros.

Fig. 4. População de macrófitas aquáticas com predominância de *Hymenachne amplexicaulis* no lago Comprido, município de Tapauá (foto dos autores).

Fig. 5. Banco monoespecífico da espécie de arroz selvagem *Oryza glumaepatula* em um braço do rio Negro, município de Novo Airão (foto dos autores).

Macrófitas aquáticas e ambientes eutrofizados

De acordo com dados da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios (PNAD) 2015 (www.ibge.gov.br) a maior parte da população brasileira, 84,72%, vive em áreas urbanas e 15,28% vivem em áreas rurais. Esses dados aliados a falta de saneamento de grandes cidades, possibilitam que as águas de

superfícies sofram contaminação devido às atividades antrópicas crescentes, como despejo de grandes quantidades de resíduos industriais e domésticos nos rios.

Nas sub bacias situadas em zonas urbanas ou de transição, nas cidades amazônicas, esses problemas ocasionam a proliferação de plantas aquáticas, como observado nas bacias dos rios de água preta Puraquequara e Tarumã na cidade de Manaus. No caso da bacia do Puraquequara, as populações de macrófitas ocorrem em locais pontuais e é comum na época de cheias estas se deslocarem e colonizarem outras áreas. Os pontos de maior ocorrência são devido ao despejo sem tratamento de efluente doméstico e também industrial lançado de abatedouros de gado bovino localizados nas margens do rio. Segundo Pompêo (2017), a entrada excessiva, permanente e contínua de nutrientes em lagos, reservatórios, rios, estuários e ecossistemas marinhos costeiros leva ao processo de eutrofização.

Ambientes eutrofizados são propícios a proliferação de macrófitas aquáticas, gerando redução do teor de oxigênio dissolvido na água pelo aumento considerável de matéria orgânica produzida quando as macrófitas atingem altas densidades. Essa matéria orgânica é consumida por microorganismos decompositores, capazes de consumir grande quantidade de oxigênio dissolvido. Na decomposição anaeróbica que se instala quando todo o oxigênio foi consumido, há produção de gases como o sulfídrico e metano, causando odor e sabor à água (Beyruth, 1992).

De acordo com Noernberg et al. (1999), embora as macrófitas aquáticas venham a ter uma grande importância junto ao ecossistema, sua proliferação, devido a eutrofização do meio aquático, é rápida, resultando em problemas como a obstrução do fluxo de água, dificultando a navegação, diminuição da pesca em função da quantidade de biomassa e queda de oxigênio. Tais constatações podem ser observadas nos ambientes de várzea, porém causadas por processos naturais, onde diferentes espécies ocupam grandes extensões, pela disponibilidade de nutrientes oriundo da matéria orgânica local. Também, pela rápida taxa de crescimento, como é o caso de *Salvinia molesta* (Rubim, Camargo, 2001).

As populações de macrófitas aquáticas fazem parte da paisagem dos ecossistemas aquáticos amazônicos. As várzeas são áreas inundáveis pelos

rios de água branca, com grande quantidade de sedimentos em suspensão originada na região andina, sob frequente erosão e são consideradas naturalmente férteis, com ocorrência de grandes populações de macrófitas aquáticas. Nas áreas inundáveis pelos rios de água preta, denominadas igapó, a baixa fertilidade dos solos reflete a pobreza nutricional das águas, fator limitante para a baixa diversidade de plantas aquáticas.

Os ambientes de distribuição de macrófitas aquáticas nas águas brancas e pretas dos rios Purus e Negro não apresentaram características de ambientes eutrofizados por intensa interferência humana. Os ambientes apresentavam características naturais, corroborado pelos dados das variáveis físicas e químicas da água. Embora os valores de fósforo total em dois lagos de várzea (Estopa e Arumã) tenham apresentado teores mais elevados, podem ser causados pela própria carga de nutrientes oriundo da matéria orgânica em decomposição de modo natural, pelo envelhecimento do lago, observado na escala de milhares de anos, decorrente do referido acúmulo (Pompêo, 2017).

Devido à capacidade em reter nutrientes, o uso de macrófitas aquáticas é uma alternativa para o tratamento de efluentes, evitando processos de eutrofização, pois possuem comprovada eficiência na remoção de nitrogênio, fósforo e material particulado em suspensão. Sistemas de biofiltro utilizando macrófitas mostraram eficiência no tratamento de vários tipos de efluentes. Dias et al (2016) utilizaram três espécies de macrófitas no tratamento de efluentes domésticos. *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes* no tratamento de efluentes de carcinicultura (Henry-Silva, Camargo, 2008), *Eichhornia crassipes* no efluente de piscicultura (Sipaúba-Tavares et al., 2002, Silva et al., 2014 Rubim et al., 2015) e no tratamento de efluentes de matadouro e frigorífico (Mees et al., 2009).

As populações de macrófitas aquáticas nos ambientes dos rios Purus e Negro

Foram encontradas 15 famílias e 24 espécies de macrófitas aquáticas em ambos os sistemas estudados. As famílias com mais representantes foram Poaceae com 6 espécies, seguida por Cyperaceae, Euphorbiaceae, Lemnaceae e Lentibulariaceae com 2 espécies cada. As outras 10 famílias tinham apenas uma espécie cada (Tab 2). Junk, Piedade (1993) identificaram

388 espécies de plantas herbáceas, sendo 64 famílias e 182 gêneros. Destas, 330 espécies (85%) foram classificadas como plantas terrestres, 34 (9%) plantas aquáticas e as 22 restantes (6%) como espécies de hábitos intermediários. Nas áreas inundáveis pelos rios de água preta, denominadas igapó, a baixa fertilidade dos solos reflete na pobreza nutricional das águas. Quando comparada com a várzea da Amazônia Central a riqueza e diversidade de herbáceas em ambiente de igapó é bastante baixa, com 25 famílias botânicas e 63 gêneros (Lopes et al., 2014).

Nesse estudo, as plantas foram identificadas seguindo Lorenzi (2000) e Pott, Pott (2002) e consulta a especialistas. Foi utilizada uma classificação de macrófitas aquáticas, com diferentes tipos ecológicos incluindo espécies emergentes, flutuantes e submersas, que abrangem vários grupos taxonômicos com diferentes estruturas fotossintéticas e enraizadas no sedimento ou na coluna de água. Segundo Bini et al (2001), o uso desse critério contorna problemas causados por formas dúbias de distinguir espécies aquáticas e não aquáticas. Essa abordagem metodológica para macrófitas aquáticas considerou aspectos já utilizados em outros estudos (Bini et al., 2001, Thomaz, Bini, 2003, Rolon, Maltchik, 2006).

A abundância para cada espécie foi registrada em cada ponto amostral em uma escala semiquantitativa (0-5, seguindo a escala de Domin-Krajina) usando um quadrado flutuante de 1 m^2 (100 x 100 cm). Um tempo de 30 a 60 minutos foi gasto para percorrer as margens de cada lago ou braço do rio para registro e coleta de macrófitas que não puderam ser identificadas diretamente. O esforço de amostragem foi proporcional ao tamanho do lago ou braço do rio, a fim de registrar todas as espécies. Foram determinadas a riqueza, equitabilidade (Pielou) e diversidade (Shannon-Weaver).

Tab. 2. Frequência (%), abundância e tipo ecológico (FiE, emergente fixa; FiF, flutuante fixa; FiL, fixa com folhas flutuantes; FrF, livre flutuante; FS, livre submersa) para macrófitas aquáticas que colonizam ambientes de águas brancas (rio Purus) e águas pretas (rio Negro) na Amazônia.

Familia	Espécie	Frequência		Abundância		Tipo ecológico
		branca	preta	branca	preta	
Apiaceae	*Hydrocotyle vulgaris*	10	-	0,2 ± 0,1	-	FiF
Araceae	*Pistia stratiotes*	60	-	0,7 ± 0,2	-	FrF
Ceratophyllaceae	*Ceratophylum submersum*	-	17	-	0,1 ± 0,1	FS
Cyperaceae	*Scirpus cubensis*	10	-	0,1 ± 0,0	-	FiE
	Scirpus lacustres	10	-	0,1 ± 0,0	-	FiE
Euphorbiaceae	*Caperonia casteinifolia*	10	-	0,1 ± 0,1	-	FiE
	Phylantus fluitans	30	-	0,2 ± 0,1	-	FrF
Fabaceae	*Neptunia oleracea*	10	-	0,1 ± 0,1	-	FiF
Hydrocharitaceae	*Limnobium laevigatum*	20	-	0,1 ± 0,1	-	FrF
Lemnaceae	*Lemna minor*	30	-	0,1 ± 0,0	-	FrF
	Wolfiela oblonga	10	-	0,1 ± 0,0	-	FrF
Lentibulariaceae	*Utricularia foliosa*	-	17	-	0,2 ± 0,2	FS
	Utricularia breviscapa	-	17	-	0,2 ± 0,2	FS
Nymphaeaceae	*Nymphaea amazonum*	-	17	-	0,3 ± 0,2	FiL
Onagraceae	*Ludwigia natans*	30	-	0,4 ± 0,2	-	FrF
Poaceae	*Hymenachne amplexicaule*	10	-	0,2 ± 0,1	-	FiE
	Paspalum repens	50	50	0,9 ± 0,4	0,7 ± 0,3	FiE
	Oryza glumaepatula	20	100	0,2 ± 0,2	2,8 ± 0,7	FiE
	Oryza grandiglumis	10	-	0,1 ± 0,0	-	FiE
	Leersia hexandra	10	17	0,2 ± 0,2	0,2 ± 0,2	FiE
	Echinochloa polystachya	30	-	0,2 ± 0,1	-	FiE
Ricciaceae	*Ricciocarpus natans*	20	-	0,1 ± 0,0	-	FrF
Salviniaceae	*Salvinia auriculata*	90	67	1,0 ± 0,2	0,8 ± 0,3	FrF
Pontederiaceae	*Eichhornia crassipes*	40	-	0,5 ± 0,2	-	FrF

A análise da composição das macrófitas aquáticas foi baseada na presença e ausência das espécies e todas as amostras foram consideradas na análise. Os valores das variáveis abióticas (nitrito, nitrato, amônia, nitrogênio, ortofosfato, fósforo total, transparência com turbidez) e outras variáveis

significativas (distância do ponto de amostragem ao canal principal e à área povoada mais próxima) foram usadas na análise final.

Os tipos ecológicos mais frequentes corresponderam a fixas emergentes e livres flutuantes (9 espécies cada) que foram amostradas em ambos os tipos de água. As espécies *Hydrocotile vulgaris* e *Neptunia oleraceae* foram as únicas espécies fixas flutuantes e somente *Nymphaea amazonum* registrada como fixa de folhas flutuantes. Nenhuma espécie submersa fixa foi registrada (Tab 2). As espécies *Utricularia foliosa, Ceratophylum submersum* e *Nymphaea amazonum* foram observadas colonizando um único ambiente de águas pretas, lago Ubin.

Ambientes de água branca e preta mostraram padrões de zonação distintos. Na água branca, espécies emergentes fixas, como *Oryza grandiglumis* e *Echinochloa polystachya*, costumam se fixar em áreas mais rasas, situadas nas bordas da floresta tropical (Fig 6). *Paspalum repens* e *Ipomoea aquática* colonizam águas brancas mais profundas. Espécies flutuantes livres apareceram associadas com espécies emergentes fixas e em áreas abertas. As espécies mais frequentes foram *Salvinia auriculata* (colonizando 90% dos lagos), *Pistia stratiotes* (60%) e *Paspalum repens* (50%), enquanto que as mais abundantes foram *Salvinia auriculata, Paspalum repens, Pistia stratiotes e Eichhornia crassipes.*

Em contraste, as macrófitas não mostraram um padrão claro de zonação em ambientes de águas pretas, com pequenas manchas isoladas e compostas por poucas espécies (Fig. 7). A única macrófita que formava grandes populações era *Oryza glumaepatula*, uma espécie de arroz selvagem, às vezes acompanhada pela espécie flutuante livre *Salvinia auriculata.* As espécies mais frequentes foram *Oryza glumaepatula* (100%), *Salvinia auriculata* (67%) e *Paspalum repens* (50%) e a mais abundante nesses ambientes foi *Oryza glumaepatula.*

Fig. 6. Espécies fixas emergentes, seguida de espécies flutuantes, formando uma zonação, na borda da floresta nos ambientes de água branca (foto dos autores).

Fig. 7. Manchas isoladas de *Salvinia auriculata* sem padrão de zonação, nos ambientes de água preta (foto dos autores).

Apenas 4 espécies foram registradas em ambos os tipos de água, *Salvinia auriculata, Paspalum repens, Oryza glumaepatula* e *Leersia hexandra* e 5 espécies colonizaram apenas um dos ambientes de águas negras (lago Ubin).

Em cada local de amostragem, foram registrados a temperatura da água (YSI, 550A), pH (YSI, F-1100), oxigênio dissolvido (YSI, 550A), condutividade elétrica (YSI, F-1000) e transparência (Secchi). A profundidade da água foi obtida (corda métrica com peso na extremidade) no local das formações de macrófitas. As distâncias de locais amostrados foram medidas por meio do cálculo da distância euclidiana entre coordenadas obtidas in loco, nos pontos correspondentes a centróides de lagos e foz de canais de conexão ao rio. A localização das coordenadas foi validada por meio da utilização de imagens de satélite na plataforma google earth engine, com precisão associada relativa ao uso de GNSS a partir de código C/A, em torno de 10m por ponto, considerando uma estimativa conservadora de erros. Amostras para análise de turbidez (em Unidades Nefelométricas de Turbidez, NTU), nitrito, nitrato, amônia, nitrogênio total, ortofosfato e concentração total de fósforo (em mg l^{-1}) foram analisadas em laboratório segundo APHA (1995).

A temperatura da água, turbidez e a concentração de ortofosfato (Tab. 3 e 4) não apresentaram diferenças significativas entre águas brancas e negras (teste T, $p > 0,05$). As águas pretas foram mais ácidas, mais oxigenadas, menos transparentes e com maiores profundidades na borda das formações de macrófitas e apresentaram menor condutividade elétrica do que as águas brancas (teste T, $p < 0,05$). As concentrações médias de nitrito, nitrato, amônia e nitrogênio total foram maiores nas águas brancas do que nas pretas (teste T, $p < 0,05$). Em geral, as concentrações de nutrientes foram baixas para os dois tipos de águas (Tab. 3 e 4).

A distância dos corpos de água amostrados até o canal principal do rio variou entre 0,3 e 11,0 km para lagos de águas brancas e entre 0,5 e 11,9 km para lagos de águas pretas ou braços fluviais. Os 10 lagos de águas brancas amostrados situavam-se entre 1,9 e 173,0 km de distância da área povoada mais próxima, enquanto os 6 ambientes amostrados de águas pretas estavam entre 0,0 e 43,0 km de distância (Tab. 3 e 4).

Tab. 3. Temperatura da água (ºC), pH, oxigênio dissolvido (mg l^{-1}), condutividade elétrica (µS cm^{-1}), transparência (m), turbidez (NTU), profundidade (m) e concentrações de ortofosfato (P-PO_4), fósforo total (PT), nitrito (Ni), nitrato (Na), amônia (Am) nitrogênio total (NT) (mg l^{-1}), distância ao canal principal do rio (DC), distância ao povoado (DP) mais próximo, riqueza de espécies (S), diversidade ecológica (H') e equitabilidade (J') para 10 lagos de águas brancas.

	Lagos	T	pH	O_2	Cond	Sechi	Tur	Prof	P-PO_4	PT	Ni	Na	Am	NT	DC	DP	S	H'	J'
Rio Purus (água branca) Purus	Beruri	29,17 ±0,07	6,20 ±0,05	3,62 ±0,16	17,87 ±0,02	80,00 ±2,58	3,28 ±0,05	6,00 ±0,12	0,002 ±0,001	0,083± 0,00	0,00 ±0,00	0,42 ±0,01	0,02 ±0,00	0,48 ±0,01	10,9	15,3	4	1,38	0,75
	Castanho	28,68 ±0,23	6,25 ±0,03	3,12 ±0,16	19,70 ±0,47	108,17 ±1,01	5,48 ±0,20	9,53 ±0,22	0,006 ±0,001	0,084 ±0,002	0,00 ±0,00	0,42 ±0,01	0,09 ±0,00	0,46 ±0,02	7,5	8,0	4	1,38	0,75
	Estopa	29,27 ±0,01	6,13 ±0,05	1,22 ±0,06	25,48 ±0,02	49,67 ±0,76	14,17 ±0,54	9,43 ±0,15	0,087 ±0,004	0,133 ±0,003	0,03 ±0,00	0,86 ±0,02	0,08 ±0,00	0,54 ±0,01	5,1	173,0	3	1,09	0,67
	Arumã	28,52 ±0,05	6,33 ±0,08	3,43 ±0,10	20,41 ±0,07	85,83 ±1,72	5,27 ±0,28	9,17 ±0,17	0,076 ±0,002	0,112 ±0,002	0,00 ±0,00	0,68 ±0,06	0,11 ±0,02	0,58 ±0,03	4,4	5,1	8	2,08	0,87
	Fartura	28,38 ±0,07	5,52 ±0,03	1,64 ±0,10	16,67 ±0,22	107,17 ±2,34	6,95 ±0,13	8,48 ±0,10	0,010 ±0,001	0,019 ±0,001	0,00 ±0,00	0,34 ±0,01	0,24 ±0,00	0,43 ±0,02	1,4	1,9	4	1,38	0,75
	São João	28,44 ±0,07	5,71 ±0,05	0,77 ±0,02	16,35 ±0,15	71,00 ±0,50	3,83 ±0,09	3,58 ±0,05	0,008 ±0,001	0,019 ±0,001	0,00 ±0,00	0,44 ±0,01	0,18 ±0,00	0,61 ±0,01	0,3	7,3	12	2,48	0,92
	Comprido	27,52 ±0,05	6,39 ±0,06	2,48 ±0,09	21,50 ±0,56	29,50 ±0,61	24,67 ±0,55	6,80 ±0,13	0,022 ±0,001	0,022 ±0,001	0,01 ±0,00	0,67 ±0,00	0,09 ±0,00	0,58 ±0,03	10,6	15,2	4	1,38	0,75
	Piura	27,24 ±0,04	6,33 ±0,07	3,17 ±0,02	22,34 ±0,11	51,33 ±0,61	17,67 ±0,91	9,00 ±0,15	0,021 ±0,001	0,021 ±0,001	0,00 ±0,00	0,65 ±0,01	0,09 ±0,02	0,51 ±0,01	7,1	22,0	8	2,08	0,87
	Arari	27,84 ±0,07	6,26 ±0,02	2,77 ±0,02	27,21 ±0,07	37,33 ±0,61	26,00 ±0,68	6,57 ±0,08	0,024 ±0,001	0,024 ±0,001	0,01 ±0,00	0,72 ±0,00	0,02 ±0,00	0,52 ±0,02	4,7	22,0	3	1,09	0,67
	Massiari	27,78 ±0,02	6,93 ±0,03	0,76 ±0,02	46,82 ±0,33	29,67 ±0,49	25,33 ±0,61	5,17 ±0,07	0,020 ±0,001	0,020 ±0,001	0,01 ±0,00	0,40 ±0,00	0,03 ±0,00	0,55 ±0,03	11,0	27,5	2	0,70	0,50

Tab. 4. Temperatura da água (ºC), pH, oxigênio dissolvido (mg l^{-1}), condutividade elétrica (µS cm^{-1}), transparência (m), turbidez (NTU), profundidade (m) e concentrações de ortofosfato ($P\text{-}PO_4$), fósforo total (PT), nitrito (Ni), nitrato (Na), amônia (Am) nitrogênio total (NT) (mg l^{-1}), distância ao canal principal do rio (DC), distância ao povoado (DP) mais próximo, riqueza de espécies (S), diversidade ecológica (H') e equitabilidade (J') para 6 ambientes de águas pretas.

	Lagos	T	pH	O_2	Cond	Sechi	Tur	Prof	$P\text{-}PO_4$	PT	Ni	Na	Am	NT	DC	DP	S	H'	J'
Rio Negro (água preta)	Airão	28,38 ±0,15	4,43 ±0,06	2,17 ±0,03	11,50 ±0,22	1,15 ±0,02	2,60 ±0,00	2,30 ±0,05	0,011 ±0,001	0,012 ±0,001	0,02 ±0,00	0,01 ±0,00	0,01 ±0,00	0,37 0,01	0,7	0,0	4	1,38	0,75
	Braço Rio Negro	28,72 ±0,04	4,08 ±0,05	4,55 ±0,02	9,75 ±0,17	1,35 ±0,07	2,40 ±0,00	6,10 ±0,04	0,008 ±0,001	0,010 ±0,000	0,00 ±0,00	0,02 ±0,00	0,01 ±0,00	0,33 0,01	0,6	6,0	1	0,0	0,0
	Extensão Rio Negro	29,13 ±0,08	4,30 ±0,04	4,40 ±0,06	10,67 ±0,42	1,38 ±0,02	2,40 ±0,00	6,62 ±0,05	0,008 ±0,000	0,010 ±0,000	0,00 ±0,00	0,02 ±0,00	0,01 ±0,00	0,38 0,02	0,9	21,9	1	0,0	0,0
	Ariau	28,63 ±0,03	4,62 ±0,03	4,20 ±0,02	10,50 ±0,22	1,22 ±0,05	3,30 ±0,17	5,50 ±0,09	0,009 ±0,001	0,012 ±0,001	0,01 ±0,00	0,03 ±0,00	0,02 ±0,00	0,36 0,01	2,4	43,3	2	0,70	0,50
	Pepeta	29,75 ±0,10	5,18 ±0,10	3,37 ±0,11	8,70 ±0,27	1,20 ±0,02	2,92 ±0,06	6,10 ±0,03	0,011 ±0,001	0,013 ±0,001	0,01 ±0,00	0,02 ±0,00	0,01 ±0,00	0,36 0,00	11,9	0,0	3	1,09	0,67
	Ubin	28,92 ±0,10	5,10 ±0,04	3,85 ±0,03	11,57 ±0,16	1,15 ±0,02	1,33 ±0,04	3,97 ±0,06	0,010 ±0,000	0,010 ±0,001	0,01 ±0,00	0,01 ±0,00	0,01 ±0,00	0,41 0,00	0,5	3,4	7	1,95	0,85

A riqueza (S) de macrófitas por ambiente, variou desde 1 (uma) a 12 (doze) espécies. *Oryza glumaepatula* é a única espécie que ocorre nos dois braços do rio de águas pretas. Em geral, S aumenta em águas menos oxigenadas com mais nitrogênio, mais profundas e menos ácidas. Nos ambientes de águas pretas, um número maior de espécies de macrófitas foram registradas também em águas menos oxigenadas, com maior pH, menores condutividades e maior concentração de nitrogênio. Os lagos de águas brancas que apresentaram mais espécies foram os que apresentaram menor condutividade, menor pH, menores concentrações de fósforo, menor oxigênio dissolvido, menor turbidez e maior concentração de nitrogênio (Tab. 3 e 4).

A equitabilidade (J) tendeu a ser mais baixa em águas pretas do que em ambientes de águas brancas (Tab. 3 e 4). Valores máximos de H (> 2,00) foram registrados para 3 lagos de águas brancas. Os menores valores (entre 0,00 e 1,09) foram observados em 2 ambientes de águas pretas. Em geral, H 'aumentou em águas menos oxigenadas com mais nitrogênio, pH mais baixo, mais profundo e mais turvo. Em ambientes de águas pretas, o H 'aumentou em águas menos oxigenadas com pH mais alto, maior concentração de nitrogênio e menores profundidades. H 'aumentou em águas brancas com pH mais baixo, condutividades mais baixas, menores concentrações de fósforo, menos oxigênio dissolvido e mais nitrogênio.

Os resultados nos locais de estudo, representam uma estimativa das comunidades de macrófitas aquáticas na planície de inundação ao longo do trecho do rio Purus e de locais do rio Negro. Vários fatores podem contribuir para essa afirmação. Um deles está relacionado ao número de lagos de água branca (10 no total) amostrados ao longo de mais de 700 km percorridos, perfazendo os quatro municípios da calha do rio Purus. Da mesma forma, os ambientes de água preta amostrados (6 no total), estão distribuídos em três municípios de grandes extensões.

A dominância das espécies enraizadas emergentes em alguns ambientes mostra uma grande adaptação que essas espécies adquiriram para suportar a flutuação no nível do rio com uma variação média de 10 metros anuais. Elas têm seu crescimento sincronizado com a subida das águas, chegando a crescer 7 cm por dia e podem atingir em torno de 8 metros de

comprimento (Rubim, 1995). Se estabelecem nas bordas da floresta, nos locais mais elevados, onde o nível da água atinge esses locais mais tardiamente. As espécies flutuantes podem ocorrer desde a borda da floresta até a área mais aberta dos lagos e é bastante comum essas populações se deslocarem devido o movimento das águas. O ciclo de vida das macrófitas é fortemente regulado pelo nível das águas dos rios, com germinação e/ou rebrota no período de seca e taxas mais elevadas de crescimento na época de cheia, quando atingem maior biomassa e produtividade.

Para avaliar a associação dos dados bióticos e abióticos relacionados aos fatores espaciais, foi realizada uma Análise de Correlação Canônica (CCA). Uma seleção do tipo *stepwise* com critério de seleção de Akaike (AIC), foi utilizada para as variáveis limnológicas que mais explicaram a variação da matriz resposta. Para testar a diferença entre os ambientes dos dois sistemas, foi empregada uma análise permutacional perMANOVA (Anderson, Walsh, 2013) com dados de abundância numérica das espécies de macrófitas aquáticas. Posteriormente foi realizada uma análise de escalonamento multidimensional não-métrico (NMDS) com o objetivo de permitir a visualização dos padrões espaciais. Todas as análises foram realizadas na plataforma R.

A análise de correspondência canônica para os dois primeiros eixos somou 43.80% da variação da distribuição das espécies de macrófitas aquáticas, sendo que o primeiro eixo teve um poder de explicação de 24.69% e o segundo eixo de 19.11% (Fig. 8). O primeiro eixo de modo geral apresentou um padrão de separação espacial, discriminando os ambientes de água branca e preta. As espécies *Leersia hexandra*, *Oryza grandiglumis*, *Utricularia foliosa*, *Utricularia breviscapa*, *Nymphaea amazonum* e *Ceratophylum submersum* ficaram associadas com as variáveis oxigênio dissolvido e temperatura no lado positivo do espaço euclidiano, enquanto que no lado negativo as espécies *Oryza glumaepatula*, *Limnobium laevigatum, Phylantus fluitans* e *Ricciocarpus natans* associaram-se as variáveis nitrogênio total, transparência e pH.

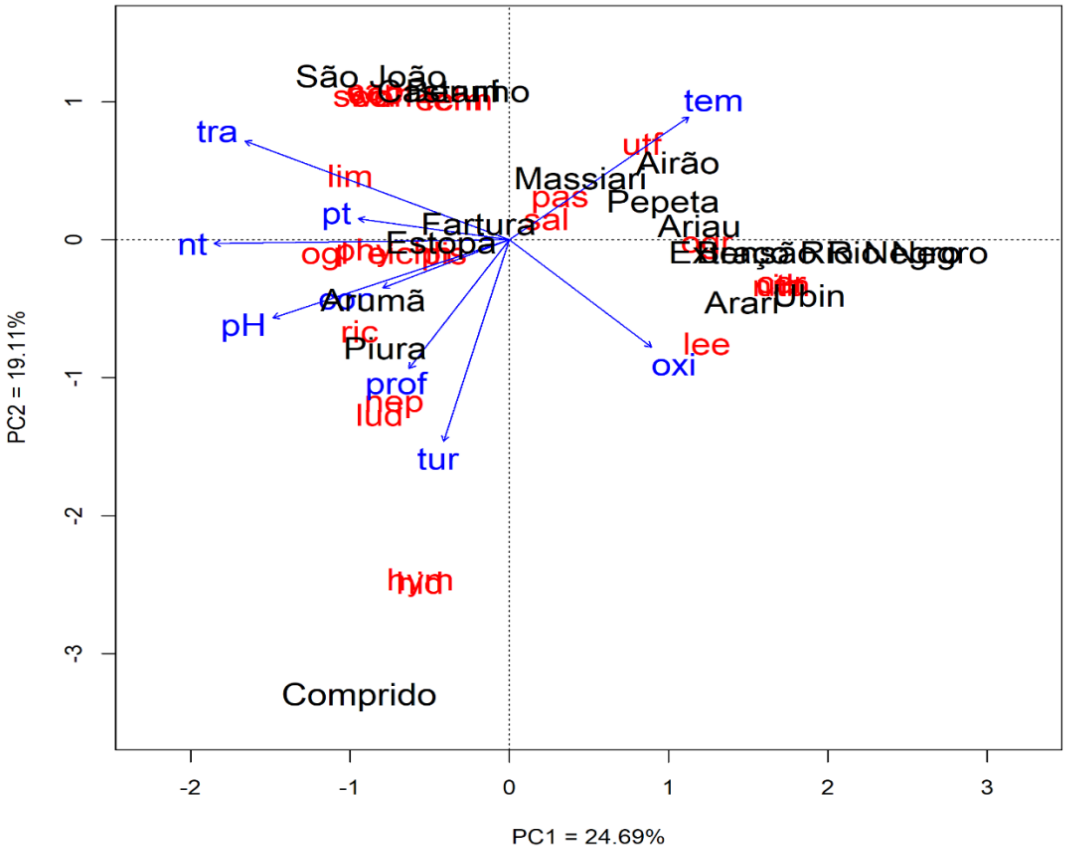


Fig. 8. Triplot com ordenação da Análise de Correspondência Canônica (CCA), com poder de explicação de 43,80% com dados bióticos (vermelho) e abióticos (azul) em referência aos ambientes (preto) de água branca e preta. Espécies: *Hyd=Hydrocotyle vulgaris, Pis=Pistia stratiotes, Sal=Salvinia auriculata, Lee=Leersia hexandra, Eic=Eichhornia crassipes, Ech=Echinochloa polystachya, Ogl=Oryza glumaepatula, Ogr=Oryza grandiglumis, Lem=Lemna minor, Cap=Caperonia palustre, Hym=Hymenachne amplexicaule, Nym=Nymphaea amazonum, Scc=Scirpus cubensis, Scl=Scirpus lacustris, Wol=Wolfiela oblonga, Lim=Limnobium laevigatum, Cer=Ceratophylum submersum, utf=Utricularia foliosa, Utb=Utricularia breviscapa, Ric=Ricciocarpus natans, Phy=Phylantus fluitans, Lud=Ludwigia natans, Nep=Neptunia oleracea, Hyd=Hydrocotile, Pas=Paspalum repens.* Variáveis ambientais: ox - oxigênio dissolvido; pH; turb - turbidez, cond – condutividade; prof – profundidade, pt - fósforo total; nt - nitrogênio total, tra – transparência.

O segundo eixo discriminou do lado positivo as espécies *Caperonia palustre, Echinochloa polystachya, Lemna minor, Scirpus cubensis* e *Wolfiela oblonga* associadas com a temperatura e no lado negativo as espécies *Hydrocotyle vulgaris, Hymenachne amplexicaule, Neptunia oleracea* e *Ludwigia natans* com turbidez (Fig. 8). A análise de correspondência mostra uma forte correlação entres as variáveis limnológicas com as macrófitas aquáticas (F =

0.001, p < 0.05). Dentre as variáveis limnológicas apenas fósforo total (pt) e profundidade (prof) não foram significativas (p=0.75 e p=0.06 respectivamente).

A perMANOVA, apresentou diferenças significativas entre os ambientes considerando as abundâncias numéricas das macrófitas aquáticas (pseudo-F = 7.006, df = 1,14, p < 0.05). Por meio da NMDS (Fig 9) foi possível verificar no primeiro eixo a separação dos ambientes de água branca (vermelho) dos ambientes de água preta (preto), com exceção para os ambientes Arari e Massiari, enquanto que no segundo eixo não houve um padrão claro entre os ambientes.

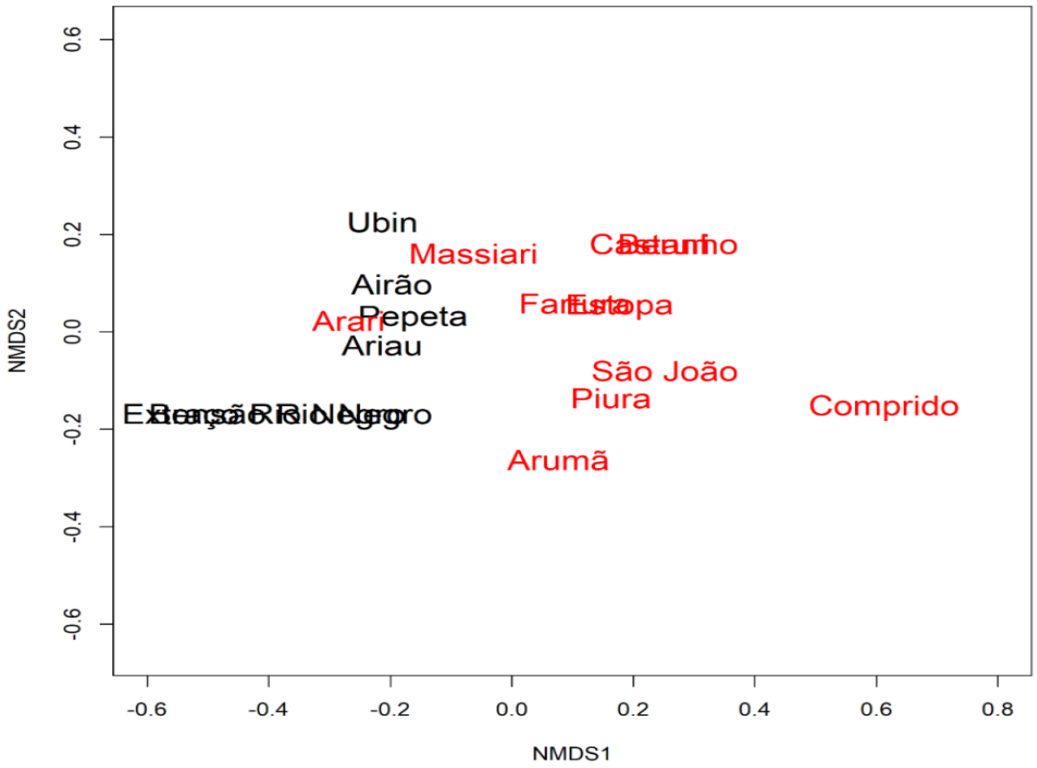


Fig. 9. Biplot com ordenação do Escalonamento Multidimensional Não-Métrico (NMDS) dos tipos de ambientes.

A distribuição de macrófitas aquáticas em áreas inundáveis é heterogênea, com espécies de ampla ocorrência, como *Oryza glumaepatula* e *Paspalum repens,* enquanto outras se restringem a determinados tipos de habitats, como *Nymphaea amazonum*, que se estabelece nos lagos mais protegidos dos movimentos das águas. Os diferentes tipos de habitats é o que ocasiona a diversidade de espécies associadas a fatores como a fertilidade do

sedimento nas águas brancas. Já nas áreas alagadas do Rio Negro, devido a pobreza de nutrientes, as plantas herbáceas são escassas (Junk, Piedade, 1993).

O forte domínio de *Oryza glumaepatula* na água preta, se deve à sua tolerância a ambientes com poucos nutrientes e pH ácido (Rubim, 1995). Também pequenas populações de *Salvinia auriculata* podem ser encontradas nas mesmas condições, já que podem crescer e dobrar sua biomassa em águas pobres em nutrientes (Rubim, Camargo, 2001).

Diversos fatores podem influenciar os parâmetros de abundância, riqueza e diversidade. Bini et. al (2001), constatou que a conectividade do sistema fluvial foi responsável pela tendência de alterar a diversidade de macrófitas da várzea do alto rio Paraná. Neste estudo, não encontramos relação positiva com essa variável, fato também observado por Van Geest et al. (2003).

Assim, as espécies com alta frequência entre os lagos de águas brancas, mostrando uma uniformidade entre estes, foram *Salvinia auriculata, Paspalum repens* e *Pistia stratiotes.* Nas águas pretas, a alta uniformidade está relacionada com a presença de *Salvinia auriculata* e especificamente com *Oryza glumaepatula.*

CONCLUSÃO

Os rios de águas brancas e pretas são regulados pelo pulso de inundação e têm influência direta na distribuição e composição de espécies de macrófitas aquáticas. Os lagos de águas brancas, mais ricos em nutrientes, podem explicar a maior diversidade encontrada, com espécies fixas emergentes e livres flutuantes predominando esses ambientes. As espécies formam um padrão de zonação, de acordo com a topografia do local. Nas partes mais elevadas e na borda da floresta, a maior presença é de espécies fixas emergentes como as gramíneas, seguidas de livres flutuantes e fixas flutuantes nas áreas mais centrais dos lagos. As gramíneas formam grandes extensões, às vezes de difícil penetração. Nas águas pretas, a ocorrência de espécies é bastante diferenciada, com formação de estandes monoespecíficos, especialmente de gramíneas e não há um padrão de zonação. Nos locais mais

protegidos aparecem pequenas manchas com poucas espécies, devido as águas ácidas e pobres em nutrientes. Esses aspectos podem explicar a baixa diversidade e uma alta especialização das espécies *Oryza glumaepatula* e *Salvinia auriculata,* de ocorrência mais frequentes, a tolerarem ambientes com essas características.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agostinho, A.A., Thomaz, S.M., Baltar, S.L.S. M.A., Gomes, L. C., 2002. Influence of aquatic macrophytes on fish assemblages structure of the Upper Paraná River floodplain (Brazil). In Proceedings of the 11th EWRS International Symposium on Aquatic Weeds, Moliets et Maâ, France. pp 69-72.

Anderson, M.J., Walsh, D.C.I., 2013. Permanova, Anosim, and the Mantel test in the face of heterogeneous dispersion: what null hypothesis are you testing? Ecol Monogr. 83(4): 557-574.

APHA, AWWA, WEF., 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington. 19th ed.

Ayres, J.M.,1993. As matas de várzea do Mamirauá. Estudos do Mamirauá: 1. Brasil: CNPq. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnologico. Rio de Janeiro, CNPq/ PTU, SCM, 1993, 120 p.

Beyruth, Z., 1992. Macrófitas aquáticas de um lago marginal ao rio Embu-mirim, São Paulo, Brasil. Rev. Saúde Pública, versão On-line. São Paulo, vol.26 no.4.

Bini, L.M., Thomaz, S.M., Murphy, K.J., Camargo, A.F.M., 1999. Aquatic macrophyte distribution in relation to water and sediment conditions in the Itaipu Reservoir, Brazil. Hidrobiologia, 415, 147-154.

Bini, L.M., Thomaz, S.M., Souza, D.C., 2001. Species richness and beta-diversity of aquatic macrophytes in the Upper Paraná River floodplain. Archiv für Hydrobiologie, vol. 151, no. 3, p. 511-525.

Bornette, G., Amoros, C., Lamouroux, N., 1998. Aquatic plant diversity in riverine wetlands: the role of connectivity. Freshwater Biology, *39*(2), 267-283.

Deegan, B.M., White, S.D., Ganf, G.G., 2007. The influence of water level fluctuations on the growth of four emergent macrophyte species. Aquatic Botany, 86 (4), 309-315.

Dias, F.S., Nascimento, J.P.A., Meneses, J.M., 2016. Aplicação de macrófitas aquáticas para tratamento de efluente doméstico. Revista Ambiental V.2, n. 1, p. 106 -115.

Duarte, C.M., Kalff, J., 1986. Littoral slope as a predictor of the maximum biomass of submerged macrophyte communities. Limnology and Oceanography, 31(5), 1072-1080.

Fernández-Aláez, C., Fernández-Aláez, M., Bécares, E.,1999. Influence of water level fluctuation on the structure and composition of the macrophyte vegetation in two small temporary lakes in the northwest of Spain. In Biology, Ecology and Management of Aquatic Plants (pp. 155-162). Springer, Dordrecht.

Fittkau, E.J., Irmler, U., Junk, W.J, Reiss, F., Schmidt, G.W., 1975. Productivity, biomass and populations dy namics in Amazonian Water Bodies. In: Golley, F. B; Medina, E., eds. Tropical Ecological Systems trends in terrestrial and aquatic research. Berlin, Springer-Verlar, NY, 289-312p

Henry-Silva, G.G., Camargo, A.F.M., 2008. Tratamento de efluentes de carcinicultura por macrófitas aquáticas flutuantes. Revista Brasileira de Zootecnia, v. 37, n. 2. 181-188pp.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística www.ibge.gov.br. Acesso em 21 de maio de 2020.

Junk, W.J., Bayley, P.B., Sparks, R.E., 1989. The flood pulse concept in river-floodplain systems. Canadian special publication of fisheries and aquatic sciences, 106(1), 110-127.

Junk, W.J., Piedade, M.T.F., 1993a. Herbaceous plants of the Amazon floodplain near Manaus: Species diversity and adaptations to the flood pulse. *Amazoniana*, vol. 12, no. 3/4, p. 467-484.

Junk, W.J., Piedade, M.T.F., 1997. Plant life in the floodplain with special reference to herbaceous plants. In: The central Amazon floodplain. Springer, Berlin, Heidelberg. P 147-185.

Lopes, A., Paula, J.D., Mardegan, S.F., Hamada, N., Piedade, M.T.F., 2011. Influência do habitat na estrutura da comunidade de macroinvertebrados aquáticos associados às raízes de *Eichhornia crassipes* na região do Lago Catalão, Amazonas, Brasil. Acta Amaz., 41(4): 493-502.

Lopes, A., Wittmann, F., Schöngart, J. & Piedade, M.T.F., 2014. Herbáceas aquáticas em seis igapós na Amazônia Central: Composição e diversidade de gêneros. Geográfica Acadêmica, 8(1): 5-17.

Lorenzi, H., 2000. Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas e tóxicas. 3.ed. Nova Odessa: Plantarum, 349 p.

Lowe-McConnell, R.H., 1999. Estudos ecológicos de comunidades de peixes tropicais. In *Estudos ecológicos de comunidades de peixes tropicais*. Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP. 535p

Mees, J.B.R., Gomes, S.D., Vilas Boas, M.A., Fazolo, A., Sampaio, S.C., 2009. Removal of organic matter and nutrients from slaughterhouse wastewater by using *Echhornia crassipes* and evaluation of the generated biomass composting. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.29, n.3, p.466-473.

Murphy, K.J., Rorslett, B., Springuel, I., 1990. Strategy analysis of submerged lake macrophyte communities: an international example. Aquatic Botany, 36(4), 303-323.

Noernberg M.A., Novo, E.M.L.M., Krug, T., 1999. Aplicação de sistemas radar no monitoramento de infestações de plantas aquáticas em reservatórios: vantagens e limitações. Boletim de Ciências Geodésicas, v. 5, p.41-54.

Piedade, M.T.F., Junk, W.J., Long, S.P., 1991. The productivity of the C4 grass *Echinochloa polystachya* on the Amazon floodplain. Ecology, 72(4), 1456-1463.

Piedade, M.T.F., Junk, W.J., Long, S.P., 1997. Nutrient dynamics of the highly productive C4 macrophyte *Echinochloa polystachya* on the Amazon floodplain. *Functional Ecology*, *11*(1), 60-65.

Pompêo, L.M., 2017. Monitoramento e manejo de macrófitas aquáticas em reservatórios tropicais brasileiros. Instituto de Biociências da USP, São Paulo. 138 p.

Pott, V.J., Pott, A., 2000. Plantas aquáticas do Pantanal. Brasília: Embrapa, 404 pp.

Prance, G.T., 1980. A note on the pollination of Nymphaea amazonum Mart. & Zucc.(Nymphaeaceae). *Brittonia*, *32*(4), 505-507.

Queiroz, M.,A.M., Horbe, A.M.C, Seyler, P., Moura, C.A.V., 2009. Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães – Amazonas – Brasil. Acta Amaz. vol. 39(4): 943 – 952

Rolon A.S., Maltchik L., 2006. Environmental factors as predictors of aquatic macrophyte richness and composition in wetlands of southern Brazil. Hydrobiologia 556:221–231.

Rorslett, B., 1991. Principal determinants of aquatic macrophyte richness in northern European lakes. Aquatic Botany, 39(1-2), 173-193.

Rubim, M.A.L., 1993. A case study on life-story of wild rice - from germination to emergence of inflorescence. Investigation of plant genetic resources in the Amazon basin with the emphasis on the genus Oryza. Report of 1992/93 Amazon Project, ed. Morishima & Martins. Journal of National Inst. of Genetics - Japan, p. 31-33,

Rubim, M.A.L., 1995. Ciclo de vida, biomassa e composição química de duas espécies de arroz silvestre da Amazônia Central. PPGBADPI - INPA, dissertação de mestrado, 126p.

Rubim, M.A.L., Camargo, A.F.M., 2001. Taxa de crescimento específico da macrófita aquática Salvinia molesta em um braço do rio Preto, Itanhaém, São Paulo. Acta Limnologica Brasiliensis, Rio Claro, v. 13, n. 1, p. 61-73,

Rubim, M.A.L., Sampaio, P.M.I. & Parolin, P., 2015. Biofilter efficiency of Eichhornia crassipes in wastewater treatment of fish farming in Amazonia. *Phyton - International Journal of Experimental Botany* 84: 244-251.

Salati, E., 1983. Amazônia: desenvolvimento, integração e ecologia. In Amazonia: desenvolvimento, integração e ecologia. Brasiliense/CNPQ. 327 p.

Santos, A.M., Thomaz, S.M., 2005. Diversidade de espécies de macrófitas aquáticas em lagoas de uma planície de inundação tropical: o papel de conectividade e do nível da água. Cad. Biodivers. v. 5, n.1, Pag 17-24.

Silva, R.M., 2004. Variações físico-químicas espaciais e sazonais e sua relação com as macrófitas aquáticas em dois lagos da Reserva de Desenvolvimento Sustentável Amanã–RDSA, Amazônia Central (Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, 100pp).

Silva M.S.R., Miranda, S.A.F., Naves, D.R., Silva, S.L.R., Santana, G.P., 2013. Classificação dos rios da Amazônia: uma estratégia para preservação desses recursos. *Holos Environment v 13 n2., 163-174*

Silva, A.D.R., Santos, R.B., Bruno, A.M.S.S., Gentelini, A.L., Silva, A.H.G., Soares, E.C., 2014. Eficiência do aguapé sobre variáveis limnológicas em canais de abastecimento utilizados no cultivo de tambaqui**.** Acta Amaz. [online], vol.44, n.2, pp.255-262.

Sipaúba-Tavares, L.H., Favero, E.G.P., Braga, F.M. S., 2002. Utilization of macrophyte biofilter in effluent from aquaculture: I. floating plant. Brazilian Journal Biology, São Carlos, v. 62, n. 4a, p. 713-723.

Thomaz, S.M., Bini, L.M., 2003. Análise crítica dos estudos sobre macrófitas aquáticas desenvolvidos no Brasil. In: Thomaz, S. M.; Bini, L. M. (Ed.) Ecologia e manejo de macrófitas aquáticas. Maringá: EDUEM, p. 19-38.

Thomaz, S.M., Souza, D.C., Bini L.M., 2003. Species richness and beta diversity of aquatic macrophytes in a large subtropical reservoir (Itaipu Reservoir, Brazil): the limnology and morphometry. Hydrobiologia 505: 119–128.

Van Geest, G.J., Wolters, H., Roozen, F.C.J.M., Coops, H., Roijackers, R.M. M., Buijse, A.D., Scheffer, M., 2005. Water-level fluctuations affect macrophyte richness in floodplain lakes. Hydrobiologia, 539 (1), 239-248.

Van Geest, G.J., Roozen, F.C.J.M., Coops, H, Roijackers, R.M.M., Buijse A.D., Peeters, E.T.H.M., Scheffer, M., 2003. Vegetation abundance in lowland floodplain lakes determined by surface area, age and connectivity. Freshwater Biology 48: 440–454.

CAPÍTULO VII

O Modelo *Zebrafish* e sua Contribuição ao Meio Ambiente

*Monica Lopes-Ferreira, Maria Alice Pimentel Falcão, Geonildo Rodrigo Disner, Carla Lima

Unidade Imunorregulação, Laboratório de Toxinologia Aplicada, Instituto Butantan. São Paulo-SP, Brasil

*monica.lopesferreira@butantan.gov.br

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-07

RESUMO

A demanda crescente por água tem solidificado o seu reuso planejado, racional e eficiente a fim de evitar danos à saúde animal e de humanos. A água residual após o uso doméstico, comercial e industrial tem suas características naturais alteradas e necessita atender aos requisitos legais para que seja despejada como livre de poluentes e micropoluentes. A falta ou a ineficiência de tratamento das águas residuais pode acarretar queda da qualidade da água dos rios com comprometimento da fauna e flora. O *zebrafish* é uma ferramenta biológica de monitoramento de efeitos tóxicos integrada à química analítica, podendo gerar dossiês mais abrangentes e compreensivos das águas de bacias hidrográficas, represas, efluentes de águas residuais e de plantas de tratamentos de água, e principalmente de águas após desastres ambientais. Transparência no estágio embrio/larval, rápido desenvolvimento e alta taxa reprodutiva, ensaios em larga-escala e homologia genética com o ser humano fazem do *zebrafish* um excelente organismo-modelo. Este capítulo descreve as contribuições do *zebrafish* no monitoramento ambiental para grupos de poluentes, ratificando as contribuições do *zebrafish* para a ecotoxicologia.

Palavras chave: *Danio rerio*; Poluição; Ecotoxicologia; Ensaios Agudos; Desenvolvimento embrio-larval

INTRODUÇÃO

A ecotoxicologia se concentra na análise dos efeitos tóxicos sobre organismos vivos de substâncias químicas descartadas que alcançam o meio ambiente. Os estudos ecotoxicológicos englobam a compreensão da toxicidade de produtos químicos no ambiente terrestre e principalmente aquático, pois inevitavelmente as substâncias químicas presentes no solo são carreadas para os meios aquáticos pela chuva ou lixiviação e ainda os diversos resíduos domésticos e industriais são descartados diretamente nos corpos hídricos.

Em consequência à exposição aguda e principalmente de longo prazo a poluentes presentes na água, nos sedimentos e nos alimentos, espécies de peixes, incluindo as utilizadas na alimentação humana, vêm sendo afetadas apresentando significativas mudanças na atividade reprodutiva, no desenvolvimento embrionário e mudanças comportamentais. Esses efeitos tóxicos podem também ser vistos em humanos em decorrência do consumo de águas e de espécies aquáticas contaminadas (Swan et al., 2005; Jacobson et al., 2015).

As pesquisas ecotoxicológicas buscam entender os efeitos tóxicos em populações, comunidades e ecossistemas por meio da realização de testes padronizados que são capazes de predizer pela avaliação de risco a utilização de compostos tóxicos novos ou reavaliar a utilização dos que estão em uso de acordo com a legislação ambiental. A avaliação ecotoxicológica, além de incluir o monitoramento dos níveis das substâncias e seus metabólitos em diversos estratos da cadeia alimentar em rios e estuários poluídos, inclui testes que determinam a toxicidade em modelos biológicos vivos como bactérias, algas, crustáceos e peixes (BTS, 2020).

Os peixes com seu papel próprio na cadeia trófica possuem capacidade de acumular substâncias tóxicas e são sensíveis a baixas dosagens de substâncias mutagênicas, características que os distinguem como sentinelas das alterações do ambiente aquático (Hussain et al., 2018). Estas características associadas ao fato de serem constituintes importantes da dieta humana vêm fazendo dos peixes modelos biológicos relevantes em testes de ecotoxicidade para estudos ambientais e de regulamentação.

O *zebrafish*, peixe tropical teleósteo da família *Cyprinidae (Danio rerio*), é um modelo vertebrado proeminente para o estudo de doenças humanas. Além de contribuir para a determinação da biossegurança de produtos farmacêuticos tornou-se um organismo-modelo para o rastreamento toxicológico de poluentes fornecendo resultados em um curto período de tempo, com alta rastreabilidade por menor custo comparativo. Além disso, o uso de embriões de *zebrafish* atende aos princípios de redução, substituição e refinamento proposto para o uso racional de animais experimentais, conhecido como Princípio dos 3R's (*Replacement, Reduction and Refinement*), definido originalmente por Russel & Burch em 1959.

Os principais benefícios do uso do *zebrafish* como modelo toxicológico em relação a outras espécies de vertebrados são: o seu tamanho, a facilidade de manejo e criação e o desenvolvimento precoce (Fig. 1). O pequeno tamanho do peixe juvenil (14 mm) e adulto (de 4 a 5 cm) reduz muito o espaço de acomodação e os custos de criação.

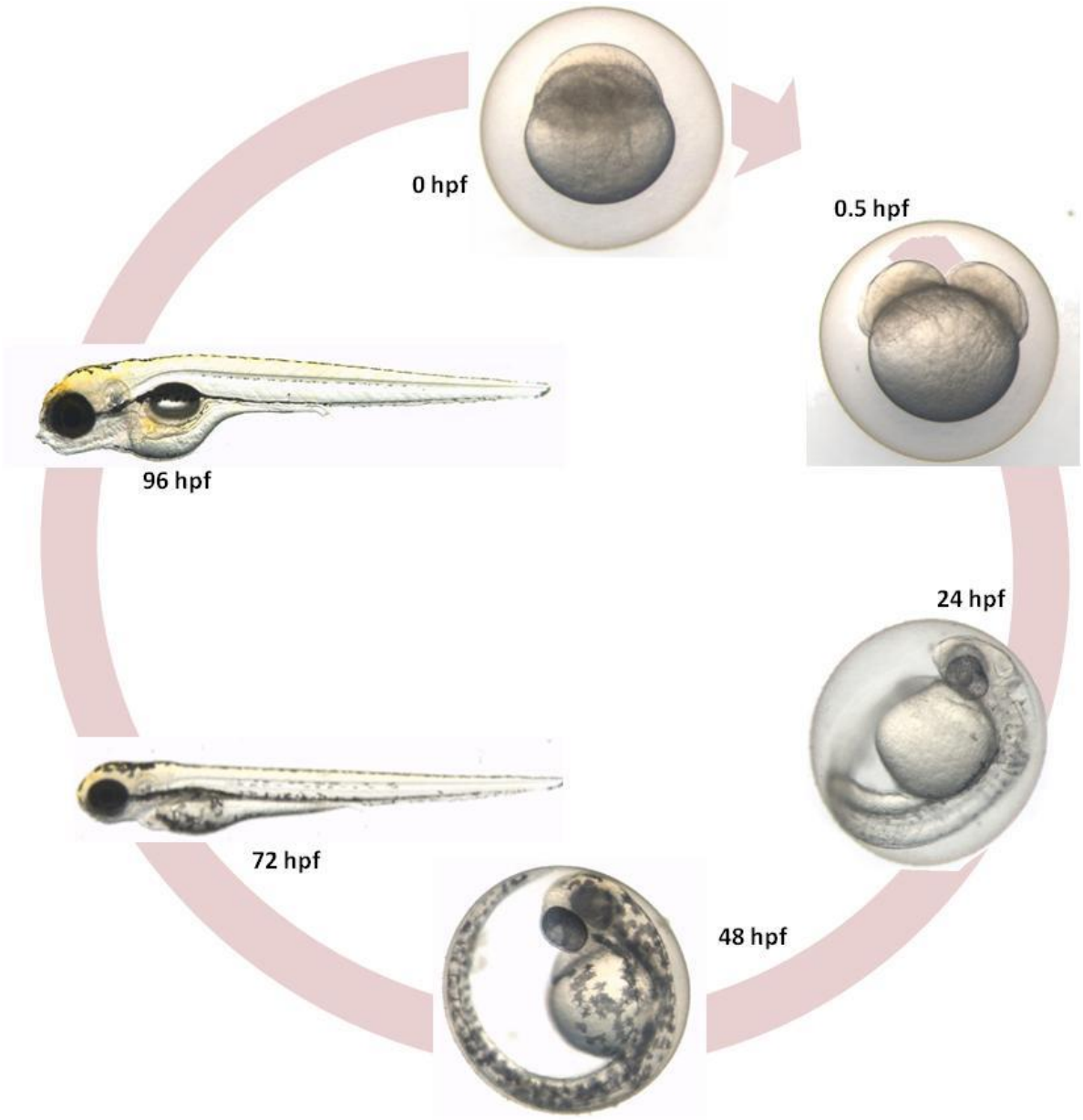


Fig. 1. Representação resumida do ciclo de vida embrio-larval do *zebrafish.* O *zebrafish* se desenvolve rapidamente a partir de um zigoto de uma célula. A gastrulação começa aproximadamente 6 horas após a fertilização (hpf), eclodindo após 2 dias como larvas de natação livre. Fotos: Plataforma *Zebrafish*®.

Em contraste com espécies maiores, o tamanho diminuto dos embriões (3,3 mm) e larvas (7,8 mm) de *zebrafish* minimiza os custos através do uso de baixas quantidades de soluções-teste (produtos químicos experimentais, drogas, poluentes) e, assim, cria volumes limitados de resíduos também para o descarte. Além disso, permite que várias amostras sejam testadas em paralelo usando uma única placa de cultura de células ou uma série de placas de Petri para fornecer várias repetições experimentais ao mesmo tempo (Fan et al., 2010).

As fêmeas podem desovar cerca de trezentos embriões por acasalamento, atribuindo alta fecundidade à espécie (Westerfield, 1995). Os embriões, assim como as larvas, são transparentes tornando a microscopia de luz uma útil ferramenta de análise (Meyers, 2018). A embriogênese ocorre *ex vivo* e se completa com 3 dias após a fertilização (Murayama et al., 2006). Sua transparência óptica permite fácil acompanhamento do desenvolvimento, identificação de características fenotípicas normais ou alteradas durante a triagem e avaliação dos pontos finais da toxicidade durante o teste de toxicidade.

O genoma do *zebrafish* completamente conhecido é composto de 25 pares de cromossomos contendo 26.000 genes codificantes de proteínas (Howe et al., 2013). O sequenciamento do genoma de *zebrafish* mostra aproximadamente 70% de homologia com genes humanos, porém 84% dos genes associados a doenças humanas possuem homologia em *zebrafish*, suportando o valor translacional do modelo de *zebrafish*.

Desde 1981, quando Streisinger e colaboradores (Streisinger et al., 1981) produziram um diplóide homozigoto para análises genéticas do desenvolvimento, o *zebrafish* vem sendo utilizado como um organismo-modelo para o estudo da frequência de mutações em resposta a contaminantes ambientais com potencial carcinogênico e teratogênico, bem como para descobrir os mecanismos de ação e efeitos específicos de contaminantes.

A Organização Internacional de Normatização (*International Organization for Standardization* - ISO) publicou pela primeira vez o teste de toxicidade em *zebrafish* em 1984. Posteriormente, vários países promulgaram sua própria lei de normatização do teste de toxicidade usando *zebrafish* de

acordo com a ISO 7346-1996, como o padrão britânico BS/EN/ISO 7346-3-1998, o padrão alemão DIN/EN/ISO 7346-3-1998 e o padrão chinês GB/T 13267-91. No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), responsável pelo desenvolvimento de protocolos de testes de toxicidade, padronizou o uso de peixes pertencentes à família *Cyprinidae* em 2016 como *Pimephalis promelas* e *Danio rerio* (NBR 15088:2016) para testes de toxicidade aguda.

De 1984 até hoje, o uso do *zebrafish* em estudos sobre poluentes ambientais vem crescendo, o que contribui para a ampliação da nossa compreensão sobre os poluentes, principalmente a bioacumulação, toxicidade e interação com outros contaminantes ambientais. Uma busca na base de dados *Pubmed* para os termos *zebrafish and environmental* (*zebrafish* e meio ambiente) gerou 6.542 artigos e demonstrou que desde a publicação do primeiro artigo em 1977 esse número só vem crescendo, sendo 1.016 artigos publicados no ano de 2019 e 467 até Maio de 2020, quando foi realizada a busca (Fig. 2).

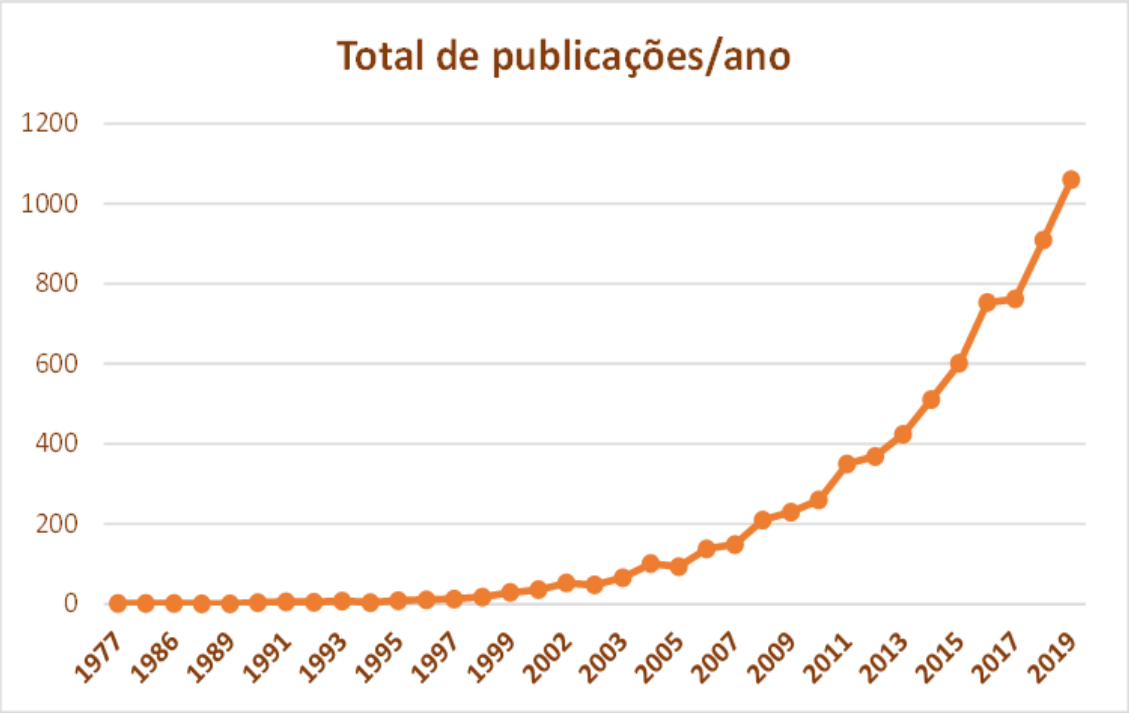


Fig. 2. Aumento das pesquisas com *zebrafish* em estudos ambientais. Pesquisa feita em 20 de Maio de 2020 na base de dados *Pubmed* com os termos de busca "*zebrafish and environmental*" mostrou uma curva ascendente no número de publicações de artigos.

Zebrafish em ensaios ecotoxicológicos para desreguladores endócrinos

Uma grande variedade de produtos químicos sintéticos denominados desreguladores endócrinos podem danificar diretamente um órgão endócrino, alterar a sua função, interagir com receptores de hormônios ou alterar o metabolismo de hormônios endógenos. A ação destes compostos naturais ou sintéticos no sistema endócrino produz efeitos adversos no desenvolvimento, na reprodução e em funções neurológicas e imunológicas, tanto em seres humanos quanto em animais. A presença desses compostos no ambiente aquático está associada à distúrbios reprodutivos, particularmente em peixes (Li et al., 2019; Guo et al., 2019).

Vários estudos até o momento investigaram os efeitos endócrinos de produtos químicos poluentes sobre estrogênio, androgênio ou receptores tireoidianos, com foco em parâmetros específicos, como por exemplo a perturbação da diferenciação sexual (Santos, Luzio & Coimbra, 2017). O modelo *zebrafish* tem uma aplicação potencial nesses estudos porque sua biologia e comportamento reprodutivo estão bem descritos. Nas últimas décadas foi estabelecido que o sexo do *zebrafish* é determinado por fatores genéticos em uma base poligênica, pois vários genes candidatos do dimorfismo sexual bem como *loci* ligados ao sexo foram identificados em diferentes linhagens de *zebrafish* (Liew et al., 2012). No entanto, ficou evidenciado que a determinação do sexo nessa espécie também é influenciada por fatores ambientais como a temperatura (Abozaid, Wessels & Hörstgen-Schwark, 2011; Villamizar et al., 2012). A relação sexual desequilibra, com 25,5% a mais de machos em condições de alta temperatura, resultantes da masculinização gonadal (Hosseini et al., 2019).

O estrogênio sintético 17α-etinilestradiol é um dos contraceptivos orais mais utilizados na clínica ginecológica (com pílulas contendo de 30 a 50 µg) sendo tipicamente encontrado em concentrações abaixo de $ng.L^{-1}$ nos efluentes das estações de tratamento, o que já é suficiente para alterar o desenvolvimento sexual e reprodutivo de peixes (Luzio et al., 2016). Estudos demonstraram que a exposição de peixes a estrógenos esteróides durante o início da vida, notadamente durante o período de diferenciação sexual gonadal, resulta na indução do aparecimento de oócitos no tecido testicular em machos,

distorções na proporção sexual e reduções na capacidade reprodutiva funcional mais tarde na vida (Coe et al., 2010).

Fenske e colaboradores (2005) realizaram na Alemanha um estudo onde uma população de *zebrafish* composta totalmente por fêmeas geradas através da exposição precoce a 17α-etinilestradiol na concentração de 3 ng.L^{-1} apresentou apenas 26% de diferenciação para machos quando mantidos em meio livre do estrogênio por 58 dias (Fig. 3). Este efeito pode ser parcialmente revertido, porém foi observado comprometimento da capacidade reprodutiva. Ao contrário, a exposição crônica causou feminização em 100% dos peixes expostos e, assim, impedindo a reprodução.

As conclusões destes estudos corroboram a noção de que o *zebrafish* possui um mecanismo genético de determinação do sexo altamente sensível a fatores ambientais, como aos poluentes, e mostram que é essencial estudar os efeitos de contaminantes da água em diferentes cenários climáticos, a fim de entender possíveis impactos futuros nos organismos.

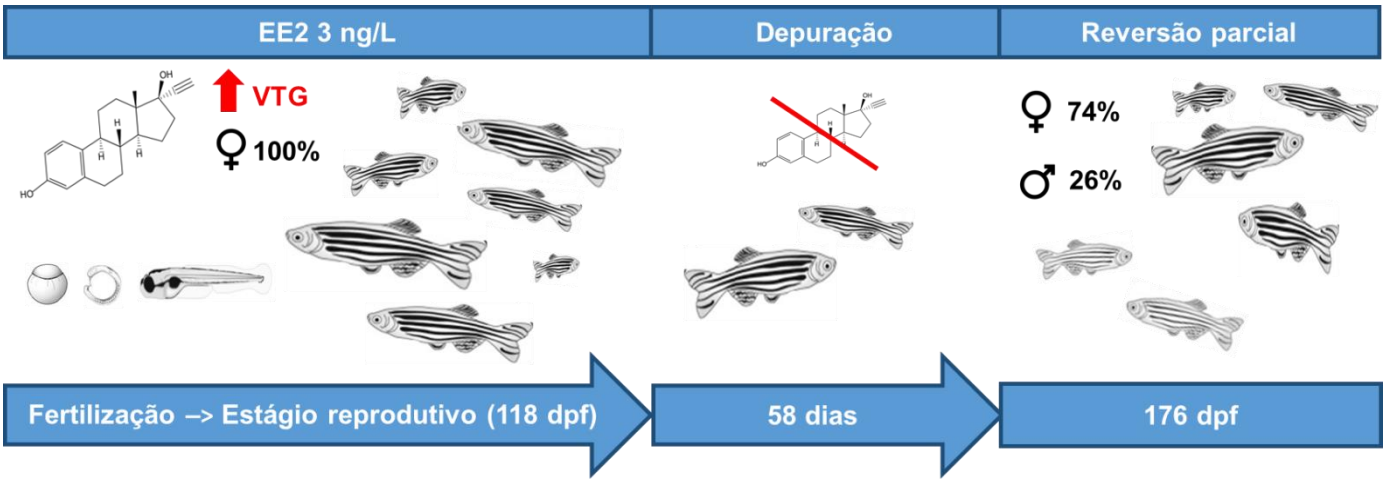


Fig. 3. Esquema ilustrativo dos procedimentos utilizados para avaliar a ecotoxicidade de desreguladores endócrinos na água. Fenske e colaboradores (2005) expuseram os peixes *Danio rerio* desde a fertilização até o 118º dia ao 17-ethinylestradiol na concentração de 3 ng.L^{-1}. Eles observaram aumento da vitelogenina (VTG) e todos os indivíduos se desenvolveram fenotipicamente como fêmeas. Após serem mantidos em uma condição de depuração livre do estrógeno por 58 dias houve uma reversão para machos de 26%, indicando que a exposição crônica ao xenoestrógeno leva a feminização de toda a população de *zebrafish* impedindo a reprodução e desenvolvimento normal.

Larsen e colaboradores (2008) demonstraram que o *zebrafish* macho que se desenvolve a partir de fêmeas fenotípicas após o tratamento com

estrogênio no início da vida apresenta comportamentos de acasalamento alterados como redução do sucesso reprodutivo em cenários competitivos de desova e a escolha de parceiros, podendo gerar mudanças na demografia e dinâmica da população.

Outro exemplo de desregulador endócrino é o bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil) propano), extensamente utilizado na produção de plásticos, em particular os policarbonatos e em resinas epóxi. O policarbonato é utilizado para a produção de mamadeiras e copos infantis dentre outros itens como garrafões retornáveis de água mineral, adesivos, tubulações, produtos eletrônicos e embalagens. A exposição humana principalmente durante a vida intrauterina a esse composto é considerável e sua atividade estrogênica tem sido muito relatada devido à similaridade do componente com o hormônio feminino e o da tireoide (Le Fol et al., 2017).

Chen e colaboradores (2017) avaliaram os efeitos de níveis ambientalmente relevantes de bisfenol A em *zebrafish* durante os estágios larval e adulto e verificaram que a exposição altera a produção espermática e o sucesso reprodutivo em todos os estágios de desenvolvimento e ainda foi evidenciado por outros autores redução da fertilização e alterações na transcrição de genes envolvidos na função reprodutiva e processos epigenéticos (Laing et al., 2016; Olsvik et al., 2019).

No Brasil, a importação e fabricação de mamadeiras que contenham bisfenol A está proibida desde Janeiro de 2012 (ANVISA, 2020).

Zebrafish em ensaios ecotoxicológicos para fármacos e substâncias químicas

Diversos produtos químicos são comercializados e novos compostos são introduzidos a cada ano. A catalogação de substâncias químicas pela indústria é feita pela *Chemical Abstracts Service*- CAS através do seu registro CAS. O registro CAS é atualizado diariamente com as variantes das substâncias a partir de dados oriundos da literatura científica indexada (https://www.cas.org/about/cas-content).

Dados obtidos até 2011 demonstraram que menos que 20% dos produtos químicos com alto volume de produção (450 toneladas por metro

cúbico por ano) e de uso mais amplo em produtos de consumo nos EUA haviam sido avaliados quanto ao seu potencial de alterar o desenvolvimento humano ou causar doenças em crianças (Landrigan & Goldman, 2011). Assim, é fundamental o uso de testes que possibilitem a identificação dos níveis mínimos de moléculas químicas que sejam capazes de afetar o desenvolvimento.

O banco de dados *ECOTOXicology knowledgebase* (ECOTOX) criado e mantido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos- U.S.EPA tem o papel de coletar informações e divulgar o que já se sabe sobre os potenciais efeitos deletérios de alguns compostos químicos em uso. A ECOTOX é uma base abrangente e disponível ao público que fornece dados de testes de toxicidade ambiental de compostos químicos sobre a vida aquática, plantas terrestres e animais selvagens reunindo resultados de pesquisas científicas desde 1915. Nela estão disponíveis informações sobre dados de testes de substâncias químicas poluentes oriundas de trabalhos científicos indexados. E nesta plataforma podemos ainda selecionar os efeitos documentados exclusivamente em *zebrafish* (Fig. 4).

Os efeitos descritos na plataforma de dados ECOTOX podem ser categorizados em diferentes grupos: celulares (célula, genético e histológico), mortalidade, crescimento (desenvolvimento, crescimento e morfologia), bioquímicos (bioquímica, enzimas e hormônios), comportamentais (evasão, comportamento e comportamento alimental), reprodução, fisiológicos (injúrias, imunológico, intoxicação e fisiologia), acumulação, efeitos múltiplos e populacionais.

Fig. 4. Efeitos deletérios de alguns compostos químicos em uso em *zebrafish*. Busca realizada na base de dados *ECOTOXicology knowledgebase* (ECOTOX) no dia 19 de Maio de 2020 gerou resultados de efeitos tóxicos de moléculas poluentes em *zebrafish.* Foram encontradas evidências de toxicidade através de resultados celulares, de mortalidade, crescimento, fisiológico entre outros.

A ocorrência e o destino de compostos farmacêuticos no ambiente aquático tem sido reconhecidos como um problema emergente na toxicologia ambiental. Medicamentos, de uma forma geral, são eliminados na forma inalterada, conjugada ou metabólitos, com ou sem atividade, pela urina e fezes, podendo ser detectados em corpos hídricos e nas estações de tratamento de água municipais (Peng et al., 2016). Várias investigações mostram evidências de que substâncias de origem farmacêutica geralmente não são eliminadas durante o tratamento de águas residuais e também não são biodegradadas (Ternes, 1998), representando risco para o ecossistema aquático.

Logo, estudos adicionais são urgentemente necessários sobre o destino ambiental dos vários medicamentos e outros produtos farmacêuticos no ambiente aquático e a classificação de seus efeitos tóxicos em organismos.

Nowakowska e colaboradores (2020) da Universidade de Warsaw, na Polônia, avaliaram os efeitos dos antidepressivos sertralina, paroxetina, fluoxetina e mianserina no desenvolvimento dos embriões de *zebrafish*. Seguindo os protocolos da OECD 236 (Fig. 5), 10 embriões foram colocados em cada poço de placas de 6 poços e expostos aos antidepressivos

individualmente nas concentrações de 10 µg.mL^{-1} cada um. Também foram testadas as misturas de todos eles em concentrações baixas (5 µg.mL^{-1}, MIX5), médias (10 µg.mL^{-1}, MIX10) e altas (25 µg.mL^{-1}, MIX25). Como controle negativo foi utilizado meio de cultura embrionário. Os resultados da avaliação dos efeitos desses antidepressivos na embriogênese demonstraram que as larvas de *zebrafish* sofreram deformações na coluna, indicativo de comprometimento do sistema nervoso, além de alterações hepáticas (uma vez que o fígado é órgão responsável pela metabolização de fármacos). Estes resultados ressaltam a importância do tratamento adequado de águas, uma vez que antidepressivos mesmo que em concentrações baixíssimas são capazes de causar danos ao desenvolvimento.

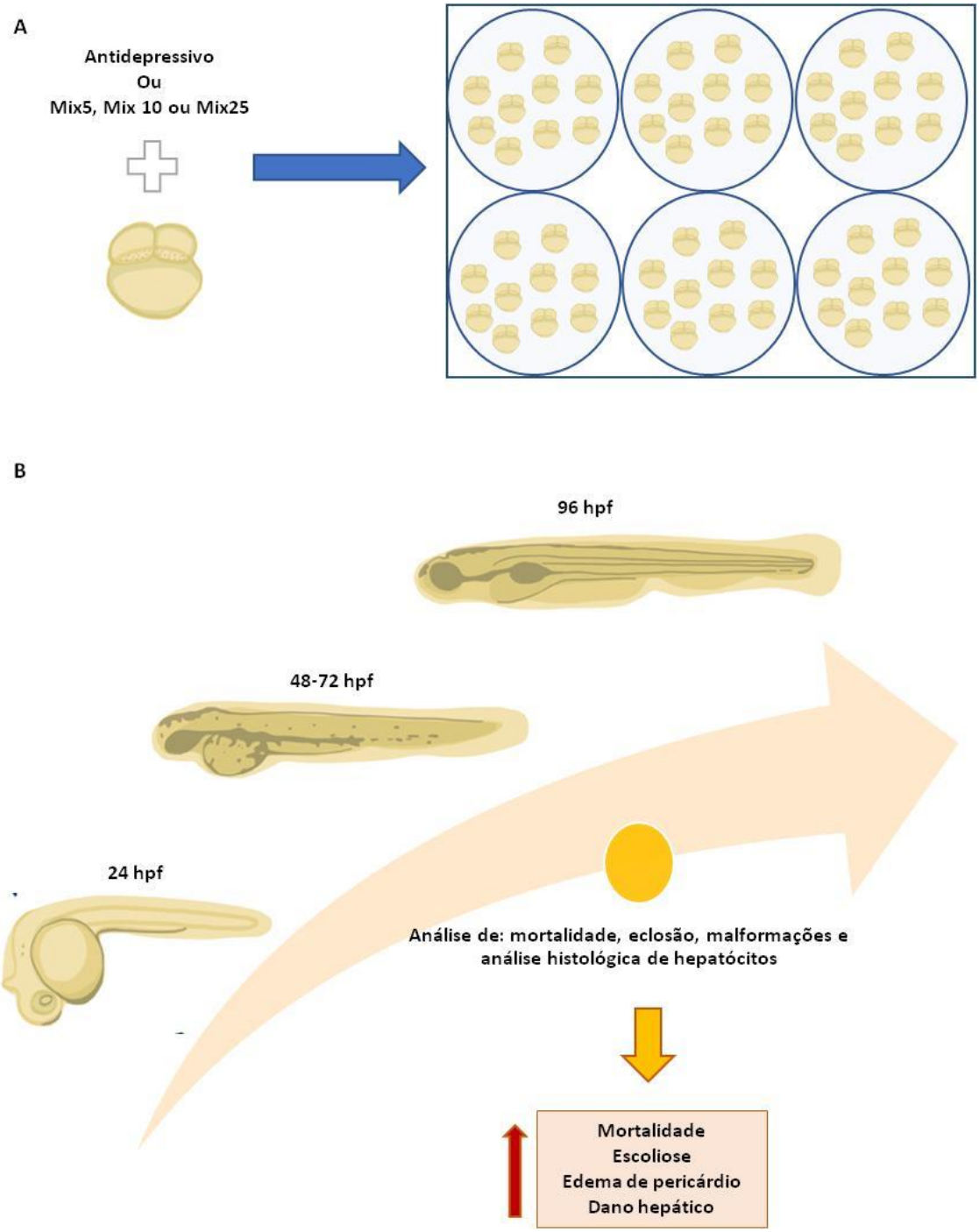


Fig. 5. Esquema ilustrativo dos procedimentos utilizados para avaliar a toxicidade de antidepressivos em embriões de *zebrafish.* Embriões de *zebrafish* (*n*=10/poço) foram expostos aos antidepressivos (sertralina, paroxetina, fluoxetina ou mianserina) individualmente a 10 µg.mL^{-1} ou às misturas de todos nas concentrações de 5, 10 ou 25 µg.mL^{-1} (*A*). A cada 24 h, os animais foram avaliados quanto a mortalidade, eclosão e malformações e comparados aos animais não expostos (*B*). Adaptado de Nowakowska et al. (2020).

Os antibióticos são um dos grupos mais importantes de produtos farmacêuticos e têm sido considerados poluentes emergentes devido ao seu uso contínuo e persistente descarte no ecossistema aquático mesmo em baixas concentrações. Resultado de uma remoção ineficaz pelos métodos de tratamento convencionais, eles têm sido detectados em estações de tratamento de água (Luo et al., 2014), elevando as preocupações dos efeitos adversos na biota aquática.

Zhou e colaboradores (2018) demonstraram que a exposição crônica de embriões de *zebrafish* à sulfametoxazole (CAS: 723-46-6) um antibiótico do grupo das sulfonamidas com atividade bacteriostática e à oxitetraciclina (CAS: 79-57-2) um antibiótico de largo-espectro de eficácia contra infecções por bactérias gram-positivas e gram-negativas induziu aumento da razão metabólica causando maior taxa de mortalidade quando estes embriões foram subsequentemente expostos ao patógeno *Aeromonas hydrophila*. Ainda evidenciaram que a exposição crônica a ambos os antibióticos alterou a funcionalidade intestinal, diminuindo o número das células de *goblet* e a produção de enzimas fosfatases e de antioxidantes. Pesquisas têm demonstrado que a exposição crônica de adultos de *zebrafish* a antibióticos altera a estrutura e a diversidade das comunidades bacterianas de seu intestino (Almeida et al., 2019a; Lópes Nadal et al., 2019; Almeida et al., 2019b). Em conjunto esses dados indicam que a presença de resíduos de antibióticos na água é um risco potencial à saúde dos organismos e aquáticos e para humanos.

Os difenil éteres polibromados (*polybrominated diphenyl ethers* – PBDEs) ou retardantes de chama bromados são hidrocarbonetos bromados nos quais 2-10 átomos de bromo estão ligados à estrutura molecular. Os PBDEs são usados como retardadores de chama em uma ampla variedade de produtos, incluindo plásticos, móveis, estofados, equipamentos elétricos, dispositivos eletrônicos, têxteis e outros produtos domésticos. Esses compostos têm sido amplamente utilizados desde a década de 1970 e no entanto existe uma preocupação crescente com sua persistência no meio ambiente, já que essas substâncias são estruturalmente semelhantes aos

bifenilos policlorados (PCB), descritas como persistentes, lipofílicas e bioacumulativas (Siddiqi et al., 2003).

Esses poluentes têm sido detectados nos sedimentos, águas superficiais, peixes e outros animais marinhos, entrando no ambiente através de emissões dos processos de fabricação, volatilização de vários produtos que os empregam, resíduos de reciclagem e lixiviados de resíduos em locais de descarte.

Em muitas espécies a reprodução e o desenvolvimento embrionário são especialmente sensíveis à contaminação por retardantes de chama. Nyholm e colaboradores (2008) mediram as concentrações dos PBDEs em embriões de *zebrafish* após a exposição parental por 42 dias através da dieta. Os peixes foram expostos a 11 retardantes de chama estruturalmente diversos. Desses, oito foram detectados nas fêmeas de *zebrafish* e a transferência maternal para os embriões foi evidenciada para todos os oito compostos. Isso é muito sério para a saúde da população, uma vez que esses compostos são de difícil degradação, podendo ser transferidos e permanecer acumulando-se entre as gerações por prolongados períodos, desencadeando efeitos tóxicos indesejados.

Um estudo similar investigou o Deca-PBDE (BDE-209), que era até aquele momento a única mistura de PBDE cujo uso era permitido e que havia sido detectado em altos níveis em amostras humanas. No entanto, poucos estudos exploravam seus efeitos no desenvolvimento, reprodução ou comportamento em modelos animais. O trabalho de He e colaboradores (2011) demonstrou que *zebrafish* expostos cronicamente a baixas doses de deca-BDE (0,001-1 µM) tiveram o desenvolvimento geral e gonadal alterados na geração F0 com diminuída quantidade de gametas nos machos e atraso na eclosão e no desenvolvimento neuro-motor, perda de fibra muscular e comportamento de locomoção lento da geração F1.

Uma outra classe de compostos químicos com preocupação emergente na questão ambiental são os nanomateriais. Estes compreendem uma diversa classe de substâncias que possuem componentes estruturais menores que 100 nanômetros (nm) em pelo menos uma das dimensões, incluindo nanopartículas que apresentam de 1 e 100 nm em pelo menos duas dimensões. Eles podem

ser categorizados em três tipos: partículas ultra-finas naturais, incidentais ou sintéticas. Estes últimos produzidos industrialmente são usados em ampla variedade de aplicações, incluindo remediação ambiental, sensores de poluição, energia fotovoltaica, na área médica, de medicamentos e cosméticos e utensílios domésticos (Djurisic et al., 2015).

Os nanomateriais sintéticos agregados com outras nanopartículas ou com minerais naturais e coloides orgânicos podem ser liberados no meio ambiente aquático diretamente através das descargas industriais ou pela disposição de efluentes de tratamento de águas residuais ou indiretamente através do escoamente superficial dos solos. Por fim, os nanomateriais aquáticos agregados tendem a se acumular no sedimento (Batley, Kirby, McLaughlin, 2013).

Uma série de estudos vêm sendo realizados usando testes de toxicidade aguda em *zebrafish* com a finalidade de avaliar os efeitos adversos possivelmente ocasionados por nanomateriais metálicos quando dispersos no ambiente aquático. Bar-Ilan e colaboradores (2009) avaliaram em embriões de *zebrafish* os efeitos tóxicos de nanopartículas coloidais de ouro (cAu) e prata (cAg) de variados tamanhos. Os dados revelam uma alta taxa de mortalidade para as nanopartículas cAg (100%) se comparados à baixissima mortalidade induzida pelas nanopartículas cAu. Além disso, as nanopartículas cAg provocaram uma variedade de malformações morfológicas, independente dos tamanhos.

Embora o teste de toxicidade aguda em *zebrafish* possa refletir os efeitos tóxicos de um poluente em condições de curta duração e alta dose, a maioria dos produtos químicos ambientais existe apenas em um estado altamente diluídos. Portanto, são necessários testes de toxicidade crônica sob baixas concentrações. O *zebrafish* como modelo de toxicidade crônica tem uma vantagem significativa: possui um ciclo de vida relativamente curto e pode ser utilizado para realizar experiências de exposição ao longo do ciclo de vida e até testes transgeracionais para detectar efeitos tóxicos a longo prazo de nanomateriais (Pecoraro et al., 2017).

Atualmente existem várias diretrizes para o teste de toxicidade crônica de nanopartículas em *zebrafish*, como GB/T 21808-2008 (Peixe, Teste

Prolongado de Toxicidade: estudo de 14 dias), OECD TG 229 (Teste de Reprodução de Curto Prazo em Peixes), TG 210 (Teste de Toxicidade em Estágio Inicial) e TG 234 (Teste de Desenvolvimento Sexual de Peixes).

Recentemente, Horie e colaboradores (2017) testaram 20 nanomateriais em embriões de *zebrafish* por até 8 dias após a fertilização e observaram a indução de efeito letal para 16 dos 20 produtos químicos em teste e uma correlação positiva foi encontrada entre a alteração da frequência cardíaca e a mortalidade. Também descobriram que a exposição aos produtos químicos em teste em concentrações inferiores à concentração letal induziu efeitos subletais como edema, curvatura corporal e ausência de inflação da bexiga natatória.

A exposição crônica à nanopartículas Ag em fêmeas adultas de *zebrafish* resultou em acúmulo significativo em tecidos das guelras e na carcaça eviscerada, persistindo nos tecidos por até 4 dias após a remoção da prata do sistema. A alta concentração de nanopartículas Ag resultou em alterações significativas no perfil global de expressão gênica, principalmente genes associados ao reparo de danos ao DNA, reestruturação celular e processos de desenvolvimento (Griffitt et al., 2013).

Nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) também apresentaram toxicidade em embriões de *zebrafish* em altas concentrações, provocando mortalidade, atraso na eclosão e malformações (Zhu et al., 2012). Análises celulares e com embriões de *zebrafish* utilizando nanopartículas de óxido de magnésio (MgO) evidenciaram indução de apoptose celular e produção de espécies reativas de oxigênio, e ainda diminuição dose-dependente da taxa de eclosão e sobrevivência embrionária. Os embriões expostos a esta nanopartícula apresentaram edema de pericárdio e edema de saco vitelínico (Ghobadian et al., 2015).

Os plásticos são onipresentes em ambientes aquáticos, respondendo por 50 a 80% dos detritos marinhos (Barnes et al., 2009), representando assim um dos principais contaminantes da modernidade. Embora o risco dos macroplásticos seja bem estudado, a degradação de detritos macroplásticos no oceano e na areia da praia em microplásticos e nanoplásticos tornou-se recentemente uma preocupação significativa e uma área de pesquisa cada vez mais importante (Andrady, 2011). Nanopartículas de poliestireno é uma das

formas mais abundantes de detritos plásticos encontrados no ambiente marinho. Em peixes adultos, a exposição à nanopartículas de poliestireno demonstrou induzir lesões hepáticas em *zebrafish* (Lu et al., 2016). O modelo *zebrafish* oferece uma oportunidade sem precedentes para investigar a toxicidade de microplásticos e nanoplásticos e contaminantes associados (Bhagat et al., 2020).

van Pomeren e colaboradores (2017) relataram que nanopartículas de poliestireno não passam pelo cório de embriões do *zebrafish* em desenvolvimento, embora a exposição oral em peixes adultos desempenha um papel importante na absorção e distribuição. Ao contrário, Pitt e colaboradores (2018) demonstraram que nanopartículas de poliestireno com diâmetro de 51 nm se acumularam no saco vitelino em 24 hpf e migraram para o trato gastrointestinal, vesícula biliar, fígado, pâncreas, coração e cérebro durante o desenvolvimento (48-120 hpf). Ocorreu depuração da nanopartícula em todos os órgãos, exceto no pâncreas e no trato gastrointestinal. Notavelmente, a exposição a nanopartículas de poliestireno não induziu mortalidade significativa, deformidades ou alterações na bioenergética mitocondrial, mas alterou a função cardíaca dos animais.

Além disso, Veneman e colaboradores (2017) relataram que a injeção de nanopartículas de poliestireno (700 nm) no saco vitelino de *zebrafish* com 2 dpf resultou não apenas na distribuição de partículas na corrente sanguínea e acúmulo na região do coração, mas também na ativação de resposta imunológica, caracterizada por influxo de neutrófilos e macrófagos em torno das nanopartículas de poliestireno.

Tomados em conjunto, esses dados sugerem que pelo menos alguns nanoplásticos podem penetrar no cório de embriões do *zebrafish* em desenvolvimento, acumular-se nos tecidos e afetar a fisiologia e o comportamento, potencialmente afetando a aptidão orgânica em ecossistemas aquáticos contaminados.

A demanda crescente por água tem solidificado o seu reuso planejado, racional e eficiente a fim de evitar perdas e desperdícios e principalmente evitar danos à saúde animal e de humanos. A água residual após o uso doméstico, comercial e industrial tem suas características naturais alteradas e necessita

atender aos requisitos legais para que seja despejada em corpos d'água ou no sistema de esgoto como livre de poluentes e micropoluentes. A falta ou a ineficiência de tratamento das águas residuais pode acarretar queda da qualidade da água dos rios com comprometimento da fauna e flora.

Uma avaliação extensiva da presença de poluentes e micropoluentes em grandes bacias hidrográficas de rios e lagos é uma proposta necessária mas desafiadora para pesquisadores e agências reguladoras. Pesquisadores do Instituto Federal de Ciências Aquáticas e Tecnologia Suíço com capacidade para identificação de 252 micropoluentes por espectrometria de massas de alta resolução encontraram em 12 diferentes localizações do Lago Constance uma alta frequência das substâncias como diclofenaco, carbamazepina, sulfametoxazol, acesulfame, sucralose, benzotriazole e metilbenzotriazole. Sendo que diclofenaco, sulfametoxazol e carbamazepina em concentrações que excedem os níveis previstos (Moschet et al., 2013).

O uso do *zebrafish* como organismo-modelo na determinação da toxicidade de águas residuais pode ser um grande aliado dos centros de tratamento de águas, os quais realizam medições e monitoramento dos micropoluentes. Ampliando esta análise qualitativa/quantitativa, García-Cambero e colaboradores (2019) utilizaram o *zebrafish* para análise de amostras de águas residuais após tratamento por dois tipos de processos de oxidação avançados responsáveis por diminuir aos valores recomendados os níveis de carbono orgânico total (*total organic carbon* – TOC) e a demanda de oxigênio químico (*chemical oxygen demand* – COD). Ao contrário do processo de ozonização, apenas o efluente sujeito a 120 minutos de oxidação fotocatalítica gerou água segura, incapaz de gerar em *zebrafish* alterações no desenvolvimento embrião-larval ou sua funcionalidade, sem efeitos comportamentais.

A avaliação toxicológica por *microarray* de efluentes descartados de duas plantas de tratamento de água na cidade de Pima no Arizona (EUA) feita expondo diretamente embriões de *zebrafish* selvagens ou transgênicos às águas revelou alterações na expressão de genes relacionados ao ciclo celular, metabolismo, sistemas nervoso, cardiovascular, hematológico, reprodutivo e hepático (Li et al,. 2018).

Walter e colaboradores analisaram amostras de águas de cinco açudes da região do semi-árido de Campina Grande na Paraíba (Brasil), e verificaram que as águas testadas mostraram uma alta taxa de letalidade em embriões de *zebrafish*. E os animais que sobreviveram apresentaram malformações como ausência de boca, edema cardíaco e malformação da coluna. Além desses achados de toxicidade no organismo-modelo *zebrafish*, os pesquisadores confirmaram a presença de cianotoxinas na água (Walter et al., 2018).

Em condições normais, as águas já precisam de constante análise, mas após acidentes ou crimes ambientais esses estudos tornam-se essenciais. Foi o que Thompson e colaboradores (2020) fizeram, após o maior crime ambiental do Brasil, que foi o rompimento da barragem de Brumadinho, Minas Gerais, em 25 de Janeiro de 2019. Aproximadamente 12 milhões de m^3 de rejeitos foram despejados no Rio Paraopeba e áreas vizinhas provocando 250 vítimas fatais, assim como a morte de animais domésticos e do ambiente aquático. Após o rompimento da barragem, os níveis de metais pesados como o mércurio estavam acima (até 21 vezes) dos limites legais. Sabendo disso, os pesquisadores verificaram o impacto ecotoxicológicos das águas contaminadas (logo após o desastre e 4 meses depois) em embriões de *zebrafish*. Como resultado, os pesquisadores constataram que os embriões tiveram alta taxa de mortalidade (±85%), bem como apresentaram edema cardíaco e malformações na coluna. Os efeitos tóxicos foram maiores nas amostras coletadas em maio, provavelmente devido ao efeito cumulativo dos metais pesados ao longo dos meses.

Esses estudos demonstram quanta informação pode ser obtida usando o *zebrafish* como ferramenta biológica de monitoramento de efeitos tóxicos integrada à química analítica, podendo gerar dossiês mais abrangentes e compreensivos das águas de bacias hidrográficas, represas, efluentes de águas residuais e de plantas de tratamentos de água, e principalmente de águas após desastres ambientais.

Os agroquímicos também são um tema de grande interesse para a ecotoxicologia ambiental no Brasil. Nos últimos anos houve um aumento expressivo no número de novos produtos comercializados e registrados pelas agências competentes, sem contar que historicamente o país, devido à sua

forte econômica agrícola, baseada na monocultura, é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo (Disner et al., 2020). Diversos estudos e relatos de contaminação do ambiente e danos à saúde humana são reportados, inclusive da contaminação de leite materno e da água de abastecimento da maioria dos municípios brasileiros (Lermen et al., 2018; Santos et al., 2019).

De acordo com dados de monitoramento do Ministério da Saúde (Fig. 6), 1 em cada 4 das localidades avaliadas apresenta uma mistura de agrotóxicos. No período entre 2014 e 2017 as empresas de abastecimento de 1.396 municípios detectaram concentrações que excediam os níveis previstos de 27 pesticidas que são obrigados por lei a serem testados, e os relatórios com as informações fizeram parte de um esforço do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) para monitorar a qualidade da água para além dos parâmetros usuais de potabilidade feitos pelas empresas de abastecimento (Agência Pública, 2019).

O levantamento demonstra que a contaminação da água que abastece a população está aumentando progressivamente. Em 2014, três quartos dos testes detectaram agrotóxicos, subindo para 84% em 2015, 88% em 2016 e alcançando 92% em 2017. Entre os pesticidas encontrados em mais de 80% das amostras, existem cinco classificados como “prováveis cancerígenos” pela EPA U.S. e seis apontados pela União Europeia como desreguladores endócrinos. O estado de São Paulo foi o recordista em número de municípios onde todos os 27 agrotóxicos testados estavam presentes na água, com mais de 500 cidades avaliadas. O Paraná foi o segundo colocado com o coquetel presente em 326 cidades, seguido por Santa Catarina e Tocantins (Agência Pública, 2019).

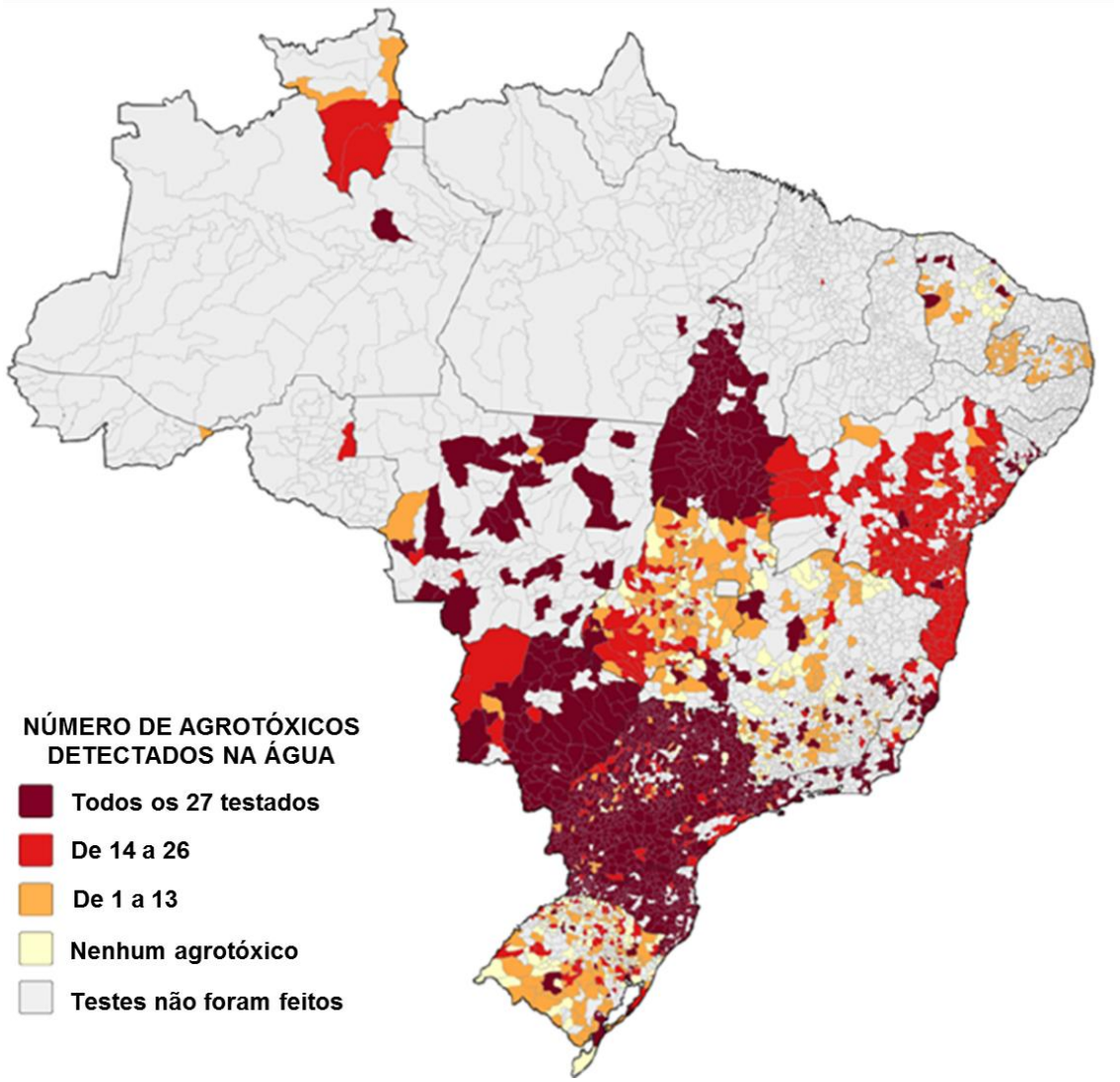


Fig. 6. Agrotóxicos no Brasil entre 2014-2017. Detecção e concentração de agrotóxicos de 2014 a 2017 de acordo com dados do Controle de Informações de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA), do Ministério da Saúde. O mapa foi construído com base nos dados obtidos em abril de 2018, não refletem atualizações posteriores. Fonte: Sisagua.

Observamos no mapa que o monitoramento não é homogêneo ao longo do país, revelando uma compreensão apenas parcial dessa problemática. Muitas outras cidades devem apresentar dados tão ou mais preocupantes, no entanto não foram monitoradas.

Abaixo temos como exemplificação, avaliações ecotoxicológicas utilizando o *zebrafish* que objetivaram investigar efeitos tóxicos de três dos agrotóxicos que são regulados no Brasil para água potável, conforme mencionado no levantamento do Ministério da Saúde.

O primeiro estudo foi realizado por Levin e colaboradores (2003) com o inseticida Clorpirifós, que tem sido demonstrado interferir no desenvolvimento neuro-comportamental. O principal método de avaliação foi a função comportamental com aprendizagem da discriminação espacial em *zebrafish* a fim de diferenciar a latência da resposta e precisão da escolha, confirmando a neurotoxicidade desse pesticida. Foi verificado que a exposição à 10 ou 100 $ng.mL^{-1}$ de Clorpirifós durante o desenvolvimento causou alteração na discriminação espacial nos peixes quando adultos, submetidos a testes de aprendizado e memória espacial. Além disso, a maior dose, aumentou significativamente a taxa de mortalidade dos peixes entre 20-38 semanas de idade.

O seguinte estudo compreendeu a análise de genotoxicidade pelos níveis do marcador Glutationa S-Transferase (GST) em *zebrafish* expostos à Atrazina (Zhu et al., 2010). A GST é uma enzima de fase II do metabolismo com função determinante no processo de detoxificação, atua de maneira efetiva na conjugação de compostos tóxicos à glutationa, a fim de restabelecer a homeostase e reduzir o estresse oxidativo celular, prevenindo, consequentemente, danos a outras macromoléculas.

A atrazina atrai especial atenção devido a sua alta estabilidade e persistência em ambientes aquáticos. Esse herbicida foi introduzido nos anos 1950 e é extensivamente utilizado para suprimir o crescimento de ervas daninhas. Os pesquisadores chineses responsáveis por conduzirem este trabalho expuseram o *zebrafish* a três concentrações de Atrazina (0,01; 0,1 e 1 $mg.L^{-1}$) pelos períodos de 5, 10, 15, 20 e 25 dias. Os resultados indicaram que em machos, a atividade da GST foi marcantemente elevada nos tratamentos às duas menores concentrações comparados com o controle durante todo o experimento. Enquanto houve uma inibição na atividade dessa enzima no grupo tratado com 1 $mg.L^{-1}$ nos dias 5 e 15. Nas fêmeas, foi detectado um aumento da enzima em 0,1 $mg.L^{-1}$ nos dias 5 e 15 e em 0,01 no dia 20, demonstrando que as alterações bioquímicas ocorreram principalmente nas menores doses. O dano às moléculas de DNA foi avaliado usando o ensaio cometa, que mede quebras das moléculas ocasionadas pelos compostos

químicos. Foi verificado dano ao DNA após a exposição à Atrazina, de maneira dose-dependente (Zhu et al., 2010).

Outro exemplo de pesticida que é muito estudado é o Glifosato. Este é um composto organofosforado comercializado desde 1974 e o herbicida mais utilizado no mundo, sendo aplicado, mas maiores culturas agrícolas, como soja, milho, trigo, algodão e café. A discussão científica sobre a sua segurança ainda não chegou a um consenso e devido a sua expressiva comercialização e movimentação econômica as controvérsias a seu respeito seguem presentes. O modelo de estudo *zebrafish* também tem sido um aliado para a elucidação da toxicidade desse químico que tem, no Brasil, um limite máximo permitido de 5.000 vezes maior que o permitido na União Europeia (Bridi et al., 2017; Rodrigues et al., 2019).

Um estudo realizado por um grupo de pesquisa do Reino Unido e publicado na revista de Ciência e Tecnologia Ambiental buscou corroborar as evidências que sugerem que tanto o produto comercial (Roundup) quanto o ingrediente ativo (Glifosato) induzem estresse oxidativo em peixes e também são apontados como responsáveis por toxicidade reprodutiva em mamíferos. Para isso, Webster e colaboradores (2014) conduziram uma exposição de 21 dias durante a reprodução de *zebrafish*, onde os animais foram expostos a 0,01; 0,5 e 10 $mg.L^{-1}$ de Roundup e 10 $mg.L^{-1}$ de Glifosato. A exposição ao Glifosato reduziu a produção de embriões, mas não a taxa de fertilização. Tanto a maior concentração de Roundup quanto a de Glifosato aumentou a mortalidade dos embriões nos estágios iniciais e desencadeou a eclosão prematura. Além disso, análises transcriptômicas das gônadas revelaram que esta mesma condição induziu mudanças na expressão dos genes que codificam aromatase (*cyp19a1*) e receptor de estrógeno 1 (*esr1*) no ovário e 3β-hidroxiesteróide desidrogenase (*hsd3b2*), catalase (*cat*), e superóxido dismutase 1 (*sod1*) nos testículos. Esses genes são responsáveis pela conversão e reconhecimento de hormônios esteroides e regulação do balanço oxidativo. Desse modo, os resultados demonstram que esses compostos químicos desencadeiam toxicidade comprometendo a capacidade reprodutiva de *zebrafish*, associada à ruptura da via de biossíntese esteroidogênica e estresse oxidativo.

CONCLUSÃO

O *zebrafish* (*Danio rerio*) é um organismo-modelo promissor utilizado para a verificação de efeitos tóxicos em testes de toxicidade aguda e principalmente de longo prazo a poluentes presentes na água. Os testes toxicológicos padronizados utilizando o *zebrafish* podem fornecer resultados em um curto período de tempo, com alta rastreabilidade por menor custo comparativo. Além disso, o uso de embriões de *zebrafish* atende aos princípios de redução, substituição e refinamento proposto para o uso racional de animais experimentais. O teste de toxicidade aguda em *zebrafish* foi padronizado e normatizado em 1984 pela Organização Internacional de Normatização (ISO 7346) e no Brasil pela Associação Brasileira de Normas Técnicas em 2016 (ABNT-NBR 15088:2016). Desde então, o uso do *zebrafish* em ecotoxicologia vem crescendo, o que contribui para a ampliação da nossa compreensão sobre os poluentes principalmente a bioacumulação, toxicidade e interação com outros poluentes ambientais. Xenobióticos com potencial de interromper o desenvolvimento humano ou causar doenças em crianças como os produtos químicos sintéticos denominados desreguladores endócrinos, fármacos antidepressivos, antibióticos, produtos químicos industriais, nanomateriais metálicos e nanopartículas de poliestireno vem sendo estudadas em *zebrafish* e os resultados confirmam alterações no desenvolvimento embrio-larval, acumulação nos tecidos, alteração da fisiologia normal e do comportamento suportando o valor translacional do modelo *zebrafish*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abozaid, H., Wessels, S., Hörstgen-Schwark, G. 2011. Effect of rearing temperatures during embryonic development on the phenotypic sex in zebrafish (*Danio rerio*). Sex Dev. 5(5):259-265.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária- ANVISA. 2020. Bisfenol A. Disponível em:<http://portal.anvisa.gov.br/alimentos/embalagens/bisfenol-a>.

Agência Pública. 2019. “Coquetel” com 27 agrotóxicos foi achado na água de 1 em cada 4 municípios. Disponível em: <https://apublica.org/2019/04/coquetel-com-27-agrotoxicos-foi-achado-na-agua-de-1-em-cada-4-municipios-consulte-o-seu/>.

Almeida, A.R., Alves, M., Domingues, I., Henriques, I. 2019a. The impact of

antibiotic exposure in water and zebrafish gut microbiomes: A 16S rRNA gene-based metagenomic analysis. Ecotoxicol. Environ. Saf. 30;186:109771.

Almeida, A.R., Tacão, M., Machado, A.L., Golovko, O., Zlabek, V., Domingues, I., Henriques, I. 2019b. Long-term effects of oxytetracycline exposure in zebrafish: A multi-level perspective. Chemosphere 222:333-344.

Andrady, A.L. 2011. Microplastics in the marine environment. Mar. Pollut. Bull. 62(8):1596-1605.

Bar-Ilan, O., Albrecht, R.M., Fako, V.E., Furgeson, D.Y., 2009. Toxicity Assessments of Multisized Gold and Silver Nanoparticles in *Zebrafish* Embryos. Small 16, 1897–1910.

Barnes, D.K., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M. 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. Philos Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci. 27; 364(1526):1985-1998.

Batley, G.E., Kirby, J.K., McLaughlin, M.J. 2013. Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments. Acc. Chem. Res. 19;46(3):854-862.

Bhagat, J., Zang, L., Nishimura, N., Shimada, Y. 2020. Zebrafish: An emerging model to study microplastic and nanoplastic toxicity. Sci. Total Environ. 14;728:138707.

Bridi, D., Altenhofen, S., Gonzalez, J.B., Reolon, G.K., & Bonan, C. D. 2017. Glyphosate and Roundup® alter morphology and behavior in zebrafish. *Toxicology*, *392*, 32–39.

British Toxicology Society- BTS. 2020. Ecotoxicology. Disponível em: <https://www.thebts.org/careers/ecotoxicology/>. Acesso em: 17/05/2020

Meyers, J.R. 2018. Zebrafish: Development of a vertebrate model organism. Current Protocols Essential Laboratory Techniques, e19.

Chen, J., Saili, K.S., Liu, Y., Li, L., Zhao, Y., Jia, Y., Bai, C., Tanguay, R.L., Dong, Q., Huang, C., 2017. Developmental bisphenol A exposure impairs sperm function and reproduction in *zebrafish*. Chemosphere 169, 262-270.

Coe, T., Söffker, M., Filby, A., Hodgson, D., Tyler, C.R., 2010. Impacts of Early Life Exposure to Estrogen on Subsequent Breeding Behavior and Reproductive Success in *Zebrafish*. Environ. Sci. Technol. 44, 6481–6487.

Disner, G.R., Falcao, M.A.P., Andrade-Barros, A.I., Leite-Santos, N.V., Soares, A.B.S., Marcolino-Souza, M., Gomes, K.S., Lima, C., Lopes-Ferreira, M. 2020. The toxic effects of glyphosate, chlorpyrifos, abamectin, and 2,4-D on animal models: a systematic review of Brazilian studies. Integr. Environ. Assess.

Manag. In press. https://doi.org/10.1002/ieam.4353

Djurisic, A.B., Leung, Y.H., Ng, A.M., Xu, X.Y., Lee, P.K., Degger, N., Wu, R.S. 2015. Toxicity of metal oxide nanoparticles: Mechanisms, characterization, and avoiding experimental artefacts. Small 11(1), 26–44.

Fan CY, Cowden J, Simmons SO, Padilla S, Ramabhadran R. 2010. Gene expression changes in developing zebrafish as potential markers for rapid developmental neurotoxicity screening. *Neurotoxicol Teratol*. 32(1):91-98.

Fenske, M., Maack, G., Schafers, C., Segner, H., 2005. An environmentally relevant concentration of estrogen induces arrest of male gonad development in *zebrafish*, *Danio rerio*. Environ. Toxicol. Chem. 24 (5), 1088–1098.

García-Cambero, J.P., Beltrán, F.J., Encinas, A., Rivas, F., Oropesa A.L. 2019. The added value of a zebrafish embryo–larval model in the assessment of wastewater tertiary treatments. Environ. Sci.: Water Res. Technol. *5*, 2269-2279.

Ghobadian, M., Nabiuni, M., Parivar, K., Fathi, M., & Pazooki, J. 2015. Toxic effects of magnesium oxide nanoparticles on early developmental and larval stages of zebrafish (*Danio rerio*). *Ecotoxicology and environmental safety*, *122*, 260–267.

Griffitt, R.J., Lavelle, C.M., Kane, A.S., Denslow, N.D., Barber, D.S. 2013. Chronic nanoparticulate silver exposure results in tissue accumulation and transcriptomic changes in zebrafish. Aquat. Toxicol. 15;130-131:192-200.

Guo Y, Chen L, Wu J, Jianghuan H, Lihua Y, Qiangwei W, Wei Z, Jae-Seong L, Bingsheng Z. 2019. Parental co-exposure to bisphenol A and nano-TiO_2 causes thyroid endocrine disruption and developmental neurotoxicity in zebrafish offspring. *Sci Total Environ*. 950(Pt 1):557-565.

He, J., Yang, D., Wang, C., Liu, W., Liao, J., Xu, T., Bai, C., Chen, J., Lin, K., Huang, C., Dong, Q., 2011. Chronic *zebrafish* low dose decabrominated diphenyl ether (BDE-209) exposure affected parental gonad development and locomotion in F1 offspring. Ecotoxicology 20,1813–1822.

Horie, Y., Yamagishi, T., Takahashi, H., Shintaku, Y., Iguchi, T., Tatarazako, N. 2017. Assessment of the lethal and sublethal effects of 20 environmental chemicals in zebrafish embryos and larvae by using OECD TG 212. J. Applied Toxicol. 37(10), 1245– 1253.

Hosseini, S., Ha, N.T., Simianer, H., Falker-Gieske, C., Brenig, B., Franke, A., Hörstgen-Schwark, G., Tetens, J., Herzog, S., Sharifi, A.R. 2019. Genetic mechanism underlying sexual plasticity and its association with colour patterning in zebrafish (*Danio rerio*). BMC Genomics 6;20(1):341.

Howe, K., Clark, M.D., Torroja, C.F., Torrance, J., Berthelot, C., Muffato, M., Collins, J.E., Humphray, S., McLaren, K., Matthews, L., McLaren, S., Sealy, I., Caccamo, M., Churcher, C., Scott, C., Barrett, J.C., Koch, R., Rauch, G.J., White, S., Chow, W., Kilian, B., Quintais, L.T., Guerra-Assunção, J.A., Zhou, Y., Gu, Y., Yen, J., Vogel, J.H., Eyre, T., Redmond, S., Banerjee, R., Chi, J., Fu, B., Langley, E., Maguire, S.F., Laird, G.K., Lloyd, D., Kenyon, E., Donaldson, S., Sehra, H., Almeida-King, J., Loveland, J., Trevanion, S., Jones, M., Quail, M., Willey, D., Hunt, A., Burton, J., Sims, S., McLay, K., Plumb, B., Davis, J., Clee, C., Oliver, K., Clark, R., Riddle, C., Elliot, D., Threadgold, G., Harden, G., Ware, D., Begum, S., Mortimore, B., Kerry, G., Heath, P., Phillimore, B., Tracey, A., Corby, N., Dunn, M., Johnson, C., Wood, J., Clark, S., Pelan, S., Griffiths, G., Smith, M., Glithero, R., Howden, P., Barker, N., Lloyd, C., Stevens, C., Harley, J., Holt, K., Panagiotidis, G., Lovell, J., Beasley, H., Henderson, C., Gordon, D., Auger, K., Wright, D., Collins, J., Raisen, C., Dyer, L., Leung, K., Robertson, L., Ambridge, K., Leongamornlert, D., McGuire, S., Gilderthorp, R., Griffiths, C., Manthravadi, D., Nichol, S., Barker, G., Whitehead, S., Kay, M., Brown, J., Murnane, C., Gray, E., Humphries, M., Sycamore, N., Barker, D., Saunders, D., Wallis, J., Babbage, A., Hammond, S., Mashreghi-Mohammadi, M., Barr, L., Martin, S., Wray, P., Ellington, A., Matthews, N., Ellwood, M., Woodmansey, R., Clark, G., Cooper, J., Tromans, A., Grafham, D., Skuce, C., Pandian, R., Andrews, R., Harrison, E., Kimberley, A., Garnett, J., Fosker, N., Hall, R., Garner, P., Kelly, D., Bird, C., Palmer, S., Gehring, I., Berger, A., Dooley, C.M., Ersan-Ürün, Z., Eser, C., Geiger, H., Geisler, M., Karotki, L., Kirn, A., Konantz, J., Konantz, M., Oberländer, M., Rudolph-Geiger, S., Teucke, M., Lanz, C., Raddatz, G., Osoegawa, K., Zhu, B., Rapp, A., Widaa, S., Langford, C., Yang, F., Schuster, S.C., Carter, N.P., Harrow, J., Ning, Z., Herrero, J., Searle, S.M., Enright, A., Geisler, R., Plasterk, R.H., Lee, C., Westerfield, M., de Jong, P.J., Zon, L.I., Postlethwait, J.H., Nüsslein-Volhard, C., Hubbard, T.J., Roest Crollius, H., Rogers, J., Stemple, D.L. 2013. The zebrafish reference genome sequence and its relationship to the human genome. Nature 25; 496(7446): 498-503.

Hussain, B., Sultana, T., Sultana, S., Masoud, M.S., Ahmed, Z., Mahboob, S. 2018. Fish eco-genotoxicology: Comet and micronucleus assay in fish erythrocytes as in situ biomarker of freshwater pollution. Saudi J. Biol. Sci. 25:393–398.

International Organization for Standardization. 1996. Water quality—Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish [*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)]— Part 1: Static method. ISO 7346-1. Geneva, Switzerland.

Jacobson, J.L., Muckle, G., Ayotte, P., Dewailly, E., Jacobson, S.W. 2015. Relation of prenatal methylmercury exposure from environmental sources to childhood IQ. Environ. Health Perspect .123:827–833.

Laing, L.V., Viana, J., Dempster, E.L., Trznadel, M., Trunkfield, L.A., Uren Webster, T.M., van Aerle, R., Paull, G.C., Wilson, R.J., Mill, J., Santos, E.M.

2016. Bisphenol A causes reproductive toxicity, decreases dnmt1 transcription, and reduces global DNA methylation in breeding zebrafish (*Danio rerio*). Epigenetics 2;11(7):526-538.

Landrigan, P.J., Goldman, L.R. 2011. Children's vulnerability to toxic chemicals: a challenge and opportunity to strengthen health and environmental policy. Health Affairs (Millwood). 30(5):842-850.

Larsen, M.G., Hansen, K.B., Henriksen, P.G., Baatrup, E. 2008. Male zebrafish (*Danio rerio*) courtship behaviour resists the feminizing effects of 17α-ethinylestradiol—Morphological sexual characteristics do not. Aquat. Toxicol. 87, 234–244.

Le Fol, V., Aït-Aïssa, S., Sonavane, M., Porcher, J.M., Balaguer, P., Cravedi, J.P., Zalko, D., & Brion, F. 2017. In vitro and in vivo estrogenic activity of BPA, BPF and BPS in zebrafish-specific assays.*Ecotoxicology and environmental safety*,*142*, 150–156.

Lermen, J., Bernieri, T., Rodrigues, I.S., Suyenaga, E. S., & Ardenghi, P. G. 2018. Pesticide exposure and health conditions among orange growers in Southern Brazil. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, *53*(4), 215–221.

Levin, E.D., Chrysanthis, E., Yacisin, K., Linney, E., 2003. Chlorpyrifos exposure of developing *zebrafish*: effects on survival and long-term effects on response latency and spatial discrimination. Neurotoxicol. Teratol. 25, 51–57.

Li, C., Chen, Q., Zhang, X., Snyder, S.A., Gong, Z., Lam, S.H. 2018. An integrated approach with the zebrafish model for biomonitoring of municipal wastewater effluent and receiving waters. Water Res. 15; 131:33-44.

Li, S., Wu, Q., Sun, Q., Coffin, S., Gui, W., Zhu, G. Parental exposure to tebuconazole causes thyroid endocrine disruption in zebrafish and developmental toxicity in offspring. *Aquat Toxicol*. 211:116-123.

Liew, W.C., Bartfai, R., Lim, Z., Sreenivasan, R., Siegfried, K.R., Orban, L. 2012. Polygenic sex determination system in zebrafish. PLoS One 7(4):e34397.

López Nadal, A., Peggs, D., Wiegertjes, G.F., Brugman, S. 2019. Corrigendum: Exposure to Antibiotics Affects Saponin Immersion-Induced Immune Stimulation and Shift in Microbial Composition in Zebrafish Larvae. Front. Microbiol. 3;10:1242.

Lu, Y., Zhang, Y., Deng, Y., Jiang, W., Zhao, Y., Geng, J., Ding, L., Ren, H. 2016. Uptake and Accumulation of Polystyrene Microplastics in Zebrafish (*Danio rerio*) and Toxic Effects in Liver. Environ. Sci. Technol. 5; 50(7):4054-4060.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C. 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Sci. Total Environ. 473–474: 619-641.

Luzio, A., Santos, D., Fontaínhas-Fernandes, A.A., Monteiro, S.M., Coimbra, A.M. 2016. Effects of 17α-ethinylestradiol at different water temperatures on zebrafish sex differentiation and gonad development. Aquat. Toxicol. 174:22-35.

Moschet, C., Götz, C., Longrée, P., Hollender, J., Singer, H. 2013. Multi-level approach for the integrated assessment of polar organic micropollutants in an international lake catchment: the example of Lake Constance. Environ. Sci. Technol. 2;47(13):7028-7036.

Murayama, E., Kissa, K., Zapata, A., Mordelet, E., Briolat, V., Lin, H.F., Handin, R.I., Herbomel, P. 2006**.** Tracing hematopoietic precursor migration to successive hematopoietic organs during zebrafish development. Immunity 25:963-975.

Nowakowska, K., Giebułtowicz, J., Kamaszewski, M., Adamski, A., Szudrowicz, H., Ostaszewska, T., Solarska-Dzięciołowska, U., Nałęcz-Jawecki, G., Wroczyński, P., Drobniewska, A. 2020. Acute exposure of zebrafish (*Danio rerio*) larvae to environmental concentrations of selected antidepressants: Bioaccumulation, physiological and histological changes. Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol. 229:108670.

Nyholm, J.R., Norman, A., Norrgren, L., Haglund, P., Andersson, P.L., 2008. Maternal transfer of brominated flame retardants in *zebrafish* (*Danio rerio*). Chemosphere 73, 203–208.

Olsvik, P.A., Whatmore, P., Penglase, S.J., Skjærven, K.H., Anglès d'Auriac, M., Ellingsen, S. 2019. Associations Between Behavioral Effects of Bisphenol A and DNA Methylation in Zebrafish Embryos. Front. Genet. 8;10:184. Erratum in: Front. Genet. 2020 Feb 12;11:107.

Pecoraro, R., Marino, F., Salvaggio, A., Capparucci, F., Di Caro, G., Iaria, C., Salvo, A., Rotondo, A., Tibullo, D., Guerriero, G., Scalisi, E. M., Zimbone, M., Impellizzeri, G., & Brundo, M. V. 2017. Evaluation of Chronic Nanosilver Toxicity to Adult Zebrafish. *Frontiers in physiology*, *8*, 1011.

Peng, Y., Hall, S., Gautam, L. 2016. Drugs of abuse in drinking water – a review of current detection methods, occurrence, elimination and health risks. TrAC - Trends Anal. Chem. 85:232–240.

Pitt, J.A., Kozal, J.S., Jayasundara, N., Massarsky, A., Trevisan, R., Geitner, N., Wiesner, M., Levin, E.D., Di Giulio, R.T. 2018. Uptake, tissue distribution, and toxicity of polystyrene nanoparticles in developing zebrafish (*Danio rerio*). Aquat. Toxicol. 194:185-194.

Rodrigues, L.B., Costa, G.G., Thá, E.L, Silva, L.R., Oliveira, R., Leme, D.M., Cestari, M.M., Grisolia, C.K., Valadares, M.C., Oliveira, G.A.R. 2019. Impact of the glyphosate-based commercial herbicide, its components and its metabolite AMPA on non-target aquatic organisms. Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen. 842: 94-101.

Russell, W.M.S., Burch, R.L., 1959. The Principles of Humane Experimental Technique. Methuen, London.

Santos, D., Luzio, A., Coimbra, A.M. 2017. Zebrafish sex differentiation and gonad development: A review on the impact of environmental factors. Aquat Toxicol. 191:141-163.

Santos, R., Piccoli, C., Cremonese, C., & Freire, C. 2019. Thyroid and reproductive hormones in relation to pesticide use in an agricultural population in Southern Brazil. *Environmental research*, *173*, 221–231.

Siddiqi, M.A., Laessig, R.H., Reed, K.D. 2003. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants-Old Diseases. Clin. Med. Res. 1(4):281-290.

Streisinger, G., Walker, C., Dower, N., Knauber, D., Singer, F. 1981. Production of clones of homozygous diploid zebra fish (Brachydanio rerio). Nature 291:293–296.

Swan, S.H., Main, K.M., Liu, F., Stewart, S.L., Kruse, R.L., Calafat, A.M., Mao, C.S., Redmon, J.B., Ternand, C.L., Sullivan, S., Teague, J.L. 2005. Study for Future Families Research Team. Decrease in anogenital distance among male infants with prenatal phthalate exposure. Environ. Health Perspect. 113(8):1056-1061.

Ternes, T.A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research, 32(11):3245-3260.

Thompson, F., de Oliveira, B.C., Cordeiro, M.C., Mais, B.P., Rangel, T.P., Paz, P., Freitas, T., Lopes, G., Silva, B.S., Cabral, A.S., Soares, M., Lacerda, D., Dos Santos Vergilio, C., Lopes-Ferreira, M., Lima, C., Thompson, C., de Rezende, C.E. 2020. Severe impacts of the Brumadinho dam failure (Minas Gerais, Brazil) on the water quality of the Paraopeba River. Sci. Total Environ. 25;705:135914.

van Pomeren, M., Brun, N.R., Peijnenburg, W.J.G.M., Vijver, M.G. 2017. Exploring uptake and biodistribution of polystyrene (nano)particles in zebrafish embryos at different developmental stages. Aquat. Toxicol. 190:40-45.

Veneman, W.J., Spaink, H.P., Brun, N.R., Bosker, T., Vijver, M.G. 2017. Pathway analysis of systemic transcriptome responses to injected polystyrene particles in zebrafish larvae. Aquat. Toxicol. 190:112-120.

Villamizar, N., Ribas, L., Piferrer, F., Vera, L.M., Sánchez-Vázquez, F.J. 2012. Impact of daily thermocycles on hatching rhythms, larval performance and sex differentiation of zebrafish. PLoS One 7(12):e52153.

Walter, J.M., Lopes, F.A.C., Lopes-Ferreira, M., Vidal, L.M., Leomil, L., Melo, F., de Azevedo, G.S., Oliveira, R.M.S., Medeiros, A.J., Melo, A.S.O., De Rezende, C.E., Tanuri, A., Thompson, F.L. 2018. Occurrence of Harmful Cyanobacteria in Drinking Water from a Severely Drought-Impacted Semi-arid Region. Front. Microbiol. 9:176.

Webster, T.M.U., Laing, L.V., Florance, H., Santos E.M., 2014. Effects of Glyphosate and its Formulation, Roundup, on Reproduction in *Zebrafish* (*Danio rerio*). Environ. Sci. Technol. 48, 1271−1279.

Westerfield, M. 1995. The Zebrafish Book: A Guide for the Laboratory Use of Zebrafish (*Brachydanio rerio*). University of Oregon Press, Eugene, OR.

Zhou, L., Limbu, S.M., Shen, M., Zhai, W., Qiao, F., He, A., Du, Z.Y., Zhang, M. 2018. Environmental concentrations of antibiotics impair zebrafish gut health. Environ. Pollut. 235:245-254.

Zhu, L., Dong, X., Xie, H., Wang, J., Wang, J., Su, J., Yu, C., 2010. DNA Damage and Effects on Glutathione-STransferase Activity Induced by Atrazine Exposure in *Zebrafish* (*Danio rerio*). Environ. Toxicol. 26, 480-488.

Zhu, X., Tian, S., Cai, Z., 2012. Toxicity Assessment of Iron Oxide Nanoparticles in *Zebrafish* (*Danio rerio*) Early Life Stages. PLoS ONE 7, e46286.

CAPÍTULO VIII

Comportamiento animal como indicador de la calidad de cuerpos de agua dulce

Morelia Camacho-Cervantes[1], *Constantino Macías Garcia[2]

[1]Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, Mexico City, Mexico.
[2]Instituto de Ecología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, Mexico City, Mexico.

*maciasg@unam.mx

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-08

RESUMEN

Los ecosistemas de agua dulce son importantes reservorios de biodiversidad y provisores de servicios ecosistémicos. Al ser típicamente ecosistemas inmersos en una matriz de ambientes terrestres, constituyen islas de las que no pueden escapar fácilmente los organismos que los habitan, los cuales por ello particularmente vulnerables a las alteraciones del hábitat. El comportamiento es la primera herramienta con que cuentan los animales para lidiar con estos cambios, ya que ocurren e manera inmediata, y al ser evidente para los observadores resulta útil como bioindicador de alerta temprana. En este capítulo discutimos algunas metodologías para el estudio del comportamiento con fines de monitorear la calidad de los cuerpos acuáticos. Concluimos que el comportamiento es una herramienta de bioindicación útil y de bajo costo que favorece prácticas tanto de prevención como de monitoreo.

Palabras-clave: Conducta animal; Bioindicadores; Registro de conducta; Conservación biológica; Degradación ambiental

ECOSISTEMAS DE AGUA DULCE Y SUS AMENAZAS

Los ecosistemas de agua dulce están entre los más alterados del mundo. Estos proveen importantes servicios ecosistémicos, como la provisión de agua o comida (Brauman et al., 2007) y el control del clima (Krinner, 2003; Samuelsson et al., 2010). Debido a ello están sujetos a constante e intensa presión antropogénica (García-Berthou et al., 2015). A nivel global, solamente el 0.01% del agua es dulce, y los ecosistemas que conforma cubren el 0.8% de la superficie de la Tierra. Sin embargo su riqueza biológica es desproporcionadamente grande: en los cuerpos de agua dulce se encuentran por lo menos 100.000 especies, lo que representa el 6% de todas las especies descritas (Dudgeon et al., 2006). Por ejemplo, México alberga en su territorio el 6% de las especies de peces de agua dulce del mundo, lo que equivale al 60% de las especies de América del Norte; es decir, 506 especies pertenecientes a 47 familias (De La Vega-Salazar et al., 2003). Los cambios y perturbaciones en la calidad del agua ponen en riesgo la supervivencia y condición de las comunidades que habitan en ellos (Vorosmarty et al., 2010). Cuando los ecosistemas de agua dulce se ven alterados en su equilibrio no solo se afecta la conservación de su biodiversidad sino que también disminuye su capacidad de proveer los servicios ecosistémicos a las especies que los rodean, incluidos los humanos. En la actualidad, los ecosistemas de agua dulce están perdiendo biodiversidad más rápidamente que los ecosistemas terrestres, lo que es coincidente con la presión que los humanos ejercen sobre ríos y lagos (Dudgeon et al., 2006). En el último siglo, la contaminación química debida a las actividades humanas es uno de los principales factores de estrés en los sistemas de agua continentales (Gutierrez et al., 2012).

Al igual que las islas, los cuerpos de agua dulce son particularmente vulnerables al cambio debido a que las comunidades que viven en ellos están aisladas por la barrera natural que representan los sistemas que los rodean, y no pueden aprovechar directamente los recursos que están fuera de los ríos o lagos. Esto es de particular importancia para las especies con alta endemicidad, que son características de los cuerpos de agua dulce (Moyle & Light, 1996). Las amenazas a la biodiversidad dulceacuícola se pueden agrupar en cinco grandes categorías: sobre explotación, contaminación del

agua, modificación de los cauces, degradación o destrucción de hábitat, e invasión por especies exóticas (Dudgeon et al., 2006). Mientras que la sobre explotación afecta principalmente a los vertebrados que pueden ser para consumo humano o que son de interés como mascotas, el resto de las categorías tienen consecuencias para todas las especies que cohabitan en cuerpos de agua dulce. Por ejemplo, la contaminación debida al constante vertedero de aguas negras o residuos industriales, cuando provoca cambios drásticos en la química del agua, puede generar zonas muertas (áreas con muy poco o nada de oxígeno donde prácticamente ningún organismo puede sobrevivir). Por su parte, las especies invasoras son la segunda causa más importante de extinción de peces en Norte América (Clavero y Garcia-Berthou, 2005) y los peces dulceacuícolas están entre los vertebrados invasores más frecuentes. La introducción de estas especies generalmente conlleva a desequilibrios ecológicos que también pueden ser catastróficos e irreversibles (Gesundheit y Macías-Garcia, 2018).

Comportamiento animal y el medio ambiente

El comportamiento juega un papel clave en la supervivencia de los organismos; es más flexible, e incluso reversible, y por lo tanto más fácil de ajustar a las nuevas condiciones ambientales que, por ejemplo, los rasgos morfológicos o de historias de vida, que requieren más tiempo y tienden a ser permanentes (Magurran, 1999; Krause y Ruxton, 2002). Además, incluso si las adaptaciones morfológicas se dan a tiempo, estas pueden ser ineficaces si no van acompañadas del comportamiento adecuado (Magurran, 1999). El comportamiento se ve afectado por factores antropogénicos, y estos cambios generan modificaciones en las dinámicas poblacionales; Fig. 1. Entonces la supervivencia, establecimiento y dispersión de las especies están ligados a su manera de interactuar con el medio.

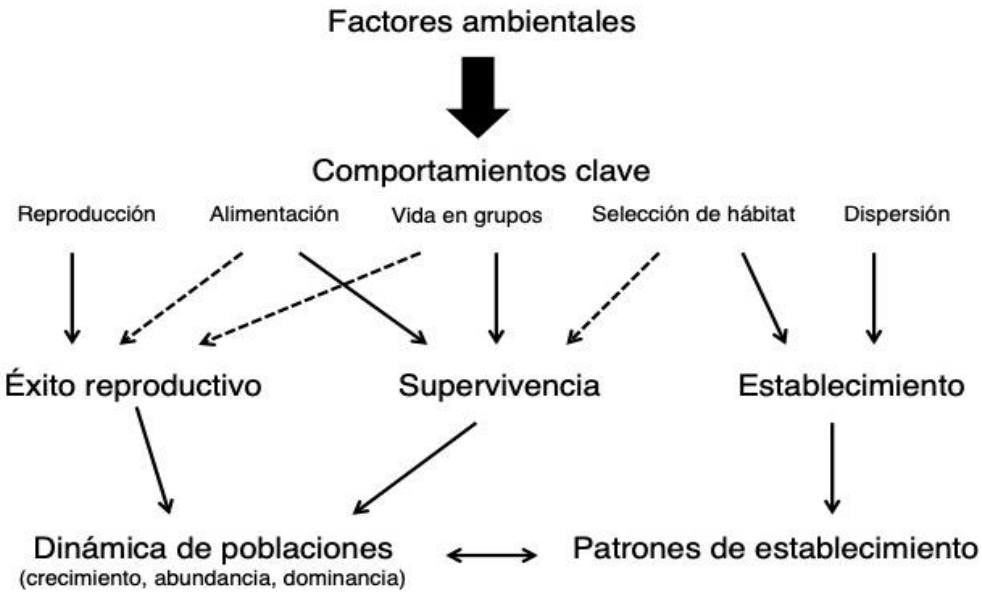


Fig. 1. Diagrama de interacciones entre comportamientos clave que se ven afectados por factores ambientales y la dinámica de poblaciones y patrones de establecimiento (modificada de Bessa Gomes y Sarrazin, 2016).

El comportamiento animal, no es solo una herramienta de interacción con el medio; además permite la comunicación entre individuos mediante señales que tienen como propósito transmitir un mensaje. En el proceso de la emisión y recepción de mensajes a través del comportamiento se generan patrones de conducta como pueden ser movimientos del cuerpo, expresiones faciales, sonidos, cambios de coloración, entre otros (Mathur, 2010). Estos patrones de conducta pueden verse alterados si el medio que rodea a los individuos cambia. Es por esto que el estudio directo e indirecto del comportamiento puede ser de gran valor para prevenir más pérdida de biodiversidad (Araújo et al., 2018; Silva et al., 2018).

Los umbrales en la toma de decisiones de un individuo con respecto a cómo reaccionar ante situaciones vitales, tales como la elección de pareja o la evasión de depredadores, se ven afectados por las condiciones ambientales locales, y los errores que cometa tendrán repercusiones en su adecuación (Robertson et al., 2013). Producto de la contaminación en los cuerpos de agua, las especies pueden llegar invertir menos en su reproducción o a invertir de manera errónea. Para las especies que seleccionan pareja a través de cortejos o evaluación de ornamentos, la comunicación visual es indispensable y en el

agua la comunicación visual depende de las propiedades de transmisión de luz de la misma (Lythgoe, 1984). Como consecuencia de la contaminación una de las primeras propiedades que cambian en el medio acuoso es la turbidez y esta puede limitar e incluso llegar a impedir del todo la comunicación visual entre organismos (Lythgoe, 1984; Candolin et al., 2007). Por ejemplo, en el Lago Victoria cohabitan diferentes especies de cíclidos que son muy parecidos entre sí, las hembras de estas especies distinguen a los machos de su especie a través de la identificación de sus patrones de colores; un estudio llevado a cabo por Maan y colaboradores en 2010 demostró que la turbidez en el agua enmascara los ornamentos de los machos de la familia Pundamilia. En este estudio se demostró que debido al cambio en la turbidez del lago las hembras de *Pundamilia pundamilia* y *Pundamilia nyererei* incurren en reproducción híbrida debido a que no logran distinguir los patrones de coloración de los machos de su especie. Al interferir con señales químicas, otras formas de contaminación han conducido a la hibridación entre especies del género *Xiphophorus* (los peces vivíparos llamados cola de espada; Fisher et al., 2006). Aún cuando no conduzca a la hibridación, la contaminación puede conducir a apareamientos desventajosos al devaluar el costo de las señales, lo que facilita que individuos de baja calidad fenotípica produzcan señales que normalmente indicarían alta calidad (Candolin, 2009).

La conducta como indicador

Los bioindicadores son organismos que por su presencia, abundancia o comportamiento pueden revelar el estado del ecosistema en el que son encontrados (Metcalfe ,1989). Esto es, podrían indicar si este ecosistemas está funcionando de manera “normal” o si está sucediendo algo que no es común. Estos bioindicadores funcionan de manera bidireccional, tanto para indicar si el ecosistema está deteriorado como para indicar si está mejorando. Por ejemplo, el arroyo Maroaga, en el Amazonas Brasileño, fue monitoreado por Uherek y Pinto Gouveia en 2014 para evaluar su estado de conservación utilizando macroinvertebrados acuáticos suficientemente grandes para verse sin la ayuda de un microscopio. Tomando en cuenta el número de individuos encontrados y los taxa a los que pertenecen se concluyó que el arroyo Maroaga tiene un

estado de conservación bueno, que se traduce como limpio o no alterado significativamente (Uherek y Pinto Gouveia, 2014).

Como consecuencia de las actividades agropecuarias, farmacéuticas e industriales en general, los cuerpos de agua continentales están aumentando cada vez más sus concentraciones de xenobioticos. Los efectos de estas sustancias se pueden ver reflejados en todos los aspectos de la biología de los organismos acuáticos, dependiendo de las concentraciones. Su influencia en el comportamiento es lo que resulta aparente inicialmente. Por ejemplo, la presencia de herbicidas en el medio acuático provoca cambios en los patrones de nado de los peces, pérdida de balance y espasmos, mientras que las larvas de mosquito son más tolerantes pero en altas concentraciones del herbicida las larvas tienden a nadar en la superficie en grupos, lo que denota un problema respiratorio (Farah et al., 2004). Existen diferentes métodos en laboratorio para evaluar las concentraciones de contaminantes en el agua, pero estos pueden llegar a ser costosos o no estar disponibles oportunamente. El comportamiento de los organismos dulceacuícolas, en cambio, puede ser un indicador temprano del estado del ecosistema que tiene un costo muy bajo y es eficaz. Los microcrustaceos (aquellos solo pueden observarse con ayuda del microscopio), por ejemplo, son uno de los grupos reconocidos como más sensibles a la contaminación en el agua, particularmente se les ha estudiado para identificar su reacción a la presencia de metales pesados (e.g., Bossuyt y Janssen, 2005; Lopes et al., 2004) y pesticidas (e.g., De Lorenzo et al., 2002; Rosa et al., 2008). Un ejemplo puntual es el estudio que llevaron a cabo Gutierrez y colaboradores en 2012, quienes evaluaron el comportamiento de escape de microcrustáceos (copépodos y cladóceros) del Río Paraná cuando están expuestos a insecticidas (endosulfán organoclorado) y sales metálicas (sulfato de cobre y dicromato de potasio). En este estudio los autores reconocieron dos tipos de respuesta en los organismos expuestos a bajas concentraciones de estos xenobioticos: hiperactividad y mayor estado de alerta o completa perdida de la habilidad de escape. Como los microcrustáceos tienen la capacidad de controlar explosiones algales a través de la presión de forrajeo que ejercen sobre éstas, el que pierdan del todo la capacidad de evadir depredadores representa una amenaza al equilibrio del sistema (Gutierrez et al., 2012).

Estudios como éste que contemplen otras especies y otros contaminantes tienen el potencial de complementar y algunas veces hasta reemplazar las herramientas de laboratorio en las valoraciones de riesgo y el monitoreo de ecosistemas.

Métodos de estudio del comportamiento con fines de conservación

Los estudios de comportamiento generales sin duda son de uso en conservación, sin embargo, muchas veces están hechos pensando en una descripción etológica que complemente el entendimiento de la biología de una especie y no necesariamente están enfocados en resolver o identificar un problema ambiental. Para diseñar estrategias de manejo que tomen en cuenta el comportamiento como bioindicador y que además sean eficientes, es importante entender cómo el comportamiento alimenta los planes de manejo y además los retroalimenta, es decir, el comportamiento también puede indicarnos si una estrategia está funcionando o no; Fig. 2.

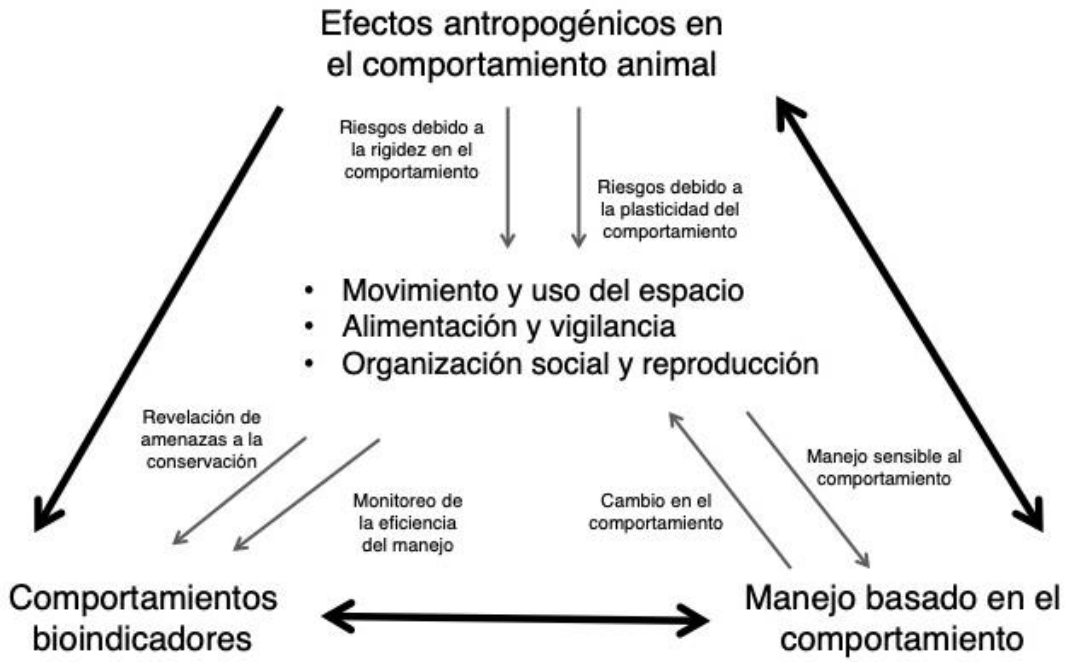


Fig. 2. Diagrama de interacciones entre el comportamiento y las estrategias de manejo. Los bioindicadores funcionan tanto para diseñar como para monitorear la efectividad (modificada de Swaddle, 2016).

Los estudios del comportamiento para conservación, de acuerdo con Buchloz (2007), tienen implícito un marco de referencia que se denomina “las cuatro preguntas de Tinbergen”. Estas preguntas son: (1) sobre mecanismos, ¿cómo un organismo lleva a cabo un determinado comportamiento?, (2) sobre ontogenia, ¿cómo adquieren los individuos estos mecanismos a través de su desarrollo?, (3) sobre funcionalidad, ¿para qué le sirve a un individuo llevar a cabo determinado comportamiento?, y (4) sobre filogenia, ¿cómo evolucionó este comportamiento? (Tinbergen, 1963). Nikolaas Tinbergen fue un zoólogo neerlandés que se hizo acreedor a un Premio Nobel por su trabajo en etología en 1973. Él propuso estas cuatro preguntas como una forma de guiar los estudios de comportamiento, y esto resulta útil ya que nos lleva a considerar explicaciones distintas y complementarias para el mismo comportamiento. Mientras que las primera y tercera responden al cómo, la segunda y cuarta responden al por qué. Estudiar cómo un organismo lleva a cabo una actividad es estudiar el sistema sensorial, motriz y endocrino, y cómo el medio afecta estos sistemas. Estudiar por qué un organismo llegó a comportarse de cierta manera nos lleva a estudiar la historia reciente y evolutiva del mismo, ¿qué pasó internamente y en el medio que lo rodeaba para que en un momento puntual se comportara de cierta manera? En el contexto de la evaluación del ambiente, el estudio de las causas próximas o mecanismos nos informa sobre la manera en que las alteraciones del hábitat afectan a los organismos, mientras que el estudio de la funcionalidad nos indica las consecuencias de esas alteraciones para la supervivencia de las especies de interés (Burkhardt, 2005).

En cuanto a los métodos que se pueden utilizar para investigar comportamiento, proponemos que pueden dividirse de manera general en dos categorías; directos e indirectos. Los métodos directos se caracterizan por el registro del comportamiento de un individuo en el momento en el que está sucediendo la acción, ya sea a través de un observador o mediante el uso de videocámaras. En los métodos indirectos, por otro lado, el comportamiento es descifrado a través de investigar los rastros que dejan los organismos, por ejemplo refugios o heces. En ambientes acuáticos los rastros que dejan los individuos son difíciles de identificar y salvo algunas excepciones, no

permanecen en el mismo lugar por la propia naturaleza del sistema; lo más eficiente entonces es utilizar métodos directos.

Antes de poder identificar una especie que pueda funcionar como indicador del estado del ambiente, es necesario conocer cómo se comporta de manera "normal", para lo cual los estudios descriptivos básicos son indispensables. Luego, se pueden hacer pruebas de comportamiento en ambientes alterados de dos formas; in situ, es decir en el cuerpo de agua donde habita la especie, o en laboratorio. Los estudios de campo tienen el valor agregado de proveer información más realista debido a que el escenario es aquel al que se enfrentan los individuos, pero tienen la desventaja de que no se pueden controlar muchas variables (por ejemplo la precipitación, la temperatura, corriente, entre otros) que añaden variabilidad, o "ruido" a la respuesta de los comportamientos que se están registrando. Los estudios en laboratorio nos permiten controlar el ambiente casi por completo y determinar las concentraciones o combinaciones de variables a probar e incluso las interacciones con otros factores.

Un ejemplo de la combinación de estudios en campo y laboratorio para identificar especies con potencial de indicador es el del sistema de lagos del Parque Nacional Lagunas de Zempoala en el centro de México; donde hay un lago invadido por el pez poecílido invasor (*Pseudoxiphophorus bimaculatus*) y otro sin invadir. En ambos lagos habita el pez goodeido (*Girardinichthys multiradiatus*) que es endémico de la zona. En la tesis de Palomera-Hernadez (2019) se estudió cómo la presencia del poecílido invasor afecta el comportamiento del goodeido. En su estudio ella evaluó los efectos de la convivencia generacional (los individuos provenían o de un lago invadido o de un lago sin invasores), durante el desarrollo hasta la edad adulta, y de la convivencia inmediata durante las pruebas de forrajeo. El método incluyó siete escenarios de temperatura distintos buscando el posible efecto de una sinergia entre las variables (el posible efecto potenciado de las invasiones biológicas y del cambio global al actuar conjuntamente). Los resultados de esta tesis demuestran que los peces nativos provenientes de la población sin experiencia con los peces invasores son más eficientes al alimentarse cuando la temperatura aumenta, efecto que es neutralizado por la presencia de

invasores. Por su parte, Ramírez Carillo y Macias Garcia (2015) compararon la abundancia de los juveniles del goodeido mexicano y del poecilido invasor, encontraron que en el lago invadido el goodeido tiene dos picos reproductivos y únicamente es abundante en invierno cuando el poecílido invasor es escaso (Fig. 3). Destaca el hecho de que en el lago que no está invadido, el patrón es diferente; en invierno hay menor abundancia pero la especie se mantiene estable. Los resultados de estos dos estudios hacen posible percibir tempranamente si un lago que se piense sin invasores está siendo invadido a través de advertir los cambios en el comportamiento de especies nativas, sea el cambio en su comportamiento de forrajeo o sus patrones reproductivos.

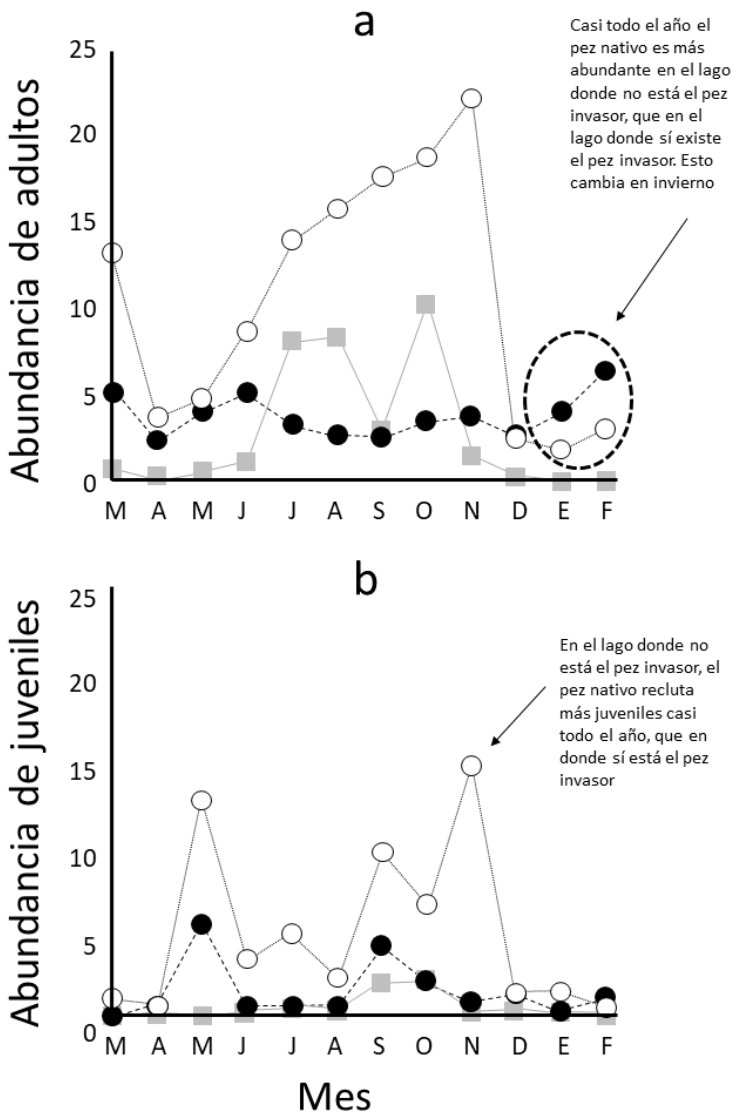


Fig. 3. a) La abundancia (número total de individuos por especie por número de puntos de muestreo en cada lago) de adultos de *G. multiradiatus* fue menor en el lago Zempoala (círculos negros) que en el lago Tonatiahua (círculos blancos) excepto en

los meses fríos. El invasor *P. bimaculatus* (cuadros grises) fue más abundante solo en el verano. b) Hay un efecto negativo en la abundancia de juveniles de *G. multiradiatus* en Zempoala (círculos negros) por la presencia del invasor *P. bimaculatus* (círculos grises) tomando como base la abundancia de juveniles nativos en Tonatiahua (círculos blancos) (modificado de Ramírez Carillo y Macías Garcia, 2015)

Incluso si se controlan en laboratorio las variables importantes (concentración de contaminantes, fotoperiodo, estructura social, etc.), es posible agregar realismo a los estudios al enfocarse en conductas que sean naturalmente relevantes. Por ejemplo, podemos evaluar la supervivencia (y el crecimiento), o la motilidad (cantidad de movimiento) de peces expuestos a insecticidas o a especies invasoras (Arellano-Aguilar y Macías Garcia, 2008a; Rueda-Jasso et al, 2014; Caballero-Viñas et al., 2017), o bien podemos evaluar el impacto de la exposición a, por ejemplo insecticidas o parásitos en la conducta de cortejo de los peces (Arellano-Aguilar y Macías Garcia, 2008b; Ávila et al., 2011). La ventaja de esta última aproximación es que podemos detectar efectos potencialmente negativos para las poblaciones incluso cuando la concentración de contaminantes en el ambiente es subletal (Barbosa Valero et al., 2011).

CONCLUSIONES

Los ambientes acuáticos se caracterizan por cadenas tróficas fuertes que se ven fácilmente afectadas por el calentamiento global, fragmentación, introducción y establecimiento de especies invasoras, entre otros (Carpenter et al. 1985, Pace et al. 1999). Todas las investigaciones de ciencia básica que se han hecho son de utilidad en la selección de especies que funcionen como bioindicador, sin embargo, aún hay que promover la investigación enfocada a generar herramientas viables que contribuyan a la solución de problemas ambientales. Tenemos que reconocer que la pérdida de global de biodiversidad está sucediendo más rápido que nunca, además de encontrar mecanismos para prevenirla hay que adoptar políticas de manejo que reconcilien la fuerte presión que hay por el uso de agua para servicios a la sociedad y la imperante necesidad de preservar los ecosistemas que sustentan estos servicios. El comportamiento como bioindicador de la salud de un ecosistema es una

herramienta útil y de bajo costo que favorece políticas tanto de prevención como de monitoreo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Araújo, C.V.M., Silva, D.C.V.R., Gomes, L.E.T., et al., 2018. Habitat fragmentation caused by contaminants: Atrazine as a chemical barrier isolating fish populations. Chemosphere, 193, 24–31.

Arellano-Aguilar, O., Macías Garcia, C., 2008a. Exposure to pesticides impairs the expression of fish ornaments reducing the availability of attractive males. Proc. R. Soc. B. 275,1343-1350.

Arellano-Aguilar, O., Macías Garcia, C., 2008b. Effects of Methyl Parathion Exposure on Development and Reproduction in the Viviparous Fish *Girardinichthys multiradiatus*. Env. Toxicol. 24(2),178-186.

Ávila, E., Valero, A., Macías Garcia, C., 2011. Componentes conductuales del cortejo incrementan la exposición a parásitos en el pez vivíparo *Xenoophorus captivus*. TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas 14(2),75-81.

Barbosa Valero, I., Arellano-Aguilar, O., Macías Garcia, C., 2011. Organophosphorous Pesticides Exacerbate the Demographic Consequences of Intersexual Selection in Fish. En Margarita Stoytcheva, editora, Pesticides - formulations, effects, fate. InTech Publishers. ISBN 978-953-307-532-7.

Bessa Gomes, C., Sarrazin, F., 2016. From individual behavior to population viability: implications. En Berger-Tal O, Saltz D, editores, Conservation Behaviour, applying behavioural ecology to wildlife conservation and management. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

Bossuyt, B.T.A., Janssen, C.R., 2005. Copper toxicity to different field- collected cladoceran species: intra- and inter-species sensitivity. Environ. Pollut., 136, 145–154.

Brauman, K.A., Daily, G.C., Duarte, T.K., Mooney, H.A., 2007. The Nature and Value of Ecosystem Services: An Overview Highlighting Hydrologic Services. Ann. Rev. of Env. . Res. 32, 67–98.

Burkhardt, R.W. 2005. Patterns of behavior: Konrad Lorenz, Niko Tinbergen, and the founding of ethology. University of Chicago Press, Chicago, U.S.A.

Caballero-Viñas, M.C., Garduño-Paz, M.V., Mendez-Sánchez, J.F., Macías Garcia, C., 2017. Indirect effects of the common carp on life history of the amarillo fish, *Girardinichthys multiradiatus*, an endemic species to the upper Lerma basin in Central México. Bull. Lampetra, 8, 144-165.

Candolin, U., Salesto, T., Evers, M., 2007. Changed environmental conditions weaken sexual selection in sticklebacks. J. Evol. Biol. 20, 233–239.

Candolin, U., 2009. Population responses to anthropogenic disturbance: lessons from three-spined sticklebacks *Gasterosteus aculeatus* in eutrophic habitats. J. Fish Biol. 75, 2108–2121.

Carpenter, S.R., Kitchell, J.F., Hodgson, J.R., 1985. Cascading trophic interactions and lake productivity. BioScience, 35, 634–639.

Clavero, M., Garcia-Berthou, E., 2005. Invasive species are a leading cause of animal extinctions. TREE, 20, 110-110.

De La Vega-Salazar, M.Y., Avila-Luna, E., Macias-Garcia, C., 2003. Ecological evaluation of local extinction: the case of two genera of endemic Mexican fish, Zoogoneticus and Skiffia. Biod. Cons., 12,2043-2056.

DeLorenzo, M.E., Taylor, L.A., Lund, S.A., Pennington, P.L., Strozier, E.D., Fulton, M.H., 2002. Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide endosulfan in phytoplankton and zoo- plankton. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 42, 173–181.

Dudgeon, D., Arthington, A.H., Gessner, M.O., Kawabata, Z.I., Knowler, D.J., Leveque, C., Naiman, R.J., Prieur-Richard, A.H., Soto, D., Stiassny, M.L.J., Sullivan, C.A.., 2006. Freshwater biodiversity: importance, threats, status and conservation challenges. Biol. Rev. 81, 163-182.

Farah, M.A., Ateeq, B., Ali, M.N., et al., 2004. Studies on lethal concentrations and toxicity stress of some xenobiotics on aquatic organisms. Chemosphere, 55, 257–265.

Fisher, H.S., Wong, B.B.M., Rosenthal, G.G., 2006. Alteration of the chemical environment disrupts communication in a freshwater fish. Proc. R. Soc. B. 273, 1187–1193.

García-Berthou, E., Almeida, D., Benejam, L., Magellan, K., Bae, M.J., Casals, F., Merciai, R., 2015. Impacto ecológico de los peces continentales introducidos en la península ibérica. Ecosistemas. 24(1), 36-42.

Gesundheit, P., Macías-Garcia, C., 2018. The role of introduced species in the decline of a highly endemic fish fauna in Central Mexico. Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems, 1-12.

Gutierrez, M.F., Paggi, J.C., Gagneten, A.M., 2012. Microcrustaceans escape behavior as an early bioindicator of copper, chromium and endosulfan toxicity. Ecotoxicol. 21(2), 428-438.

Krause, J., Ruxton, G.D., 2002. Living in groups. Oxford University Press, New York, NY, USA.

Krinner, G. 2003. 2003. Impact of lakes and wetlands on boreal Climate. J. Geophys. Res. 108 (D16), 4520, doi:10.1029/2002JD002597, 2003.

Lopes, I., Baird, D.J., Ribeiro, R. 2004. Avoidance of copper contamination by field populations of *Daphnia longispina*. Env. Toxicol. Chem. 23, 1702–1708.

Lythgoe, J.N., 1984. Visual pigments and environmental light. Vis. Res. 24, 1539–1550.

Maan, M.E., Seehausen, O., Van Alphen, J.J., 2010. Female mating preferences and male coloration covary with water transparency in a Lake Victoria cichlid fish. Biol. J. Linn. Soc. 99(2), 398-406.

Magurran, A., 1999. The Causes and Consequences of Geographic Variation in Antipredator Behavior: Perspectives from Fish Populations. En Susan, J.A.E. yFoster, A., editores. Geographic Variation in Behavior Perspectives on Evolutionary Mechanisms. Oxford University Press, New York, NY, USA.

Mathur, R., 2010. Animal Behaviour. Rastogi Publications. Meerut, Uttar Pradesh, India.

Metcalfe, J.L., 1989. Biological water quality assessment of running waters based on macroinvertebrate communities: history and present status in Europe. Env. Poll. 60,101–139.

Moyle, P.B., Light, T., 1996. Biological invasions of fresh water: Empirical rules and assembly theory. Biol. Cons. 78, 149-161.

Pace, M.L., Cole, J.J., Carpenter, S.R., Kitchell, J.F., 1999. Trophic cascades revealed in diverse ecosystems. TREE. 14, 483–488.

Palomera-Hernadez, V., 2019. Efecto de la convivencia generacional, ontogénica e inmediata del pez goodeido nativo *Girardinichthys multiradiatus* con el pez poecílido invasor *Pseudoxiphophorus bimaculatus* en condiciones de temperatura distintas en el comportamiento de forrajeo. Tesis de Licenciatura. Facultad de Biología, Universidad Nacional Autonoma de Mexico.

Ramírez Carrillo, E., Macías-Garcia, C., 2015. Limited options for native goodeid fish simultaneously confronted to climate change and biological invasions. Biol. Inv. 17, 245-256.

Robertson, B.A., Rehage, J.S., Sih, A., 2013. Ecological novelty and the emergence of evolutionary traps. TREE. 28(9), 552-560.

Rosa, R., Moreira-Santos, M., Lopes, I., et al., 2008. Development and sensitivity of a 12-h laboratory test with *Daphnia magna Straus* based on avoidance of pulp mill effluents. Bull. Env. Cont. Toxicol. 81, 464–469.

Rueda-Jasso, R.A. De los Santos-Bailón, A., Fuentes-Farias, A.L., Gutierrez-Ospina, G., 2014. Toxicidad letal y subletal del fosfato de sodio dibásico y efectos en branquias y conducta de las crías del pez goodeido *Skiffia multipunctata*. Hidrobiológica. 24(3), 207-214.

Samuelsson, P., Kourzeneva, E., Mironov, D. 2010. The impact of lakes on the European climate as simulated by a regional climate model. Boreal. Env. Res. 15, 113–129.

Silva, D.C.V.R., Araújo, C.V.M., Marassi, R.J., et al., 2018. Influence of interspecific interactions on avoidance response to contamination. Sci. Tot. Env. 642, 824–831.

Swaddle, J. P., 2016. Evolution and conservation behaviour. En Berger-Tal O., Saltz, D., editores. Conservation Behaviour, applying behavioural ecology to wildlife conservation and management. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

Tinbergen. N., 1963 On aims and methods of ethology. Z. Tierpsychol. 20, 410-433.

Uherek, C.B., Pinto Gouveia, F.B., 2014. Biological Monitoring Using Macroinvertebrates as Bioindicators of Water Quality of Maroaga Stream in the Maroaga Cave System, Presidente Figueiredo, Amazon, Brazil. International J. Ecol. 2014, 1–7.

Vorosmarty, C.J., McIntyre, P.B., Gessner, M.O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S.E., Sullivan, C.A., Liermann, C.R., Davies, P.M., 2010. Global threats to human water security and river biodiversity. Nature. 467, 555-561.

CAPÍTULO IX

Evaluando la calidad del agua

Pablo Gesundheit[1], *Constantino Macías Garcia[2]

[1]Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, Mexico City, Mexico.
[2]Instituto de Ecología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, Mexico City, Mexico.

*maciasg@unam.mx

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-09

RESUMEN

Este capítulo pretende proveer a practicantes no expertos con una primera introducción a los aspectos componentes de una evaluación de calidad de agua desde la perspectiva de la ecología acuática. En la primera mitad del capítulo hacemos un sumario de aspectos relevantes de carácter general, compilado mayormente a partir de fuentes en la literatura. La información contenida en esta primera parte ayudará al lector a diseñar un proyecto de evaluación de calidad de agua y a interpretar los resultados tanto de su propio muestreo como los reportados en otros estudios. En la segunda parte ofrecemos elementos encaminados a facilitar la planeación, toma de decisiones e implementación de un programa de muestreo en campo, y recomendaciones de procedimiento para las fases sucesivas de un proyecto de evaluación de calidad de agua, informadas por la literatura y por nuestra propia experiencia. Hacemos observaciones muy breves, pero importantes, sobre los retos enfrentados por investigadores que trabajan en el tema de calidad de agua en Latinoamérica y presentamos un estudio de caso que ejemplifica algunas de esas dificultades y una posible resolución.

Palabras-clave: Ecología acuática; Parámetros fisicoquímicos; Muestreo; Equipo limnológico; Índices de calidad de agua

PRIMERA PARTE: Generalidades

INTRODUCCIÓN

Es un hecho reconocido que las actividades humanas han alterado sustancialmente las propiedades de las aguas dulces en el planeta, de las cuales dependemos, junto con el resto de la biota continental, para nuestro bienestar. La asociación íntima del agua con las actividades productivas y de sostén de las sociedades humanas la exponen inevitablemente a múltiples formas de deterioro, que parecen ir, lamentablemente, en aumento. Y esto no sólo en su cantidad sino también en su magnitud. La demanda creciente por alimentos, bienes y servicios alrededor del mundo provoca una presión también creciente sobre las aguas del planeta. Todo lo anterior hace cada vez más necesario contar con evaluaciones confiables y oportunas de la calidad del agua, particularmente en sitios y cuerpos de agua en proximidad de la influencia humana. Como objetivo de este capítulo los autores hemos fijado proveer un panorama general de las consideraciones necesarias en un programa de evaluación de calidad de agua. Resultaría poco viable, si no es que imposible, pretender revisar todas las posibles formas de alteración en la calidad del agua y la manera de evaluarlas en el espacio limitado de este trabajo; más aún si consideramos que estas pueden ocurrir en muy diversos ambientes acuáticos, con distintos resultados. Para el investigador no experimentado, la evaluación de la calidad del agua puede presentar retos técnicos, de procedimiento, de análisis, e interrogantes de diversa índole que este capítulo pretende ayudar a solventar. Tenemos al mismo tiempo la intención de presentar conceptos fundamentales y proveer un sustento teórico básico necesario para el entendimiento del tema. Los autores esperamos que este capítulo sea de utilidad sobre todo para practicantes no experimentados, incluyendo a estudiantes de grado y posgrado trabajando en el campo de calidad de agua quizás por primera ocasión.

El tema de calidad de agua se vincula a un gran número de áreas de actividad humana. Como tal, resulta de interés para una diversa gama de profesionistas, que incluye pero posibemente no se limite a agrónomos, zootecnistas, médicos, profesionistas del sector de salud pública, planificadores

urbanos, químicos, ingenieros, geólogos, geógrafos, sociólogos y por supuesto hidrólogos, limnólogos, ecotoxicólogos y biólogos. El enfoque que adoptamos aquí es el de la biología y ecología acuáticas. Es decir, consideramos las propiedades del agua en relación al funcionamiento de los ambientes acuáticos y al mantenimiento de las condiciones vitales para la biota acuática. Nos orientamos en especial hacia las comunidades animales viviendo en los ecosistemas acuáticos o asociadas a ellos. Es sin embargo cada vez más difícil tratar el tema de calidad de agua sin hacer referencia a las afectaciones a la salud humana por su contaminación y deterioro, lo que hacemos de manera puntual en lugares conducentes. Resultaría también difícil, incluso inconveniente, intentar separar los aspectos ecológicos de la calidad del agua de los aspectos geográficos, limnológicos y humanos fundamentales para la misma, salvo como recurso explicativo.

Los Contaminantes del Agua

Los diversos usos que los humanos hacemos de las aguas dulces frecuentemente alteran sus características en alguna forma. La adición a ellas de sustancias ajenas suele alterar sus propiedades físicas, químicas o biológicas. Esta distinción constituye en sí un esquema útil, si bien elemental, para clasificar a los diversos contaminantes del agua (ver Tab. 1). Dedicamos más espacio a los contaminantes químicos por ser estos, por mucho, los más diversos y abundantes.

Tab. 1. Esquema básico de clasificación de contaminantes del agua.

Tipo de contaminantes	Ejemplos
Físicos	*partículas de tierra y materia no soluble*
	microplásticos
	energía térmica
Químicos	*desechos municipales y agropecuarios*
	fertilizantes
	pesticidas
	hidrocarburos
	solventes orgánicos
	metales pesados
	drenaje ácido de minas
	lixiviados de rellenos sanitarios
	fármacos y derivados
Biológicos	*virus*
	bacterias
	protozoarios

Para ciertos fines como la detección puntual de compuestos contaminantes, el entendimiento en detalle de su modo de acción y, en su caso, la aplicación de algún método de remoción, podría ser deseable una clasificación de los contaminantes acuáticos basada en su naturaleza química precisa, pero para la generalidad de las evaluaciones posibles tal especificidad resulta innecesaria. Una posible clasificación de carácter práctico de los contaminantes químicos del agua se presenta a continuación, con notas sobre cada categoría. Pueden encontrarse en la literatura clasificaciones distintas,

que invitamos al lector a revisar (Ghangrekar y Chatterjee, 2018). Como podrá notarse, las categorías propuestas en este esquema no son mutuamente excluyentes, de manera que algunos contaminantes pueden pertenecer a más de una de ellas. Más abajo se presentan una clasificación de los contaminantes físicos del agua y un breve comentario acerca de los contaminantes biológicos del agua.

Clasificación práctica de los contaminantes químicos del agua

- *Descargas de desechos humanos (descargas municipales) y animales (descargas pecuarias y similares)*. Las descargas municipales y pecuarias son ricas en compuestos nitrogenados y por ende fuentes de nitrógeno, así como de fósforo. Las descargas municipales por añadidura suelen contener jabones y detergentes, y una miríada de sustancias de uso doméstico y comercial. Los detergentes son más dañinos que los jabones por ser en términos generales menos biodegradables, en varios casos fuentes de fósforo, e inhibir la oxidación de sustancias orgánicas en el medio. Contienen también compuestos conocidos como surfactantes que pueden incrementar la toxicidad de ciertos compuestos presentes en el agua (Olkowska et al., 2014; Jardak et al., 2016) y que provocan la formación de espuma, que en muchos casos puede ser apreciada a simple vista sobre la superficie (Fig. 1). Esta espuma actúa como una barrera obvia en la interfaz agua-aire y entre los medios acuático y terrestre, y actúa también como una trampa para insectos terrestres (Rebello et al., 2014). En algunos casos las espumas pueden extenderse por largos tramos sobre la superficie de los ríos, en la forma de líneas de espuma .

Fig. 1. Espuma producida por la contaminación urbana e industrial en el río Grande de Santiago, cerca de la ciudad de Juanacatlán, en el estado de Jalisco, México. a, b) espuma generada por turbulencia, c) línea de espuma sobre el río, d) espuma volatilizándose. *Fotografías tomadas entre diciembre del 2011 y febrero del 2012 por el autor (Pablo Gesundheit).*

Dependiendo del caso particular, las descargas municipales y pecuarias pueden ser tratadas completa o parcialmente en una planta de tratamiento antes de ser vertidas a los cuerpos de agua receptores. Frecuentemente, las descargas son vertidas directamente sin modificación.

- *Fertilizantes*. Los fertilizantes son compuestos químicos usados de manera intensiva en la agricultura y en menor medida en la jardinería, formulados para liberar en la tierra nutrientes indispensables para el crecimiento y desarrollo de plantas bajo cultivo. Los nutrientes más importantes añadidos por esta vía son el nitrógeno (N), fósforo (P), potasio (K) y azufre (S). Una vez que los fertilizantes aplicados, pero no absorbidos, en un campo de cultivo o prado alcanzan un cuerpo de agua, producen el efecto para el que fueron diseñados, proveyendo de nutrientes a los organismos fotosintéticos presentes– plantas, algas macroscópicas y fitoplancton, que responden aumentando en cantidad y biomasa.

- *Plaguicidas o biocidas*. Los plaguicidas o biocidas son un conjunto de compuestos tóxicos, utilizados principalmente en la agricultura, que han sido diseñados para matar plantas (herbicidas), insectos (insecticidas), hongos (fungicidas) u otros organismos no deseados. Estos compuestos, que varían en su toxicidad y especificidad, arriban a los cuerpos de agua de distintas formas, pero una de las más importantes es la agricultura. La regulación de estos compuestos por las normatividades ambientales locales es variable entre regiones y países, y las normatividades en algunos países de Latinoamérica pueden pueden mostrar omisiones y rezago relativos a sus contrapartes en Europa y Norteamérica (IANAS, 2019).
- *Fármacos*. Existen diversos compuestos utilizados como drogas o medicamentos en humanos y animales que alcanzan a los cuerpos de agua a través de las descargas municipales después de ser excretados, reteniendo en mayor o menor medida sus capacidades fisiológicas. Entre los más comunes se encuentran los antibióticos, las drogas psiquiátricas o psicotrópicas y las drogas con actividad hormonal, llamadas en este contexto disruptores o interruptores endócrinos. Estos compuestos de diversa índole tienen efectos igualmente diversos sobre los organismos que son expuestos a ellos. Los antibióticos liberados al medio acuático pueden disminuir poblaciones bacterianas naturales, y también inducir la aparición de cepas de patógenos resistentes (Grenni et al., 2017; Wang et al., 2018). El fenómeno de la resistencia también ha sido observado en herbicidas como el glifosato, en cuyos casos se vuelve necesaria la aplicación de cantidades mayores, o de herbicidas complementarios (Nandula et al., 2005; Beckie, 2011). Las drogas psiquiátricas tienen la capacidad de modificar el comportamiento de los organismos expuestos a ellas, frecuentemente con consecuencias desfavorables. Por ejemplos, la fluoxetina, un fármaco antidepresivo de uso común y que contamina las aguas de muchos países, afecta la conducta de escape frente a depredadores en los peces mosquito, *Gambusia holbrooki* (Martin et al., 2017), y tiene varias consecuencias adversas sobre la conducta social del ciprínido *Pimephales promelas.* Se ha demostrado que las benzodiazepinas, componentes de drogas ansiolíticas, afectan negativamente el comportamiento de la perca europea, *Perca fluviatilis*, y el ibuprofeno, droga

antiinflamatoria de uso muy extendido, inhibe la conducta de cortejo del pez cebra, *Danio rerio* (Brodin et al., 2014). Otro conjunto de sustancias, los interruptores endócrinos, tienen efectos sobre el sistema endócrino de los organismos silvestres. Los estrógenos en particular, contenidos en los anticonceptivos femeninos, han mostrado tener efectos feminizantes sobre peces y anfibios macho expuestos a ellos. Estos pasan por efectos conductuales y genéticos, deficiencias en el desarrollo del sistema reproductor, y en algunos casos hasta inversión completa del sexo de los individuos, con las consecuencias demográficas negativas que estos cambios implican (Matthiessen y Sumpter, 1998; Milnes et al., 2006).

- *Otros contaminantes de origen industrial*. Existe una gama amplísima y creciente (Geissen et al., 2015; Liu et al., 2019) de compuestos producidos por procesos industriales, tales como solventes orgánicos, hidrocarburos, asbestos y metales, que constantemente arriban a los cuerpos de agua, de manera accidental o deliberada. Las distintas industrias, como son la industria manufacturera, papelera, química y de colorantes, de la fundición, extractiva, de hidrocarburos, de curtiduría, y farmaceútica, entre otras, contribuyen todas con contaminantes producto de sus procesos particulares. Pueden incluirse en esta categoría a los lixiviados de rellenos sanitarios, que son mezclas de compuestos generados por la percolación del agua a través de los desechos expuestos, y al drenaje ácido de minas, compuesto por los escurrimientos de soluciones ácidas provenientes de rocas precursoras de ácido que han sido expuestas a la lluvia por actividad minera. La mayoría de estos compuestos son tóxicos en alguna medida y dentro de ellos se encuentran agentes mutagénicos, teratogénicos y carcinogénicos (ver e.g. Rabbani et al., 2009).

Contaminantes físicos del agua

- *Partículas de suelo y tierra*. El terreno adyacente a los cuerpos de agua es una fuente natural de materia particulada, que se incorpora a estos por efecto de los procesos erosivos, ya sea arrastrada por el viento, o por el flujo de agua sobre el suelo después de las lluvias. Después de llegar a la superficie de los cuerpos de agua, las partículas de suelo y tierra se hunden, atravesando la columna de agua para incorporarse eventualmente a los sedimentos en el

fondo. Este es un proceso natural mediante el cual materia y nutrientes exógenos se incorporan a la carga de sólidos de los cuerpos de agua. Sin embargo, bajo condiciones de erosión acelerada, inducida por actividad humana, la cantidad de partículas suspendidas y la tasa de sedimentación en un cuerpo de agua pueden aumentar al punto de provocar cambios adversos en el ecosistema. Un exceso de partículas suspendidas y en proceso de sedimentación puede provocar un aumento en la turbidez del agua, la obstrucción de los conductos de los organismos filtradores y las branquias de los peces, así como una disminución en la supervivencia de huevos depositados sobre el lecho y de larvas de vida libre (Dalu et al., 2017; Liñán-Cabello et al., 2016). Los procesos erosivos del suelo pueden aumentar en zonas agrícolas como consecuencia de la pérdida de la cobertura vegetal y remoción de la tierra. De manera similar, la remoción de cobertura vegetal para el trazado de caminos y las modificaciones del terreno que llevan a cabo las operaciones mineras pueden derivar en un incremento en la carga de sedimentos de los cuerpos de agua pendiente abajo de estas actividades (Bilby et al., 1989; Krishnaswamy et al., 2006; Bonta, 2007).

- *Microplásticos*. Una forma emergente de contaminación física es la contaminación por microplásticos, que son definidos como partículas y fibras (microfibras) de plástico con un tamaño menor a 5 mm. Los microplásticos provienen de la degradación física y abrasión de productos plásticos y fibras sintéticas producidas por la industria textil. Estos contaminantes han sido mejor estudiados en los océanos y son de más reciente detección en los sistemas de agua dulce. Han sido detectados y cuantificados tanto en la columna de agua como en los sedimentos, pero su estudio es aún relativamente incipiente. Es de particular importancia determinar cuáles pueden ser sus efectos sobre la biota acuática (ver Koelmans et al., 2019; Erkes-Medrano et al., 2015; Wagner et al., 2014) y la salud humana.
- *Otros contaminantes*. En las zonas urbanas y periurbanas puede esperarse que las partículas que llegan a los cuerpos de agua incluyan también polvo y otros materiales contaminantes diversos. Una fuente de contaminantes a considerarse en zonas con una densidad alta de vías y autopistas es la escorrentía de carretera (*highway runoff*), compuesta tanto por partículas

sólidas como por aceites, gasolina, y demás sustancias depositadas sobre el asfalto por los automóviles, que después son arrastradas hasta los cuerpos de agua por los escurrimientos superficiales (Barrett et al., 1998; Kayhanian et al., 2012).

- *Contaminación térmica*. En los cuerpos de agua existe también la posibilidad de contaminación térmica, que es el cambio en la temperatura normal del agua debido a aportes de agua con temperaturas distintas a las del cuerpo receptor. Un caso bien conocido es el de la liberación de aguas más calientes que se han utilizado para enfriar plantas de generación de energía (Verones et al., 2010; Pires-Teixeira et al., 2009). Sin embargo, la modificación del régimen térmico entero de los ríos represados, como consecuencia de la liberación de volúmenes de agua de distintas temperaturas en distintos momentos durante su manejo (ver Olden y Naiman, 2010) puede ser un caso más frecuente y de mayor relevancia.

Contaminantes biológicos del agua

Las descargas orgánicas al medio acuático son medios propicios para el desarrollo y propagación de microorganismos patógenos, incluyendo virus, bacterias y protozoarios, que pueden afectar al ser humano o animales. La contaminación biológica del agua es un problema de salud pública serio en ciertas localidades y países. Las enfermedades provocadas por microorganismos acuáticos incluyen a la disentería, enteritis y gastroenteritis, fiebre tifoidea, cólera, tuberculosis y parálisis infantil, entre otros trastornos graves (Ford y Hamner, 2018). Debemos considerar aquí también a las cianotoxinas, potentes toxinas producidas por distintos grupos de cianobacterias, notablemente especies en el género *Microcystis*. Estas toxinas pueden resultar letales para la fauna acuática y otros animales expuestos a ellas, resultando frecuentemente en muertes masivas de peces. Si el cuerpo de agua es un suministro de agua potable, o si se cultivan en él especies para consumo humano, la contaminación por cianotoxinas puede también ser un problema de salud pública. Los eventos de intoxicación y mortalidad por cianotoxinas se ven potenciados por la ocurrencia de florecimientos algales

(*algal blooms*, ver Merel et al., 2013; ver también sección sobre agricultura y eutrofización).

Origen y destino de los contaminantes

En todos los casos de contaminación tanto química como particulada, resulta de interés identificar el origen, transporte intermedio y destino final de los contaminantes. Al considerar el origen, una distinción fundamental es aquella entre fuentes puntuales y difusas de contaminación. Las primeras se refieren, como su nombre lo sugiere, a fuentes discretas que pueden ser localizadas de manera precisa en el espacio, mientras que las segundas son aquellas que no pueden ser precisamente localizadas ni delimitadas. Las fuentes puntuales suelen ser tubos o canales de descarga, por los cuales se vierten directamente desechos municipales, agropecuarios o industriales a los cuerpos de agua receptores. Las fuentes difusas en cambio son áreas o extensiones de terreno a partir de las cuales se movilizan contaminantes del medio terrestre hacia el acuático, frecuentemente arrastrados por el agua después de las lluvias, ya sea por escurrimiento o infiltración. Un caso típico son los campos de cultivo. En términos generales, los desechos municipales e industriales se incorporan a los cuerpos de agua a partir de fuentes puntuales, mientras que los contaminantes producto de la agricultura suelen incorporarse al medio acuático a través de fuentes difusas.

Una vez en los cuerpos de agua, los contaminantes pueden permanecer preferentemente en el medio acuoso o incorporarse a los sedimentos, de acuerdo a sus propiedades fiscoquímicas (Milligan y Law, 2013; Adamu et al., 2015), lo que supone una exposición diferencial en los distintos grupos taxonómicos y funcionales de organismos en el ecosistema, de acuerdo a su uso de hábitat. Después de ser liberados al medio, los contaminantes pueden sufrir modificaciones en su estructura y propiedades químicas. Los compuestos químicamente inestables son referidos como compuestos lábiles, y dentro de ellos se reconoce principalmente a los compuestos termolábiles y fotolábiles, cuyas estructuras cambian con la exposición a altas temperaturas y a la luz, respectivamente. Existen también, por otro lado, contaminantes persistentes, con capacidad de permanecer por largos periodos en el medio sin

sufrir degradación. En el contexto de la estabilidad y persistencia de los contaminantes son importantes la penetración de luz en la columna de agua, y la química tanto del medio acuoso como de los sedimentos –en particular su pH y potencial redox. En el caso de los sedimentos es también importante la frecuencia de resuspensión de los mismos (Adamu et al., 2015; Quesada et al., 2014; Caballero-Viñas et al., 2017). Desde los puntos de vista biológico y ecológico es muy relevante conocer, o en su caso determinar, si un contaminante particular está siendo incorporado en los tejidos vivos, vegetales o animales, lo que es propiamente llamado bioacumulación. En dado caso, es importante determinar las concentraciones que puede alcanzar, su toxicología y su capacidad de transportarse a través de la red trófica. Algunos contaminantes tienen la propiedad de amplificarse, es decir, incrementar su concentración en tejidos, conforme pasan a niveles superiores de la red trófica, fenómeno conocido como biomagnificación. Los contaminantes bioacumulables pueden potencialmente trascender el medio acuático vía organismos terrestres asociados a este, y también presentar riesgos a la salud humana si se incorporan a los tejidos de organismos consumidos como alimento (Ali y Khan, 2018; Xie et al., 2017). Un ejemplo es el del pejerrey argentino (*Odontesthes bonariensis*), una especie que sustenta pesquerías importantes en Argentina y otras regiones de Sudamérica. Monroy et al. (2014) reportaron concentraciones altas de cobre (Cu), zinc (Zn), cadmio (Cd) y mercurio (Hg) en esta y en tres especies más en el lago Titicaca, mientras que Griboff et al. (2018) han reportado concentraciones apreciables de selenio (Se), plata (Ag) y plomo (Pb) en esta especie en la provincia argentina de Córdoba.

Agricultura y eutrofización

La agricultura es el modificador de la calidad del agua más importante a nivel mundial (Moss, 2008; Mateo-Sagasta et al., 2018). Como ha sido señalado en una sección previa, las prácticas agrícolas son responsables de la liberación de pesticidas y fertilizantes en los ambientes acuáticos, así como de incrementos en las tasas de sedimentación. En los párrafos siguientes nos enfocamos en particular en los efectos de la adición de fertilizantes en los cuerpos de agua.

Los cuerpos de agua son sistemas abiertos. Todos los cuerpos de agua reciben constantemente, de manera natural, materia proveniente del exterior en forma de material orgánico de origen animal y vegetal. También se integran a ellos materiales inorgánicos como partículas de tierra, sustancias disueltas en los escurrimientos y compuestos que arriban por depósito atmosférico. Las rocas en contacto directo con el agua ceden también compuestos al medio lentamente mediante el proceso de disolución. Entre estos diversos compuestos se encuentran los nutrientes esenciales para los organismos fotosintéticos acuáticos, que constituyen la base de la red trófica en el sistema y dentro de los cuales es de especial importancia el fitoplancton. La incorporación de nutrientes a un cuerpo de agua es naturalmente variable a través del tiempo. Si la incorporación de sustancias nutritivas o enriquecimiento de nutrientes en el cuerpo de agua es, durante un cierto periodo de tiempo, de una magnitud suficiente, lo puede conducir a un proceso natural de eutrofización, dentro de límites considerados dentro de la variación normal que experimentan los sistemas ecológicos. A partir sobre todo de la segunda mitad del s. XX, con el advenimiento de la Revolución Verde, el uso de fertilizantes alrededor del mundo se ha incrementado de manera sustancial. Esta circunstancia ha tenido como consecuencia un incremento igualmente sustancial en las concentraciones de nutrientes en los cuerpos de agua del planeta, que en última instancia son las mismas sustancias contenidas en los fertilizantes. Hablamos principalmente de compuestos nitrogenados y fosforados, y en tercer término, compuestos de potasio. La aplicación extendida de fertilizantes ha conducido a procesos de eutrofización en un gran número de sistemas acuáticos, de manera más clara en las zonas del mundo cultivadas intensivamente, en Europa, China, India y los EUA. Para distinguir a este fenómeno de origen humano de aquel que ocurre de forma natural, en esencia el mismo, se utiliza el término *eutrofización cultural*.

El fenómeno de eutrofización cultural, diagnosticado primero en el mundo desarrollado a partir de las décadas de los 60 y 70, ha sido contrarrestado ahí con ciertos resultados, en términos generales, pero persiste como un problema de gran escala en el manejo de los recursos acuáticos. En países no desarrollados, es posible que aún no alcance su dimensión máxima y

se prevee cobre mayor importancia en el futuro cercano (Smith y Schindler, 2009; Chislock et al., 2013). En Latinoamérica, podemos señalar como ejemplos a los lagos de Chapala, Cuitzeo y Pátzcuaro en México; y las presas Armando Ribeiro Gonçalves, Pampulha, e Ibirité en Brasil, entre muchos otros cuerpos de agua artificialmente eutrofizados (Parra et al., 2003; González y Roldán, 2019).

La eutrofización supone un incremento apreciable en la productividad de un cuerpo de agua. Comienza por el incremento en la biomasa de algas y fitoplancton, un fenómeno llamado florecimiento algal. Los florecimientos algales pueden ser explosivos. En estos casos son muy conspicuos, visibles incluso en imágenes aéreas y satelitales, si el cuerpo de agua es de tamaño suficiente (Fig. 2).

Los florecimientos ponen en marcha una serie de cambios desfavorables en el ecosistema, que pasan por el deterioro en la calidad estética del cuerpo de agua, cuya agua se torna verde, la emanación de un olor desagradable, la liberación de toxinas al medio (ver más arriba), el agotamiento del oxígeno disponible, cambios en la estructura comunitaria, y eventualmente pérdida de diversidad y si existen, colapso de las pesquerías. La productividad de un cuerpo de agua puede estimarse indirectamente a través de propiedades del agua como la transparencia, la concentración de nutrientes disueltos, la concentración de clorofila y la densidad de fitoplancton, todas relacionadas entre sí (ver Apéndice A). La estimación de su productividad puede después utilizarse para asignar al cuerpo en cuestión a una categoría de estado trófico. Las categorías tróficas comúnmente reconocidas o empleadas para clasificar a los cuerpos de agua son, en orden de menor a mayor productividad: oligotrófico, mesotrófico, eutrófico, e hipereutrófico. La tendencia de muchos cuerpos de agua del planeta a desplazarse hacia un estado trófico de mayor productividad, como consecuencia del incremento de nutrientes, ha sido bien documentada (e.g. Rathore et al., 2016).

Fig. 2. Lago de Chapultepec, en el parque urbano del mismo nombre, en el oeste de la Ciudad de México, en visible estado de eutrofización. Este pequeño lago es un atractivo turístico y uno de los últimos ambientes relicto del pez amenazado *Girardinichthys viviparus*. *Imagen tomada de Google Earth®.*

Para concebir adecuadamente la magnitud del impacto de la agricultura sobre el planeta, consideremos que aproximadamente 51 millones de km^2 de tierra, lo que equivale a un 50% del área habitable total, están dedicados a este fin (McRae, Freeman, y Marconi, 2016). Por contraste, las áreas urbanizadas del planeta ocupan apenas 1.5 millones de km^2, o un 1.4%. Aún más infomativo resulta examinar la alteración de los ciclos del nitrógeno y fósforo, en términos cuantitativos, a escala global. Estimaciones recientes compiladas por Fowler et al. (2013) sugieren que la fijación total anual de nitrógeno en el planeta por actividades humanas en la actualidad es incluso ligeramente mayor que la fijación total por procesos biológicos (210 Tg N*año^{-1} vs. 203 Tg N*año^{-1} en el 2010), lo que quiere decir que la agricultura industrializada ha provocado prácticamente la duplicación de la cantidad de nitrógeno que circula a a través de su ciclo biogeoquímico en la Tierra. De acuerdo a estos mismos estimados, aproximadamente 120 Tg N (≈ 57%) del total fijado por actividades humanas corresponden a la producción de fertilizantes y 60 Tg N más a fijación natural

inducida por agricultura. Entre 50 y 70 Tg N podrían estarse lixiviando desde los suelos agrícolas a los sistemas de agua dulce anualmente. Beusen et al. (2016) estiman una cantidad similar (64 Tg) en el caso del nitrógeno, y 9 Tg en el caso del fósforo, hacia fines del s. XX. Mekonnen et al. (2017) han estimado un flujo menor de fósforo, aproximadamente de 1.5 Tg anuales a partir de fuentes antropogénicas, en el periodo 2002-10.

Limnología

Es por supuesto necesario considerar las propiedades limnológicas de los cuerpos cuya agua será analizada. Los cuerpos lénticos –lagos, lagos someros y pozas, y los cuerpos lóticos –ríos y arroyos, pueden presentar diferencias inherentes en la calidad de sus aguas (Kalff, 2002, ver también e.g. Sharma y Giri, 2018; Wan Maznah et al., 2018), que deberán ser tomadas en cuenta, sobre todo en un estudio que los incluya a ambos. Como un ejemplo, los lagos someros del centro de México suelen ser naturalmente turbios debido al mezclado constante de su columna de agua (Alcocer y Bernal-Brooks, 2010). En un estudio que incluyó tanto cuerpos lénticos como lóticos en esta región, Gesundheit y Macías Garcia (2018) verificaron una turbidez considerablemente mayor en los cuerpos lénticos que en sus contrapartes lóticos (*86.8 UNT ± DE, n = 19; 28.8 UNT ± DE, n = 43*), probablemente asociada al motivo reportado en el trabajo citado. Más aún, dentro del conjunto de cuerpos lacustres en esta región encontramos diferencias inherentes claras entre los lagos someros mencionados, más numerosos y de los que son los más importantes los lagos de Chapala, Cuitzeo, y Pátzcuaro; y el lago de Zirahuén, más profundo y único en presentar estratificación (Alcocer y Bernal-Brooks, 2010). Diferencias como la notada en la turbidez podrían conducir a interpretaciones erróneas si se ignora su base limnológica (e.g. aducir los valores mayores de turbidez enteramente a factores de actividad humana). Adicionalmente a las diferencias naturales que puedan encontrarse entre tipos de cuerpos de agua bajo condiciones normales, estos pueden responder de distinta manera a disturbios como la contaminación u otros modificadores debido a diferencias en propiedades como el tiempo de retención, la cantidad de sedimentos presentes y la penetración de luz, entre otras (Kalff, 2002; op. cit.).

Planeación, aspectos espaciales y temporales

El estudio de la calidad del agua en un sitio o región de estudio expondrá al practicante a un espectro amplio de consideraciones que deberán hacerse y que pueden incluir, de manera no exhaustiva, a la química del agua, al régimen de lluvias, a la pedología, geología e hidrogeología locales o regionales, la fisiología de los organismos implicados, la naturaleza de las descargas y plantas de tratamiento de agua residual, si las hubiere, las distintas coberturas y usos de suelo, y la normatividad ambiental pertinente. Resulta aparente que un proyecto de investigación difícilmente podrá cubrir exhaustivamente todos los aspectos relacionados con la calidad del agua en un sitio o región. Pero la definición oportuna y clara de los objetivos centrales del estudio podrá orientarlo y acotar las metodologías y necesidades. Frecuentemente no será necesario profundizar en todos los aspectos mencionados, si bien siempre resulta conveniente tomarlos en cuenta de manera general. Durante la concepción del proyecto, el investigador deberá definir cuáles serán los objetivos fundamentales de la evaluación que se llevará a cabo. Deberá ser claro por ejemplo si la evaluación será el fin último de la investigación, o si esta será utilizada para responder a una pregunta posterior, y si la evaluación se ubicará dentro del campo de acción de la limnología o de la ecología o biología acuáticas, entre otras aproximaciones posibles. En este último caso será pertinente determinar si la evaluación estará dirigida a la condición del ecosistema acuático en general o si se centrará en un grupo particular como pueden ser los peces, invertebrados acuáticos, crustáceos, plantas acuáticas, o incluso si se centrará en especies individuales. Después de responder a estas preguntas básicas, el investigador podrá plantearse una segunda serie de preguntas para orientar su programa de muestreo. En los términos más simples estas preguntas pueden reducirse a *qué medir, dónde medirlo, cuándo hacerlo y cómo hacerlo*. La primera pregunta se refiere a la elección de los parámetros fisicoquímicos y biológicos del agua a ser medidos, que estarán en función del grupo o grupos biológicos focales y de la pregunta de investigación. Para guiar esta elección, habrá que atender a la información

que las distintas propiedades del agua revelan, por sí solas o en combinación con otras, acerca de las condiciones ecológicas y limnológicas de un cuerpo de agua. Es importante hacer énfasis en que los parámetros a medirse deben responder a las preguntas de investigación, y no en el sentido opuesto. Puede decidirse de antemano utilizar un índice de calidad de agua preexistente por conveniencia, requerimiento, o con la intención de comparar resultados con estudios previos; y en este caso la elección de parámetros estará dada por el mismo. Un índice preexistente puede aplicarse directamente a un estudio, o también ser modificado para ajustarse a las necesidades específicas de un proyecto, si su diseño lo permite (ver sección sobre índices de calidad de agua más abajo). Presentamos una lista de los parámetros más comúnmente utilizados en las evaluaciones del agua orientadas hacia la ecología acuática, su definición, una explicación breve de su importancia, y formas de medición más comunes (Apéndice A). Si el lector desea profundizar en su entendimiento de estos parámetros, podrá consultar la literatura especializada en la química del agua.

La segunda pregunta se refiere a lo que de manera formal constituye la escala espacial de la evaluación: ¿Se busca caracterizar la calidad del agua en una cuenca hidrográfica, en varias de ellas, o en alguna otra entidad espacial o geográfica? ¿Se pretende caracterizar uno o más cuerpos de agua enteros, una sección (e.g. la sección oeste de un lago, la mitad inferior de un río), o una zona de los mismos (e.g. la zona litoral de un lago)?

De manera general, mientras más grande y heterogéneo sea un cuerpo de agua, mayor será el número necesario de puntos de muestreo para asegurar representatividad. Las condiciones fisicoquímicas en un cuerpo de agua pueden mostrar una heterogeneidad espacial considerable (e.g. Alcocer y Bernal-Brooks, 2002) y si existe información acerca de la misma, deberá ser tomada en cuenta con este fin. Desafortunadamente, para muchos sistemas y cuerpos de agua fuera de las zonas templadas frecuentemente no existen aún estudios descriptivos suficientemente detallados, que pudieran guiar decisiones de este tipo.

Las cuencas hidrográficas constituyen unidades naturales en el estudio, monitoreo, y en su caso intervención de las aguas superficiales, y

cuencas distintas pueden tener calidades de agua naturalmente distintas aun cuando sean geográficamente contiguas, así como estar sujetas a distintos procesos e intensidades de alteración humana. Resulta por ello conveniente conocer las propiedades generales de la cuenca hidrográfica en la que se encuentra el cuerpo o cuerpos de agua bajo estudio. Es también informativo determinar la ubicación zonal de los puntos de muestreo dentro de la cuenca. En términos gruesos, estos pueden encontrarse en la parte alta, media o baja de la cuenca, y existen gradientes naturales en las propiedades del agua entre las partes altas y las bajas. En general, las aguas en las partes altas de una cuenca fluyen más rápido, son más frías y mejor oxigenadas, más transparentes, y con menor cantidad de nutrientes, sales y materia suspendida que las aguas de las partes bajas. Predominan en ellas los procesos erosivos, mientras que en las partes bajas predominan los procesos de depósito. Dentro de un río o corriente de agua, estos gradientes fisicoquímicos se ven reflejados en un gradiente ecológico en el tipo de organismos que habitan distintos segmentos del mismo y por consecuencia en las comunidades que conforman (Vannote et al. 1980). Como consecuencia de la estructura dendrítica de las corrientes dentro de una cuenca, las aguas en cualquier punto de la misma tienen influencia de los procesos, naturales y antrópicos, que ocurren aguas arriba de este. De manera que las condiciones en las partes bajas son en buena medida resultado de los efectos acumulados de procesos que ocurren en las partes altas y medias (Fig. 3). La caracterización geográfica de las cuencas en el área de estudio y georreferenciación (incluyendo la elección) de los puntos de muestreo podrán ser llevados a cabo usando cartografía impresa de la zona, así como imágenes aéreas y de satélite. Estos insumos pueden ser complementados también con el uso de un sistema de información geográfica (SIG).

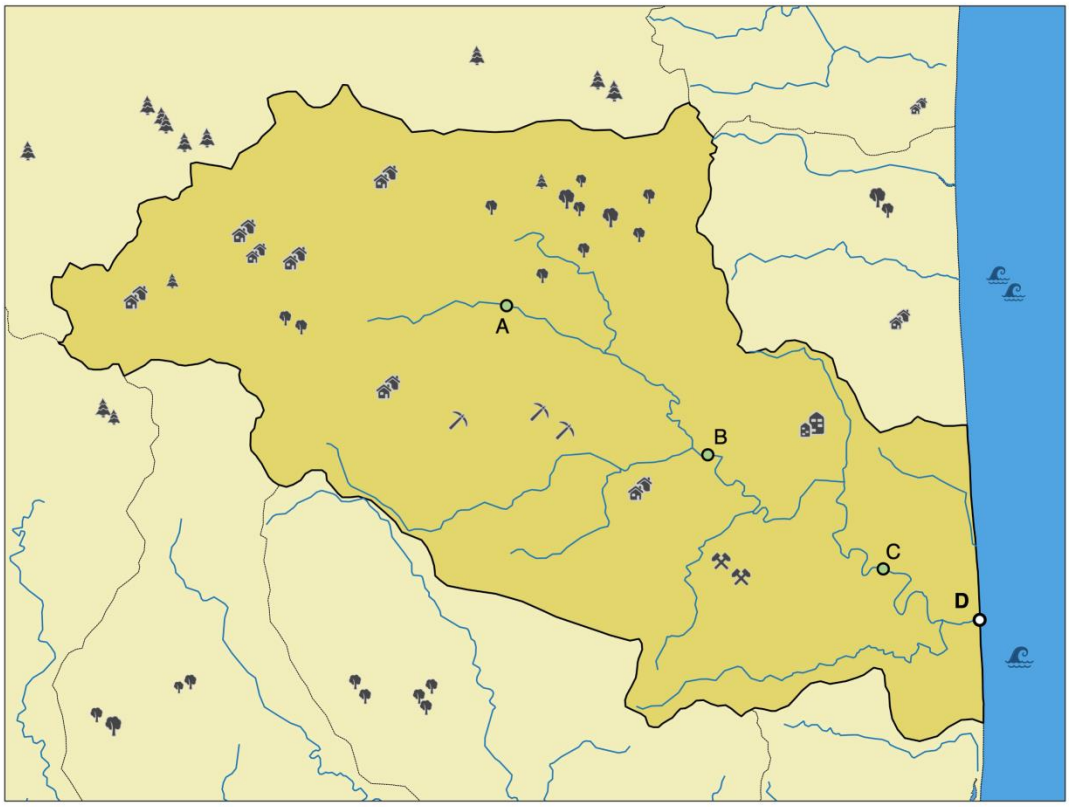


Fig. 3. Puntos hipotéticos de muestreo en una cuenca hidrográfica exorréica: A – zona alta, B – zona media, C – zona baja. D – desembocadura al mar. La calidad del agua en diferentes puntos de la cuenca será afectada por las distintas actividades humanas y coberturas de suelo río arriba.

Para capturar la variabilidad en la columna de agua, más relevante en lagos con estratificación, pueden hacerse determinaciones en muestras de agua colectadas a distintas profundidades o utilizarse sensores sumergibles. En el primer caso puede utilizarse una botella de Van Dorn, Kemmerer, Niskin o Ruttner para recolectar las muestras (variantes ligeras de un mismo diseño; Fig. 4). En el segundo caso, existen distintos sensores o sondas disponibles comercialmente, que permiten obtener el perfil completo de una o más variables desde la superficie hasta el fondo o hasta una profundidad determinada (Fig. 5).

Fig. 4. Botellas de a) Ruttner y b) Van Dorn para toma de muestras de agua a profundidad. El mecanismo de las botellas permite su cierre de manera remota. *Imágenes cortesía de Aquatic BioTechnology, S.L.*

Al planearse el aspecto espacial de un plan de muestreo debe considerarse la accesibilidad de los cuerpos de agua, y esto en relación con las capacidades logísticas del proyecto. Los cuerpos como arroyos, manantiales, ríos pequeños y pozas suelen ser accesibles en su totalidad sin la ayuda de medios adicionales. Las orillas de ríos medianos y grandes, así como la zona litoral de lagos y embalses pueden ser, en general, también muestreados sin necesidad de equipo adicional, pero cuerpos como estos podrán ser muestreados de manera más completa solamente usando botes, lanchas u otros medios similares. En estos casos será necesario también un equipo de muestreo con más integrantes. En cualquier caso, se puede hacer uso de

puentes, muelles y de cualquier estructura que facilite el acceso al cuerpo de agua, para lo que previamente a la elección de los puntos de muestreo pueden consultarse los mapas e imágenes remotas de la zona.

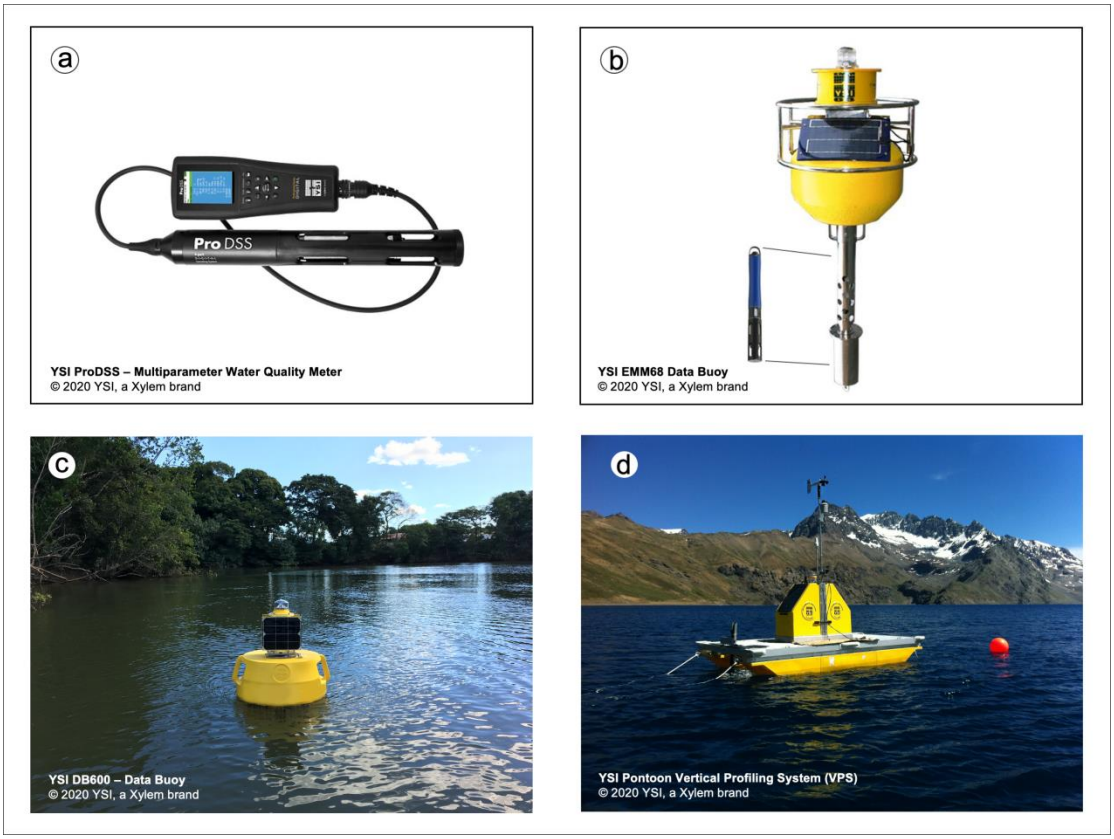


Fig. 5. Ejemplos de equipo usado para determinar la calidad del agua. a) Medidor manual multiparámetro y sonda, b y c) Boyas para registro automatizado de parámetros de calidad del agua, d) Pontón para registro del perfil vertical de parámetros fisicoquímicos del agua. *Imágenes cortesía de YSI, una marca registrada de Xylem Inc.*

Más arriba se expuso la diferencia entre fuentes puntuales y difusas de contaminación. Durante el muestreo en campo, es recomendable identificar las fuentes puntuales. Si el objetivo de una medición es registrar valores representativos de un parámetro en un área, deberán evitarse puntos próximos a fuentes puntuales, pues probablemente se obtengan lecturas o determinaciones anómalas. Si por el contrario se busca detectar la presencia de contaminantes específicos, particularmente de sustancias de origen industrial, entonces sí resulta conveniente tomar muestras cercanas a la fuente. En los diseños de muestreo encaminados a mostrar la manera en que algún parámetro de calidad se comporta en el espacio, deben ser consideradas las fuentes puntuales de contaminantes si es que afectan los valores de los

parámetros. Por ejemplo, en diseños para mostrar la variación espacial de oxígeno disuelto, si existen descargas de aguas negras será informativo incluirlas para mostrar el agotamiento del mismo en puntos cercanos a ellas y su recuperación gradual con la distancia.

La tercera pregunta concierne a la escala temporal de la evaluación. Los cuerpos de agua pueden ser heterogéneos en el espacio, y también variables en el tiempo (ver e.g. Alcocer y Bernal-Brooks, 2002). Al considerar la variación temporal en sistemas ecológicos usualmente se consideran las escalas estacional y anual. Son por supuesto posibles escalas de variación tanto menores como mayores. En el medio acuático existen ciclos que ocurren de manera diaria, como el aumento y descenso en la temperatura o los pulsos de fotosíntesis y respiración de la vegetación acuática. En el extremo opuesto, existen ciclos de variación climática mayores al anual, como por ejemplo la Oscilación del Sur, coloquialmente conocida como *El Niño*, que podrían llegar a verse reflejados en algunos parámetros de calidad de agua, de manera más inmediata en aquellos asociados a la precipitación. Es deseable incluir en el programa de muestreo al menos las estaciones representativas de la variación anual en la zona de estudio. En algunas regiones, como es gran parte del territorio latinoamericano, esto supone la inclusión mínima de una época de lluvias y una de secas. En regiones con una distribución más homogénea de la precipitación, deberá diseñarse idealmente un programa que incluya las cuatro estaciones del año, sobre todo en regiones fuera de las zonas tropicales. Tanto la frecuencia de la toma de datos como la duración del proyecto a largo plazo estarán necesariamente constreñidas por las posibilidades materiales del proyecto de investigación.

Los registradores de datos (*data loggers*) hacen posible el registro de distintas variables ambientales de forma automatizada, con una frecuencia mucho mayor a la que se puede lograr con mediciones manuales y con gran precisión temporal. Existen equipos sofisticados para registrar datos de calidad de agua en puntos de difícil acceso, como boyas y plataformas de muestreo, que poseen registradores integrados (Fig. 5).

Métodos directos e indirectos

Para evaluar la calidad del agua en un cuerpo de agua existen diferentes aproximaciones. Los métodos directos implican la medición de distintos parámetros biológicos y fisicoquímicos (ver Apéndice A). Los parámetros pueden ser medidos in situ o en el laboratorio a partir de muestras de agua y sedimentos transportados. De manera general, resulta más práctico hacer determinaciones in situ, y las mediciones obtenidas serán más confiables pues las muestras de agua son químicamente inestables y pueden cambiar durante su transporte, sobre todo tratándose de la fracción orgánica (Sliwka-Kaszynska et al., 2003; Pope et al., 2003). Existen métodos para conservar químicamente las muestras de agua en su trayecto al laboratorio (e.g. adición de agentes estabilizadores, transporte en hielo, almacenamiento en contenedores opacos), pero en nuestra experiencia la utilización de métodos elaborados introduce una complicación extra al programa de muestreo. Por otra parte, los equipos de medición en laboratorio suelen ser más sofisticados y precisos que aquellos diseñados para trabajo en campo, aunque su uso puede también ser más costoso. Existe una cantidad vasta de parámetros que pueden ser medidos utilizando distintos sensores y multímetros disponibles comercialmente, con los que el investigador puede familiarizarse consultando la información provista por los fabricantes directamente.

La calidad del agua en una localidad también puede ser estimada mediante un método indirecto y fundamentalmente distinto, que es el muestreo de la comunidad local de invertebrados acuáticos; frecuentemente con énfasis en la comunidad de insectos. La idea subyacente a estos métodos es que tanto la abundancia como la composición comunitaria de invertebrados son indicadores confiables de la calidad del agua. Como una posible ventaja de este método, suele argumentarse que la medición directa de parámetros captura sólo las condiciones instantáneas en las propiedades del agua, mientras que la estructura de las comunidades de invertebrados refleja las condiciones de un cierto periodo previo al muestreo, dado que el tiempo de respuesta de una comunidad entera ante un perturbio ambiental debe ser mayor que el de los solutos disueltos en el agua. Sin embargo, el muestreo de la comunidad de invertebrados presenta complicaciones propias, de entre las

que destaca la identificación de especies, una labor que puede consumir tiempo y será llevada a cabo de mejor manera por taxónomos entrenados. En el continente americano, las comunidades de invertebrados en muchos sistemas fuera de Norteamérica (EUA y Canadá) pueden encontrarse aún caracterizadas sólo de manera parcial, y las guías de identificación pueden ser también incompletas o no existir (cf. varios, en: Alonso-EguíaLis et al. (Eds.), 2014). Aún contando con guías adecuadas, la identificación de ejemplares puede presentar un reto, por lo que muchos de los métodos existentes (e.g. el método desarrollado por el *Biological Monitoring Water Party*; *BMWP*) están basados en taxonomías a nivel de familia solamente (cf. Paisley, Trigg y Walley, 2014). Aunque la medición directa de parámetros es el método más preciso e informativo, pueden existir circunstancias en las que resulte preferible, o necesario, estimar la calidad de agua a través del análisis de la comunidad de invertebrados acuáticos. Resulta posible hacer correlaciones a niveles tróficos incuso superiores (ver e.g. Vickery, 1991; 1992).

Registro, análisis y reporte de los datos

El registro de datos es una fase crucial de cualquier proyecto de investigación, pues la calidad de los datos registrados fija límites a la calidad de los resultados que puedan obtenerse. Aunque el registro de datos corresponde a una fase intermedia en un proyecto de investigación, varios de sus aspectos deberán ser establecidos desde la etapa de planeación. Es necesario considerar con especial atención los aspectos que delineamos a continuación.

Repetición. Las mediciones obtenidas con cualquier sensor y aparato de medición serán más o menos confiables de acuerdo a la calidad, condición y calibración de los sensores, método utilizado, y habilidad y experiencia del operador. Dadas las posibilidades de error instrumental y error humano, resulta conveniente tomar mediciones repetidas de los parámetros a registrarse en cada evento de muestreo, y utilizar el valor promedio de estas como el valor representativo. El investigador puede aplicar su propio criterio en torno a la pertinencia y número de repeticiones con base en su experiencia, familiaridad con los aparatos de medición utilizados, conocimiento acerca del

comportamiento del parámetro en cuestión, e incluso los recursos materiales disponibles. En este mismo sentido, es recomendable que los operadores tengan un entrenamiento previo, así como hacer pruebas piloto antes de comenzar con el registro formal de datos.

Continuidad y comparabilidad. Debido a los factores mencionados, todos los cuales introducen variación no deseada en los datos, el registro de los mismos debe planearse buscando la mayor continuidad posible, es decir, utilizando el mismo aparato de medición, mismo método analítico y de registro, y las mediciones han de ser hechas en la medida de lo posible por el mismo operador u operadores. Si se busca hacer comparaciones espaciales o geográficas entre mediciones de parámetros temporalmente variables, dichas mediciones deberán hacerse idealmente a la misma hora del día, y naturalmente también en momentos comparables del año. De forma análoga, las comparaciones temporales deben proceder de mediciones hechas en puntos idénticos, o razonablemente cercanos, en el espacio.

Naturaleza estadística de los datos. La evaluación de la calidad de agua puede tener como único objetivo la descripción de la misma en una localidad o cuerpo de agua. Sin embargo, si los datos registrados serán sometidos a un análisis estadístico de cualquier tipo, es importante seleccionar las pruebas a realizarse o métodos a emplearse *de manera previa* a la toma de datos e incluso al diseño del programa, pues distintas pruebas y análisis frecuentemente requieren de ciertas propiedades de los datos por analizarse. Entre estas podemos mencionar el tamaño de muestra, la escala o intervalo de valores, la independencia entre datos, el tipo de variables a utilizarse (e.g. categóricas o numéricas, discretas o continuas) y su distribución de frecuencias. Es común que las variables fisicoquímicas del agua deriven en series de valores o conjuntos de datos con distribuciones no normales (cf. Dixon y Chiswell, 1996), que deberán ser tratadas entonces de manera consecuente (i.e. analizadas mediante pruebas no paramétricas o transformadas para mejorar normalizar su distribución). Las pruebas aplicadas a datos de calidad de agua suelen incluir comparaciones temporales, comparaciones espaciales y comparaciones entre sitios blanco y de control. Las comparaciones temporales a su vez pueden incluir comparaciones antes y

después de alteraciones, como la construcción de una presa sobre un río, comparaciones entre estaciones del año o entre años, y comparaciones antes y después de eventos meteorológicos o catastróficos. Las comparaciones espaciales pueden tomar la forma de comparaciones río arriba y río abajo de elementos perturbadores como una presa o una fuente de contaminantes, y las comparaciones entre sitios pueden ser encontradas por ejemplo en estudios de cuencas pareadas; cuencas que difieren en algún factor cuyo efecto busca dilucidarse. En estudios descriptivos de calidad de agua, una aproximación frecuente es la búsqueda de correlaciones entre parámetros y el uso de pruebas multivariadas que permiten asociar propiedades del agua en varias dimensiones con factores espaciales, temporales y humanos (e.g. Badillo-Camacho et al., 2015; Fathi et al., 2018).

Límites de detección. Todo método de cuantificación y aparato de medición tiene límites de detección, tanto inferiores como superiores. Deberán por lo tanto seleccionarse aparatos y métodos cuyos límites incluyan de manera probable los valores esperados de los parámetros bajo estudio. Para ello será útil revisar en la literatura los valores de los parámetros de interés reportados previamente en el sitio o zona de estudio; si existieran. En su ausencia pueden ser consultados los valores reportados en sistemas similares. Las mediciones que caen fuera de los límites de detección, o mediciones censuradas, pueden aún ser informativas en un estudio descriptivo. Para incluirlas en una prueba estadística, deberá aplicarse algunos de los métodos existentes para tratarlas (ver Dixon y Chiswell, 1996).

Índices de calidad de agua. Para la fase final de la investigación deberán elegirse formas de condensar, presentar y analizar los datos registrados. Dependiendo de la naturaleza y objetivos del estudio, los valores de los parámetros medidos podrán ser considerados de manera independiente o, comúnmente, ser agregados en un índice de calidad de agua. Los índices de calidad son una herramienta que permite representar la calidad global del agua, tomando en cuenta varios parámetros de forma integrada. Los índices suelen tener una expresión numérica, en una escala arbitraria que por conveniencia suele adoptar valores del 0 al 10, 1 al 10, o un intervalo similar. Existen múltiples índices de calidad de agua en la literatura (Fernández et al., 2004;

Torres et al., 2009; Fathi et al., 2018). Su elección, y en su caso diseño, ameritan consideración. Hay dos aspectos, sobre todo, que contemplar en torno al diseño matemático del índice por utilizarse. El primero se refiere al peso relativo que recibe cada uno de los parámetros incluidos. De nuevo, la elección dependerá del objetivo particular del índice. No existen reglas duras para asignar importancia a los parámetros incluidos sino pautas o directrices generales, y el investigador podrá emplear su criterio personal para hacerlo, sustentado en la información biológica conferida por cada uno de los parámetros. Por ejemplo, en un índice orientado hacia animales acuáticos, la importancia relativa del oxígeno disuelto deberá ser claramente preponderante. En cambio, en un índice para cuantificar el riesgo de eutrofización, las concentraciones de los nutrientes deberían ser relativamente más importantes, y de manera similar para otras instancias y propósitos. Ligeramente más complicado que esto resulta la transformación de los valores crudos de los parámetros medidos, en sus unidades correspondientes, a valores numéricos adimensionales que puedan ser agregados en un valor global. Para ello se requiere de alguna regla de equivalencia que relacione la primera escala de valores con la segunda, de una manera que resulte fisiológica, biológica o ecológicamente coherente. Un ejemplo ilustrativo de este procedimiento puede encontrarse en el índice de calidad de agua de Oregon (*Oregon Water Quality Index*; *OWQI*), diseñado por Dunnette (1979) para evaluar la calidad de agua en el río Willamette en el estado norteamericano de Oregon.

Un estudio de caso: Calidad del agua y comunidades de peces de agua dulce en el centro de México

Hemos mencionado arriba la posibilidad de modificar un índice de calidad de agua preexistente para ajustarlo a las necesidades particulares de un proyecto de investigación. Esto puede involucrar tanto los parámetros a incluirse, como el método para calificarlos, sus pesos relativos y la forma de agregación, y otros aspectos del diseño del índice. La necesidad de este tipo de modificaciones, que de manera general pueden encontrarse en muchas áreas de la ciencia, resulta más frecuente en países con un desarrollo subóptimo de sus sectores científico y de manejo de recursos naturales. Es en

este contexto en el que se presenta el siguiente estudio de caso (ver también sección sobre limitantes en los países latinoamericanos más abajo). Aunque válidas, las adaptaciones como esta no constituyen una manera ideal de proceder y deben ser siempre tratadas con cautela y con las reservas necesarias, específicas para cada caso.

Para calificar cuantitativamente la calidad del agua en un conjunto de puntos de muestreo en el centro de México, Gesundheit y Macías Garcia (2018) modificaron un índice desarrollado por Dunette (1979) y actualizado por Cude (2001) para evaluar la calidad del agua en el estado norteamericano de Oregon (*Oregon Water Quality Index; OWQI*). La calificación numérica de la calidad del agua en los distintos sitios de muestreo mediante la versión modificada del *OWQI* hizo posible su uso como una variable explicativa en una prueba estadística posterior, para responder a una pregunta de naturaleza ecológica. La valoración de la calidad del agua permitió poner a prueba su papel en el deterioro de las comunidades de peces en la región, y de manera simultánea contrastar este efecto con aquellos de otros posibles factores, como la modificación hidrológica y la introducción de especies.

Debería ser inmediatamente aparente que las características bióticas, climáticas y limnológicas en estas dos zonas son marcadamente distintas. La elección de índice en este caso claramente no responde entonces a similitud de condiciones, sino a la semejanza entre el fin con el que fue diseñado y con el que se aplicó la versión modificada por los autores. También resulta importante la similitud en la mecánica mediante la cual se construyeron ambas versiones: la medición directa de variables fisicoquímicas, orientadas a la cuantificación de la calidad medioambiental. Deben señalarse no obstante diferencias importantes entre el *OWQI* y el índice que resultó de su adaptación. Mientras que el primero fue diseñado para los ríos de una cuenca particular, la cuenca del río Willamette, el segundo fue adaptado para aplicarse en un área geográfica mayor, que incluye a un conjunto más diverso de cuerpos de agua, tanto lóticos como lénticos. La diferencia entre el clima templado en Oregon y el clima subtropical en la zona de estudio ha sido mencionada ya. Es necesario considerar la orientación precisa de uno y otro índice. Los parámetros en el *OWQI* incorporan aspectos de calidad del agua que reflejan los intereses y

necesidades de la agencia responsable de su diseño y aplicación; el Departamento de Calidad Ambiental del estado de Oregon (*Department of Environmental Quality; DEQ*), y tiene la intención de transmitir información de carácter general, mientras que el índice adaptado fue específicamente orientado hacia las necesidades de las comunidades de peces en los sitios evaluados. El *OWQI* incorpora varios parámetros importantes para la protección de la comunidad local de peces, pero este es sólo un componente de su diseño. Más allá, la calibración de dichos parámetros, particularmente la temperatura y concentración de oxígeno disuelto, responde a las necesidades de la comunidad local, que naturalmente posee un carácter distinto a la ictiofauna del centro de México, con pocos elementos en común.

Ajuste del índice

Para los lectores de este capítulo resultará de interés conocer la manera en que el *OWQI* fue adaptado a las condiciones locales de los cuerpos de agua en el centro de México por los autores. Para conocer los detalles precisos, remitimos al lector a las publicaciones originales. En la formulación de Cude (2001), el *OWQI* incluye los siguientes parámetros:

- Concentración de oxígeno disuelto, OD
- Supersaturación de oxígeno disuelto, OD_{sat}
- Demanda bioquímica de oxígeno, DBO
- Concentración agregada de amoniaco (NH_3) y nitrato (NO_3), N
- Fósforo total, P
- Temperatura, T
- Sólidos totales
- pH
- Coliformes fecales

Cada parámetro es evaluado en un subíndice independiente que es calificado mediante una función que relaciona los valores de la variable fisicoquímica o biológica en cuestión con una escala de calificaciones correspondiente (fijada en un intervalo del 10 al 100). Los valores de los subíndices individuales se agregan en una media cuadrática harmónica no

ponderada, que refleja la calidad global del agua. Este tipo de media permite al subíndice de menor calificación, es decir, al parámetro más afectado, impartir la mayor influencia en el valor final.

Para su aplicación en los cuerpos de agua del centro de México, se conservaron algunos de los parámetros listados prácticamente sin modificación, otros fueron incluidos con modificaciones, y otros más no fueron considerados. En un paso siguiente se asignaron pesos a los parámetros seleccionados de acuerdo a su importancia relativa percibida pues, a diferencia del *OWQI*, este índice derivado está enfocado a un aspecto particular de la calidad del agua y bajo tal enfoque algunos parámetros son considerados más importantes que otros (en este caso, el OD). En la fórmula de agregación aditiva simple utilizada se asignaron los pesos siguientes: OD: 0.3, P: 0.15, N: 0.15, Turbidez: 0.2, pH: 0.2. El índice resultante de estas modificaciones es más sencillo que el original, pero fue considerado lo suficientemente robusto dado su propósito como variable auxiliar en un análisis final.

Finalmente, fue necesario ajustar las funciones que relacionan los valores de los parámetros crudos con su calificación. En todos los casos, la naturaleza matemática de la función utilizada, i.e., exponencial o polinomial, fue conservada y sólo se ajustaron los valores umbrales y de inflexión de las curvas. Las funciones así ajustadas se aplicaron indistintamente a la calificación de los parámetros en los cuerpos de agua tanto lóticos como lénticos, salvo en el caso de la turbidez. (ver Apéndice B).

- El oxígeno disuelto es un parámetro vital para los peces y fauna acuática en general, e incluido en el índice como el parámetro de mayor importancia. La función utilizada en el *OWQI* fue hecha menos restrictiva, tanto en el umbral mínimo como en el valor necesario para recibir la calificación máxima. Esto responde a las demandas de oxígeno de las comunidades de peces en el centro de México, que se pueden asumir menores a las de la comunidad local del río Willamette. Este río es considerablemente más frío que los cuerpos en la zona de estudio, y su comunidad de peces incluye, por ejemplo, varias especies de salmónidos, conocidos por sus altos requerimientos de oxígeno. En los

casos en que la concentración de OD resultó estar por encima de la saturación, determinada ex situ mediante el uso de tablas, se utilizó el subíndice de saturación de OD del *OWQI* sin modificar para calificar este parámetro (Figuras B1, B2).

- La DBO fue omitida por considerarse a la concentración de OD como la variable directamente informativa de los requerimientos fisiológicos de los peces en un cuerpo de agua. La prueba de DBO es más comúnmente utilizada para otros fines, relacionados pero ligeramente distintos, como la evaluación de la eficiencia de plantas de tratamiento de agua. Esta prueba requiere de un plazo de 5 días para su determinación, lo que la puede hacer procesalmente inconveniente.

- La concentración agregada de NH_3 y NO_3 fue incluida en el índice modificado por dos distintos motivos. En un primer lugar, el NH_3 es la forma más tóxica para los peces dentro del ciclo del nitrógeno. En segunda instancia, la presencia de ambos en altas concentraciones puede ser indicativa también de riesgo de eutrofización en un cuerpo de agua. El NO_3 es la forma directamente bioasimilable por los organismos fotosintéticos. La función que califica a este parámetro fue hecha también menos restrictiva, debido a la expectativa de concentraciones mayores que en el río Willamette y sus tributarios, dada la posición de los sitios de muestreo dentro de sus respectivas cuencas (Figura B3, ver también Fig. 3).

- El parámetro de fósforo total fue incluido también como un indicador del riesgo o probabilidad de eutrofización en el cuerpo de agua. La función se hizo menos restrictiva con la misma lógica que fue aplicada para la concentación de compuestos nitrogenados. Los valores de concentración de fósforo hallados fueron notoriamente superiores a los considerados en el *OWQI*, condición que de manera a posteriori sustentó en forma adicional la necesidad de modificar esta función (Fig. B4).

- La temperatura fue incluida en el *OWQI* por la necesidad de proteger a la comunidad de peces del río Willamette, compuesta por salmónidos y otras especies de aguas frías, de aumentos en la temperatura a los que son sensibles. Para el conjunto de especies y comunidades de peces que habitan en las localidades en la zona de estudio en México, los requerimientos de temperatura no han sido precisamente definidos experimentalmente. Otra complicación es la escasez de registros históricos de temperatura del agua que pudieran servir como referencia. Por estos motivos la temperatura no fue incluida en el índice modificado; pero su importancia como variable ecológica es innegable.

- Como un sucedáneo de los sólidos totales, en el índice modificado se utilizó el parámetro de turbidez, que fue interpretado como un indicador de la modificación en la penetración de luz en los cuerpos de agua por actividades humanas. Para el parámetro de sólidos totales en el *OWQI* se calibraron funciones distintas para 8 distintos conjuntos de cuencas que difieren en su naturaleza geológica. Para el centro de México se ajustaron distintas funciones para los cuerpos lóticos y lénticos en el área de estudio, atendiendo a las diferencias inherentes entre estos tipos reconocidas de manera general en la limnología y de manera particular en reportes en la literatura pertinente. La función para los cuerpos lóticos fue más restrictiva y la función con que se evaluó a los cuerpos lénticos, naturalmente más turbios, fue más laxa (Figuras B5.1, B5.2).

- El pH es una variable ubicua en los índices de calidad de agua debido a su rol como modulador del comportamiento químico de una gran cantidad de procesos y compuestos en el medio, incluyendo su toxicidad. Dada la ausencia de datos históricos de valores de pH en la zona de estudio, se incluyó la función utilizada en el *OWQI* sin modificación (Figura B6).

- El parámetro de coliformes fecales, incluido en el *OWQI* debido al interés del *DEQ* por la salud pública en el estado de Oregon, no fue incluido por ser informativo de la calidad del agua en términos del bienestar de las comunidades de peces sólo de forma posiblemente correlativa.

CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

La evaluación de la calidad del agua es un tema de relevancia indiscutible, que encuentra aplicaciones en aspectos de ciencia básica, en los que nos hemos centrado, y lógicamente también en el manejo del agua como recurso natural. Un entendimiento razonablemente completo de los aspectos componentes de la calidad del agua y de los procesos que influyen en ellos en un determinado sistema necesitará de la conjunción de aspectos geográficos, climáticos, limnológicos, químicos y humanos, que hemos delineado en este capítulo. El estudio de la calidad del agua ofrece posibilidades interesantes a aquellos que incursionan en él. Los sistemas acuáticos poseen un comportamiento complejo, y dinámico, que justifica atención de por sí. Pero su estudio también permite establecer vínculos entre lo que sucede en el medio acuático y múltiples procesos, tanto naturales como humanos, que ocurren en el medio terrestre, e incluso en la atmósfera. Los sistemas acuáticos, simplemente debido a las condiciones impuestas por gravedad, ocupan una posición como receptores en los flujos de materia y energía dentro de los ecosistemas. Por lo tanto, una interpretación acertada de los cambios detectados en la calidad de sus aguas puede revelar e informar acerca de la ocurrencia de procesos en el terreno que los circunda, situación en la que se fundamenta el manejo de cuencas, aproximación importante dentro del manejo de recursos naturales. Por supuesto, las propiedades de las aguas en un sistema determinado son de la mayor importancia para la flora y fauna acuáticas que lo habitan, y su estudio permite el entendimiento y abordaje de de una multiplicidad de aspectos que pueden incluir a la fisiología, ecología, conducta, conservación e incluso evolución. Un estudio comprensivo puede ser capaz de integrar aspectos de calidad del agua con aspectos humanos y del

paisaje y con la biología de la biota acuática entera, o grupos o especies particulares.

Idealmente, al abordar una pregunta de investigación, un investigador o administrador de recursos naturales contará con valores históricos de referencia para las propiedades o parámetros de calidad de agua de su interés. Sin embargo, esta condición puede no cumplirse en muchos casos y para muchos sistemas. La disponibilidad de datos de referencia se vuelve especialmente importante ante el panorama actual de cambio global acelerado, y la ausencia de líneas de base puede hacer difícil la interpretación de datos actuales. En particular, se vuelve complicado distinguir comportamientos anómalos si se desconoce cuál es el comportamiento normalmente esperado, y en estos casos el investigador se verá en la necesidad de interpretar los hallazgos considerando esta fuente de incertidumbre. A continuación presentamos una sección que aborda brevemente esta y otras limitantes en este campo de investigación, y que son enfrentadas de manera frecuente por investigadores trabajando en Latinoamérica.

Las limitantes en los países latinoamericanos. Un problema recurrente para los investigadores trabajando en temas de limnología y ecología acuática en zonas tropicales, o fuera de las zonas templadas, es que la mayor parte de los estudios en estos campos proviene de países en estas últimas, sobre todo en temas de investigación básica. Los países de la zona templada de Sudamérica podrían ser una excepción a esta circunstancia pues son climáticamente más similares a sus contrapartes boreales, pero aún así pueden existir discrepancias taxonómicas problemáticas entre las biotas de unos y otros. Los aspectos de calidad de agua en el contexto del manejo de recursos están relativamente mejor representados que los trabajos sobre aspectos básicos por estudios provenientes de otras regiones, como notablemente, la India. El desarrollo de las ciencias acuáticas ha ocurrido sustancialmente en Norteamérica y Europa y esto impone ciertas desventajas para los investigadores latinoamericanos, a la vez que les presenta con un reto e incentivo por avanzar en la caracterización y entendimiento de los cuerpos de agua en sus países. En este sentido los autores deseamos señalar

especialmente la necesidad, mencionada en el pasado en otros lugares (e.g. Alcocer y Bernal-Brooks, 2009), de esfuerzos de monitoreo a largo plazo en los sistemas acuáticos del continente fuera de EUA y Canadá, indispensables para generar la información básica para las metas mencionadas.

Las limitantes en la investigación limnológica y ecológica que hemos detectado en los países latinoamericanos incluyen:

- La carencia de caracterizaciones suficientemente completas de muchos de sus cuerpos de agua, incluyendo series históricas de tiempo de variables ambientales hidrológicas (e.g. hidrogramas) y de calidad de agua, que permitirían un mejor entendimiento de su comportamiento temporal
- La dificultad para acceder a datos recabados por agencias medioambientales de gobierno, cuando existen programas de monitoreo
- La descripción incompleta de la fauna y flora acuáticas, incluyendo la escasez de guías de identificación
- Las limitaciones materiales y de recursos
- Un déficit de recursos humanos o *expertise*.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adamu, C.I., Nganje, T.N., Edet Aniekan., 2015. Major and trace elements pollution of sediments associated with abandoned barite mines in parts of Oban Massif and Mamfe Embayment, SE Nigeria. J. Geochem. Explor. 151(2015), 17–33. doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.12.010

Alcocer, J., Bernal-Brooks, F., 2010. Limnology in Mexico. Hydrobiologia 644, 15–68.

Alcocer, J., Bernal-Brooks, F.W., 2002. Spatial and temporal heterogeneity of physical and chemical variables for an endorheic, shallow water body: Lake Pátzcuaro, Mexico. Archiv für Hydrobiologie 155, 239–253.

Alcocer, J., Bernal-Brooks, F.W., 2009. Investigación ecológica a largo plazo en cuerpos de agua acuáticos epicontinentales. Revista Digital Universitaria 10(8), 1–8.

Ali, H., Khan, E., 2018. Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs–Concepts and implications for wildlife and human health. Hum. Ecol. Risk

Assess. doi.org/10.1080/10807039.2018.1469398

Alonso-EguíaLis, P., Mora, J.M., Campbell, B., M. Springer (Eds.), 2014. Diversidad, conservación y uso de los macroinvertebrados dulceacuícolas de México, Centroamérica, Colombia, Cuba y Puerto Rico. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Jiutepec, México. 444 p.

Badillo-Camacho, J., Reynaga-Delgado, E., Barcelo-Quintal, I.V., Zárate del Valle, P.F., López-Chuken, U.J., Orozco-Guareño, E., Alvarez-Bobadilla, J.I., Gómez-Salazar, S., 2015. Water quality assessment of a tropical Mexican lake using multivariate statistical techniques. J. Environ. Prot. 6(3), 215–224.

Barrett, M.E., Irish, L.B., Malina, J.F., Charbeneau, R.J., 1998. Characterization of highway runoff in Austin, Texas, Area. J. Environ. Eng. 124(2). doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:2(131)

Beeman, J.W., Venditti, D.A., Morris, R.G., Gadomski, D.M., Adams, B.J., VanderKooi, S.P., Robinson, T.C., Maule, A.G., 2003. Gas bubble disease in resident fish below Grand Coulee Dam. Final Report of Research. USGS. 159 Pp.

Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., Van Beek, L.P.H., Mogollón, J.M., Middelburg, J.J., 2016. Global riverine N and P transport to ocean increased during the 20th century despite increased retention along the aquatic continuum. Biogeosciences 13, 2441–2451.

Beckie, H.J., 2011. Herbicide-resistant weed management: focus on glyphosate. Pest. Manage. Sci. 67(9), 1037–1048.

doi.org/10.1002/ps.2195

Bilby, R.E., Sullivan, K., Duncan, S.H., 1989. The generation and fate of road-surface sediment in forested watersheds in Southwestern Washington. For. Sci. 35(2), 453–468.

Bonta, J.V., 2007. Impact of coal surface mining and reclamation on suspended sediment in three Ohio watersheds. J. Am. Water Resour. Assoc. 36(4), 869–887. doi.org/10.1111/j.17521688.2000.tb04313.x

Brodin, T., Piovano, S., Fick, J., Klaminder, J., Heynen, M., Jonsson, M., 2014. Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems–impacts through behavioral alterations. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B 369: 230130580. doi.org/10.1098/rstb.2013.0580

Caballero-Viñas M. del C., Garduño-Paz M.V., Mendez-Sánchez F. y Macías Garcia C. 2017. Indirect effects of the common carp on life history of the amarillo fish, *Girardinichthys multiradiatus*, an endemic species to the upper Lerma basin in Central México. Bull. Lampetra, ZO ČSOP Vlašim, 8: 144–165.

Chislock, M.F., Doster, E., Zitomer, R.A., Wilson, A.E., 2013. Eutrophication: Causes, consequences, and controls in aquatic ecosystems. Nature Education Knowledge 4(4):10.

Cude, C.G., 2001. Oregon Water Quality Index: A tool for evaluating water quality management effectiveness. J. Am. Water Resour. Assoc. 37(1), 125–137.

Dalu, T., Wasserman, R.J., Tonkin, J. D., Mwedzi, T., Magoro, M. L., Weyl, O.L.F., 2017. Water or sediment? Partitioning the role of water column and sediment chemistry as drivers of macroinvertebrate communities in an austral South African stream. Sci. Total Environ. 607-608, 317–325. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.267.

Dixon, W., Chiswell, B., 1996. Review of aquatic monitoring program design. Water Res. 30(9), 1935–1948.

Dunnette, D.A., 1979. A geographically variable water quality index used in Oregon. J. Water Pollut. Control Fed. 51(1), 53–61.

Erkes-Medrano, D., Thompson, R.C., Aldridge, D.C., 2015. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. Water Res. 75, 63–82.

Fathi, E., Zamani-Ahmadmahmoodi, R., Zare-Bidaki, R., 2018. Water quality evaluation using water quality index and multivariate methods, Beheshtabad River, Iran. Appl. Water Sci. 2018 (8): 210. doi.org/10.1007/s13201-018-0859-7

Fernández, N., Ramírez, A., Solano, F., 2004. Physico-chemical water quality indices - a comparative review. Revista Bistua 2(1), 19–30.

Ford, T.E., Hamner, S. 2018., A Perspective on the global pandemic of waterborne disease. Microb. Ecol. 76(1), 2–8.

Ghangrekar, M.M., Chatterjee, P., 2018. Water pollutants classification and its effects on environment. En: Das R. (Eds.) Carbon nanotubes for clean water. Carbon nanostructures. Springer, Cham.

Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., der Ploeg, M., van de Zee, S.E.A.T.M., Ritsema, C.J. 2015., Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. Int. Soil Water Conserv. Res. 3(2015), 57–65. doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002

Gesundheit, P., Macías Garcia, C., 2018. The role of introduced species in the decline of a highly endemic fish fauna in Central Mexico. Aquat. Conserv. 1–12. https://doi.org/10.1002/aqc.2927

González, E.J., Roldán, G., 2019. Eutrophication and phytoplankton: Some

generalities from lakes and reservoirs of the Americas. doi.org/10.5772/intechopen.89010.

Grenni, P., Ancona, V., Caracciolo, A.B., 2017. Biological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. Microchem. J. 136(2018), 25–39.

Griboff, J., Horacekb, M., Wunderlin, D.A., V. Monferran, M., 2018. Bioaccumulation and trophic transfer of metals, As and Se through a freshwater food web affected by antrophic pollution in Córdoba, Argentina. Ecotox. Environ. Safe. 148, 275–284. doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.028

IANAS, InterAmerican Network of Academies of Sciences., 2019. Water quality in the Americas. Risks and opportunities. 626 Pp.

Jardak, K., Drogui, P., Daghrir, R., 2016. Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes. Environ. Sci. Pollut. Res. 23(4), 3195–3216.

Kalff, J., 2002. Limnology: Inland Water Ecosystems. Prentice Hall, New Jersey, EUA. 592 Pp.

Koelmans, A.A., Mohamed Nor, N.H., Hermsen, E., Kooi, M., Mintenig, S.M., De France, J., 2019. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. Water Res. 155, 410–422. doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054

Krishnaswamy, J., Bunyan, M., Mehta, V.K., Jain, N., Karanth, U., 2006. Impact of iron ore mining on suspended sediment response in a tropical catchment in Kudremukh, Western Ghats, India. For. Ecol. Manage. 24(1-2), 187–198. doi.org/10.1016/j.foreco.2005.12.018

Liñán-Cabello, M.A., Olivos-Ortiz, A., Quijano-Scheggia, S., Muñiz Anguiano, D., Reséndiz-Flores, M.L., Ortega-Ortíz, C.D., 2016. Effects of terrestrial runoff on the coral communities in Santiago Bay, Colima, Mexican Pacific Coast. Rev. Biol. Trop. 64(3), 1185–1200.

Liu, B., Wu, J., Cheng, C., Tang, J., Khan. M.F.S., Shen, J., 2019. Identification of textile wastewater in water bodies by fluorescence excitation emission matrix-parallel factor analysis and high-performance size exclusion chromatography. Chemosphere 216: 617–623. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.10.154.

Martin, J.M., Saaristo, M., Bertram, M.G., Lewis, P.J., Coggan, T.L., Clarke, B.O., Wong, B.B.M., 2017. The psychoactive pollutant fluoxetine compromises antipredator behaviour in fish. Environ. Pollut. 222, 592–599. doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.010.

Mateo-Sagasta, J., Marjani Zadeh, S., Turral, H. (Eds.), 2018. More people, more food, worse water? a global review of water pollution from agriculture. Published by the Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Matthiessen, P., Sumpter, J.P., 1998. Effects of estrogenic substances in the aquatic environment. En: Braunbeck, T., Hinton, D.E., Streit, B. (Eds.) Fish Ecotoxicology. EXS, vol 86. Birkhäuser, Basel.
doi.org/10.1007/978-3-0348-8853-0_10

McRae, L., Freeman, R., Marconi, V., 2016. State of the natural planet. Living Planet Report 2016: Risk and resilience in a new area.
doi.org/978-2-940529-40-7

Mekonnen, M.M., Hoekstra, A.Y., 2017. Global anthropogenic phosphorus loads to freshwater and associated grey water footprints and water pollution levels: A high-resolution global study. Water Resour. Res. 53. doi.org/10.1002/2017WR020448

Merel, S., Walker, D., Chicana, R., Snyder, S., Baures, E., Thomas, O., 2013. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. Environ. Int. 59, 303–327. doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.013

Milligan, T.G., Law, B.A., 2013. Contaminants at the sediment−water interface: Implications for environmental impact assessment and effects monitoring. Environ. Sci. Technol. 47, 5828–5834. doi.org/10.1021/es3031352

Milnes, M.R., Bermudez, D.S., Bryan, T.A., Edwards, T.M., Gunderson, M.P., Larkin, Iskande L.V., Moore, B.C., Guillette Jr., L.J., 2006. Contaminant-induced feminization and demasculinization of nonmammalian vertebrate males in aquatic environments. Environ. Res. 100(1), 3–17. doi.org/10.1016/j.envres.2005.04.002

Monroy, M., Maceda-Veiga, A., de Sostoa, A., 2014. Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titicaca reveals a large-scale environmental concern. Sci. Total Environ. 487, 233–244. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.134

Moss, B., 2008. Water pollution by agriculture. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B 363(1491), 659–666.

Moyle, P.B. y Cech, J.J., 2004. Fishes: An Introduction to Ichthyology. Pearson Prentice Hall, University of California, EUA. 726 Pp.
Nandula, V.K., Reddy, K.N., Duke, S.O., Poston, D.H., 2005. Glyphosate-resistant weeds: Current status and future outlook. Outlooks on Pest Management August 2005, 183–187. doi:10.1564/6aug11

Olden, J.D., Naiman, R.J., 2010. Incorporating thermal regimes into environmental flows assessments: modifying dam operations to restore

freshwater ecosystem integrity. Freshwater Biology 55, 86–107. doi.org/10.1111/j.1365-2427.2009.02179.x

Olkowska, E., Ruman, M., Polkowska, Z., 2014. Occurrence of Surface Active Agents in the Environment. J. Anal. Methods Chem. dx.doi.org/10.1155/2014/769708

Paisley, M.F., Trigg, D.J., Walley, W.J., 2014. Revision of the Biological Monitoring Working Party (BMWP) score system: Derivation of present-only and abundance-related scores from field data. River Res. Appl. 30, 887–904.

Parra, O. Valdovinos, C., Urrutia, R., Cisternas, M., Habit, E., Mardones, M., 2003. Caracterización y tendencias tróficas de cinco lagos costeros de Chile Central. Limnetica 22(1), 51–83.

Pires-Teixeira, T., Mitrano Neves, L., Araújo, F.G., 2009. Effects of a nuclear power plant thermal discharge on habitat complexity and fish community structure in Ilha Grande Bay, Brazil. Mar. Environ. Res. 68 (4), 188-195. doi.org/10.1016/j.marenvres.2009.06.004

Pope, M.L., Bussen, M., Feige, M.A., Shadix, L., Gonder, S., Rodgers, C., Chambers, Y., Pulz, J., Miller, K., Connell, K., Standridge, J., 2003. Assessment of the effects of holding time and temperature on *Escherichia coli* densities in surface water samples. Appl. Environ. Microbiol. 69(10), 6201–6207. doi: 10.1128/AEM.69.10.6201–6207.2003

Quesada, S.,Tena, A., Guillén, D., Ginebreda, A., Vericat, D., Martínez, E., Navarro-Ortega, A., Batalla, R.J., Barceló, D., 2014. Dynamics of suspended sediment borne persistent organic pollutants in a large regulated Mediterranean river (Ebro, NE Spain). Sci. Total Environ. 473-474, 381–390. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.040

Rabbani, G., Chowdhury, M., Khan, N.A., 2009. Impacts of industrial pollution on human health: Empirical evidences from an industrial hotspot (Kaliakoir) in Bangladesh. Asian J. Water Environ. Pollut. 7(1), 27–33.

Ramos-Escobedo, M.G., Vázquez, G. Major ions, nutrients and primary productivity in volcanic neotropical streams draining rainforest and pasture catchments at Los Tuxtlas, Veracruz, Mexico. Hydrobiologia 445(1), 67–76.

Rathore, S.S., Chandravanshi, P., Chandravanshi, A., Jaiswal, K., 2016. Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on aquatic ecosystem. IOSR J. Agric. Vet. Sci. 9(10), 89–96.
doi 10.9790/2380-0910018996

Rebello, S., Asok, A.K., Mundayoor, S., Jisha, M.S., 2014. Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants. Environ. Chem. Lett. 12(2), 275–287.

Sharma, P., Giri, A., 2018. Productivity evaluation of lotic and lentic water body in Himachal Pradesh, India. MOJ Eco. Environ. Sci. 3(5), 311–317. doi 10.15406/mojes.2018.03.00105

Sliwka-Kaszynska, M., Kot-Wasik, A., Namiesnik, J., 2003. Preservation and storage of water samples. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 33(1), 31–44. doi.org/10.1080/10643380390814442

Smith, V.H., Schindler, D.W., 2009. Eutrophication science: where do we go from here? Trends Ecol. Evol. 24, 201–207.

Taylor, B.W., McIntosh, A.R., Peckarsky, B.L. Sampling stream invertebrates using electroshocking techniques: implications for basic and applied research. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 58, 437–445. doi 10.1139/cjfas-58-3-437

Torres, P., Cruz, C., Patiño, P., 2009. Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano. Una revisión crítica. Revista Ingenierías Universidad de Medellín 8(15 Sup. 1), 79–94.

Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E., 1980. The river continuum concept. Can. J. Fish Aquat. Sci. 37(1), 130–137.

Verones, F., Hanafiah, M.M., Pfister, S., Huijbregts, M.A.J., Pelletier, G.J., Koehler, A., 2010. Characterization factors for thermal pollution in freshwater aquatic environments. Environ. Sci. Technol. 44(24), 9364–9369. doi:10.1021/es102260c

Vickery, J., 1991. Breeding density of dippers *Cinclus cinclus*, grey wagtails *Motacilla cinerea* and common sandpipers *Actitis hypoleucos* in relation to the acidity of streams in south-west Scotland. Ibis 133(2), 178–185. doi.org/10.1111/j.1474-919X.1991.tb04829.x

Vickery, J., 1992. The reproductive success of the dipper *Cinclus cinclus* in relation to the acidity of streams in south-west Scotland. Freshwater Biology 28(2), 195-205. doi.org/10.1111/j.1365-2427.1992.tb00576.x

Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brenholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, C., Klasmeier, J., Marti, T., Rodriguez-Mozaz, S., Urbatzka, R., Vethaak, A.D., Winther-Nielsen, M., Reifferscheid, G., 2014. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. Environ. Sci. Eur. 26(12).

Wang X., Gu. J., Gao, H., Qian, X., Li, H., 2018. Abundances of clinically relevant antibiotic resistance genes and bacterial community diversity in the Weihe River, China. Int. J. Environ. Res. Public Health 15(4). doi: 10.3390/ijerph15040708.

Wan Maznah, W.O., Intan, S., Sharifah, R., Lim, C.C., 2018. Lentic and lotic assemblages of zooplankton in a tropical reservoir, and their association with water quality conditions. Int. J. Environ. Sci. Technol. 2018(15), 533–542. doi.org/10.1007/s13762-017-1412-1

Wu, Z., Zhang, D., Yongjiu, Cai, Y., Wang, X., Zhang, L., Chen, Y., 2017. Water quality assessment based on the water quality index method in Lake Poyang: The largest freshwater lake in China. Sci. Rep. 7:17999. doi:10.1038/s41598-017-18285-y

Wurts, W.A., 2003. Daily pH cycle and ammonia toxicity. World Aquaculture 34(2), 20–21.

Xie, Z., Lu, G., Yan, Z., Liu, J., Wang, P., Wang, Y., 2017. Bioaccumulation and trophic transfer of pharmaceuticals in food webs from a large freshwater lake. Environ. Pollut. 222(2017), 356–366. doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.026

Apéndice A

Tabla A1. Parámetros de calidad de agua comúnmente registrados en evaluaciones ecológicas de calidad de agua, tipo de propiedad y unidades comúnmente utilizadas.

Parámetro	**Propiedad**	**Unidades**
Temperatura	*Física*	°C
Sólidos disueltos totales (SDT)	*Química*	mg * l^{-1}
Sólidos suspendidos totales (SST)	*Física*	mg * l^{-1}
Salinidad	*Química*	mg * l^{-1}
Transparencia	*Física*	cm
Turbidez	*Física*	UNT
Conductividad	*Fisicoquímica*	µS*cm^{-1}
Potencial de hidrógeno (pH)	*Química*	–
Concentración de nitrógeno disuelto	*Química*	mg * l^{-1} N
Concentración de fósforo disuelto	*Química*	mg * l^{-1} P
Concentración de oxígeno disuelto	*Química*	mg * l^{-1}
Saturación de oxígeno disuelto	*Fisicoquímica*	%
Demanda química de oxígeno (DQO)	*Química*	mg * l^{-1}

Definición, relevancia biológica y limnológica y forma de medición de los parámetros en la Tabla A1

Temperatura. La temperatura del agua es su propiedad más fundamental, tiene influencia sobre el sistema acuático entero y es por ello una variable que se registra de manera obligada en cualquier evaluación de calidad de agua. Desde una perspectiva organísmica, debe considerarse el efecto directo de la temperatura sobre la fisiología y metabolismo enteros de los organismos acuáticos. De manera más particular, puede aislarse su efecto sobre procesos fisiológicos como la digestión, excreción, respiración y fotosíntesis, y procesos más complejos y fisiológicamente controlados como el desarrollo, crecimiento y reproducción, entre otros. Debe considerarse también en estudios de carácter ecológico sobre patrones de actividad y conducta de animales. La temperatura y sus cambios tienen influencia en las conductas de migración, apareamiento y desove en peces e invertebrados acuáticos, entre otros. La temperatura del agua es un factor fundamental del nicho ecológico de las epecies acuáticas y debe incluirse en cualquier estudio de idoneidad de hábitat así como en cualquier modelación de distribución potencial.

Por otro lado, debido a su capacidad de modular prácticamente todas las demás variables fisicoquímicas del agua, deben considerarse múltiples efectos indirectos de la temperatura también. La solubilidad de muchos compuestos está mediada por la temperatura. En el caso de compuestos tóxicos, como es el caso del amoniaco (NH_3), un aumento en la temperatura produce un aumento en su solubilidad y esto se traduce en un aumento en sus efectos tóxicos. De manera contraria, la solubilidad del oxígeno disminuye conforme aumenta la temperatura del agua. Esta será una variable importante en estudios que involucren de alguna manera al oxígeno y otros gases disueltos, al pH, la salinidad y al potencial redox.

Desde una perspectiva ambiental, la temperatura será lógicamente la variable focal en evaluaciones o programas de monitoreo dirigidos a detectar efectos del cambio climático, así como contaminación térmica. En estos últimos casos la ausencia de series de tiempo históricas de referencia puede ser una limitante. Dado que la temperatura de arroyos y ríos depende de la insolación que reciben, es interesante también determinar la relación que guardan la

temperatura de un cierto cuerpo de agua y la cobertura proveída por la vegetación riparia asociada y sus posibles cambios. En algunos sistemas en paisajes altamente modificados puede ameritarse el estudio de contaminación térmica por efecto de la escorrentía de carretera, que frecuentemente tiene una temperatura más elevada que la de las corrientes naturales, debido al calor que las superficies como el asfalto y los pavimentos le transfieren.

La temperatura del agua es un parámetro altamente variable, que muestra variación diaria, estacional, anual e interanual. Espacialmente, la variabilidad de la temperatura en los cuerpos de agua ocurre sobre todo en el gradiente altitudinal en los cuerpos lóticos y un gradiente de profundidad en los cuerpos lénticos.

La medición de la temperatura es directa con un termómetro, frecuentemente integrado al sensor de algún otro aparato de medición. Sus unidades más frecuentes son los grados centígrados o Celsius.

pH. El potencial de hidrógeno, usualmente referido como pH, es una medida de la acidez o basicidad de una solución acuosa, y es también un parámetro registrado de manera rutinaria en estudios de calidad de agua. De manera estricta, en los cuerpos de agua nunca encontramos agua sino soluciones acuosas, de distinta composición. El pH se define químicamente como la concentración relativa de iones de hidrógeno (H^+) e iones oxhidrilo o hidróxido (OH^-) en una solución acuosa. Numéricamente, se calcula a partir de la concentración molar de iones de hidrógeno, y se mide en una escala logarítmica de valores que van del 0 al 14. Los valores por debajo del 7 son considerados ácidos e indican predominancia de iones hidrógeno, aquellos por arriba del 7 son considerados básicos e indican predominancia de iones hidróxido en la solución, y el 7 se considera un punto neutral. El agua pura tiene un pH neutro dado que las concentraciones de iones hidrógeno e hidróxido en ella son exactamente iguales. Por definición, se asigna al agua pura a 25 °C un valor de pH exactamente igual a 7. La gran mayoría de organismos acuáticos habita aguas con un pH entre 6 y 11, y sólo algunas especies toleran valores fuera de este intervalo. La mayoría de los peces de agua dulce habita aguas con valores de pH entre 6.5 y 9, y en general valores

entre 7 y 8 se consideran óptimos. El pH es una propiedad química del agua con gran influencia sobre otras propiedades. Sobre todo, el pH afecta la solubilidad de muchos compuestos, de manera que cambios en el pH pueden aumentar la disponibilidad de compuestos presentes en el agua pero no necesariamente disponibles, incluyendo compuestos tóxicos, o nutrientes que pueden conducir al cuerpo de agua a un proceso de eutrofización. De manera más notoria, los valores bajos de pH favorecen la solubilidad de metales pesados y los valores altos de pH favorecen la solubilidad del amoniaco, ambos altamente tóxicos. Los valores altos de pH también pueden ser deletéreos de manera directa, dañando la piel y branquias de muchos organismos acuáticos.

Ante la ausencia de series históricas de referencia, resulta difícil determinar con precisión cuáles deben ser los valores de pH esperados para un cierto cuerpo de agua. En estos casos resulta más informativo implementar un monitoreo con el fin de detectar cambios drásticos en los valores de pH actuales (cambios iguales o mayores a 1.4 puntos). Y en cualquier caso, los valores anómalos (inferiores a 6.5 o superiores a 9) son indicativos de condiciones desfavorables y probablemente de algún proceso de alteración. Las descargas de distintos tipos pueden tener valores de pH alejados de la neutralidad, dependiendo de su composición química. El pH puede mostrar variación diaria, oscilando entre valores más básicos durante el día y valores más ácidos durante la noche; o en días nublados. Esto obedece a la diferencia entre las tasas fotosintética y respiratoria durante el día y la noche. En la fotosíntesis, preponderante durante el día, el dióxido de carbono disuelto es asimilado por los organismos fotosintéticos. Durante la respiración, preponderante durante la noche, el dióxido de carbono es liberado al medio, tanto por organismos fotosintéticos como por animales. El dióxido de carbono en solución existe en equilibrio con el ácido carbónico (HCO_3^-), que ejerce un efecto acidificante sobre el medio acuoso y es responsible de la oscilación diaria en el pH. La oscilación diaria tenderá a ser mayor en cuerpos de agua con abundante vegetación acuática, y con poca capacidad de amortiguamiento. La fluctuación diaria en los niveles de pH puede ser observada en sistemas controlados y relativamente simples como lo es un estanque de acuicultura

(Wurst, 2003). El pH también puede mostrar variación estacional y anual, más probablemente asociada en estos casos al régimen de precipitación. El pH se puede medir con un pHímetro y sus unidades son adimensionales. Es necesario tener en mente que la escala de medición del pH es logarítmica, por lo que sus valores no pueden ser manejados matemáticamente ni interpretados como valores en una escala lineal típica.

Sólidos disueltos y suspendidos. Las concentraciones de sólidos disueltos y suspendidos son dos propiedades fundamentales del agua, de las que se derivan otras propiedades más particulares. Los sólidos disueltos son el conjunto de solutos en el agua cuyas partículas son menores a 2 µm, y son particularmente importantes. Las sustancias que contribuyen al total de sólidos disueltos presentes, o sólidos disueltos totales (SDT), incluyen a las sales, a compuestos orgánicos diversos y a algunos otros posiblemente presentes, de menor importancia. Para referirse a la diversidad de compuestos orgánicos en esta categoría de tamaño, se habla de materia orgánica disuelta (MOD). Las sales disueltas, consideradas por sí solas, determinan la salinidad del agua. De tal forma, en muestras de agua relativamente pura, i.e., con bajo contenido orgánico, la salinidad es aproximadamente igual a los sólidos disueltos totales. Los sólidos disueltos son directamente responsables de la conductividad del agua (determinada por los solutos con carga), e influyen en su color y claridad o transparencia. Los sólidos disueltos en una muestra de agua pueden ser determinados mediante métodos gravimétricos. Estos permiten una cuantificación precisa de las sustancias disueltas, y será necesario aplicarlos si se busca también identificarlas. Sin embargo, si no se busca la identidad precisa de los sólidos disueltos en un cuerpo de agua, o esta ha sido determinada con anterioridad, resulta más expedito estimar su concentración a través de la conductividad, utilizando un factor de corrección adecuado. Las unidades de los sólidos disueltos son los miligramos por litro. Los sólidos suspendidos son todas aquellas partículas en el agua mayores a 2 µm. Los sólidos suspendidos suelen ser mayormente partículas inorgánicas, sedimentos, limo y arenas, pero en aguas productivas también el fitoplancton puede contribuir a la carga total de sólidos. Este componente del agua es

reportado a través del parámetro de sólidos suspendidos totales (SST). Los sólidos suspendidos son directamente responsables de la turbidez del agua. Los sólidos suspendidos pueden cuantificarse filtrando muestras de agua con un filtro con un grosor de poros adecuado. Como ocurre con los sólidos disueltos, este método es el más preciso pero puede resultar tardado, e impráctico bajo condiciones de campo; por lo que es más común determinar la turbidez del agua y considerarla un sucedáneo de los sólidos suspendidos. Las unidades de los sólidos suspendidos son los miligramos por litro.

Transparencia y turbidez. Estos dos parámetros son usados para cuantificar propiedades ópticas e interrelacionadas del agua. Pueden ser también tratados juntos, al referirse a propiedades que son consecuencia directa de la carga de sólidos disueltos y suspendidos, respectivamente. La transparencia es definida como una medida de la penetración de la luz en el agua. El método tradicional para determinar la transparencia es mediante el uso de un disco de Secchi, sujeto a una cuerda graduada u otra forma de medir la profundidad. El valor de transparencia es determinado mediante observación humana directa y es reportada en centímetros. La turbidez, en ocasiones también llamada turbiedad, es una medida de la claridad del agua. Depende positivamente de la concentración de partículas suspendidas en la misma, que dispersan la luz que reciben de una fuente en todas direcciones, disminuyendo así la distancia que puede viajar en una dirección para ser percibida por un receptor, como el ojo humano (o cualquier tipo de ojo). La turbidez depende directamente de los sólidos suspendidos y puede ser utilizada como un sucedáneo de estos, pero es necesario tener en mente que la relación entre estos dos parámetros puede no ser lineal puesto que la cantidad de luz dispersada por las partículas en suspensión no sólo depende de su concentración, sino también de propiedades como su tamaño y color. La relevancia biológica de la transparencia y turbidez radica en su influencia sobre la cantidad de luz disponible y definición de la zona fótica– la zona en la que la luz puede penetrar y los organismos fotosintéticos pueden vivir. Tanto la transparencia como la turbidez son importantes también para todas las actividades y conductas de los animales acuáticos mediadas por la visión, como son el forrajeo, la depredación y el

reconocimiento y elección de pareja, entre otros. Pueden observarse de manera natural cambios estacionales y anuales en la turbidez y transparencia, asociados a los eventos de precipitación, que provocan un aumento en el arrastre y resuspensión de sedimentos en los cuerpos de agua. Pero también pueden registrarse cambios asociados a las actividades humanas en estas dos propiedades, en particular a aquellas que inducen aumentos en la erosión o conducen a la eutrofización. La denudación del suelo que ocurren durante la agricultura, el trazado de caminos, la construcción y la minería suelen provocar aumentos en los procesos erosivos que se pueden traducirse después en aumentos en la turbidez y disminución en la transparencia de aguas naturales. Un aumento en la concentración del fitoplancton en un cuerpo de agua puede conducir a los mismos resultados. En estos casos esperaríamos detectar cambios o tendencias asociadas a los ciclos o tendencias de actividad humana en la zona de influencia para el cuerpo de agua, y no a los ciclos de variación natural como la precipitación. La turbidez puede ser registrada con un turbidímetro, y es usualmente medida en unidades nefelométricas de turbidez (UNT), que indican la cantidad de luz que es dispersada por el material en suspensión.La turbidez y la transparencia muestran una relación cercana, inversa y no lineal, como se muestra en la Figura A1.

Salinidad. La salinidad es la concentración de sales disueltas en una muestra o cuerpo de agua. Las sales suelen constituir la fracción más importante de los sólidos disueltos totales, y son frecuentemente consideradas por separado dada su importancia biológica y limnológica. En las aguas dulces las sales más comunes son el calcio, magnesio, sodio, carbonatos y cloruros, todos los cuales se encuentran en su forma iónica y poseen carga eléctrica. Los cuerpos de agua son clasificados e acuerdo a su salinidad en cuerpos de agua dulce– la gran mayoría de los cuerpos de agua continentales, cuerpos salobres– fundamentalmente aquellos cuerpos de agua con una mezcla de aguas marinas y continentales, y cuerpos de agua salada– los mares y océanos. Los valores de salinidad limítrofes entre estas categorías son relativamente arbitrarios, y expresados en porcentaje, son los siguientes: agua dulce < 0.05% < agua salobre < 3% < agua salada. Los ambientes de agua salobre se

encuentran sobre todo en las zonas estuarinas e incluyen a las desembocaduras de ríos, manglares, marismas, ciénagas y lagunas costeras.

Biológicamente son fundamentalmente dos aspectos los más relevantes en relación con la salinidad. El primero de ellos, el efecto negativo de la salinidad del agua sobre la solubilidad del oxígeno. En términos generales y bajo condiciones constantes, las aguas dulces suelen tener mayores concentraciones de oxígeno disuelto que las aguas saladas. Por otra parte, los ambientes con distintas salinidades imponen retos fisiológicos distintos a los organismos viviendo en ellos, que deben resolver para mantener el equilibrio osmótico en sus tejidos. Distintas especies están adaptadas fisiológicamente a las salinidades en las aguas que habitan, y aunque pueden observarse diferencias en la tolerancia a la salinidad exhibida por estas especies, la mayoría posee una tolerancia estrecha, ya sea dentro de un intervalo de baja o alta salinidad. Dichas especies son llamadas estenohalinas, y son incapaces de sobrevivir en aguas con diferente salinidad. Un número menor de especies, llamadas eurihalinas, es capaz de soportar un intervalo más amplio de salinidades y puede por lo tanto hacer uso tanto de ambientes de agua dulce como salobres e incluso en algunos casos marinos. Algunos animales eurihalinos, fundamentalmente peces y crustáceos, están adaptados para vivir en ambientes dinámicos con una salinidad cambiante, y en el caso de las especies diádromas poseen un ciclo de vida con fases en ambos tipos de ambiente. Existen métodos para cuantificar e identificar las sales en un volumen de agua, pero su aplicación la mayoría de las veces no se justifica en estudios de carácter ecológico. Como ocurre con las determinaciones de sólidos disueltos totales, de los cuales las sales forman una fracción importante, para estimar la salinidad se recurre a una medición de conductividad, que se compara después con un valor estándar basado en la salinidad del agua salada. Las estimaciones de salinidad bajo este método no tienen unidades propias, pero se denotan con las siglas en inglés psu (practical salinity units). Frecuentemente se pueden encontrar reportes de salinidad en porcentaje, gramos por kilogramo, miligramos por litro, y partes por millón/millar.

Conductividad. La conductividad del agua es su capacidad de transmitir un flujo eléctrico, y está directamente determinada por la concentración de solutos con carga eléctrica. El agua destilada por este motivo posee una conductividad despreciable, mientras que el agua salada posee una alta conductividad. Existen pocos motivos biológicos para conocer el valor de la conductividad de un volumen de agua per se. Un caso particular podría ser en estudios ecológicos de peces eléctricos. Otro caso particular correponde al uso de la electropesca, método empleado en estudios de ecología animal que consiste en la aplicación de una corriente eléctrica en el agua, para hacer censos de animales acuáticos, predominantementemente peces. En este caso, la determinación precisa de la conductividad puede ser útil para la elección y calibración del equipo de electropesca a ser usado. Normalmente la conductividad es medida como un sucedáneo de la concentración de solutos disueltos. Dado que la carga de sustancias disueltas en un cuerpo de agua bajo condiciones naturales es relativamente constante en el tiempo, un cambio en la conductividad suele ser indicativo de alguna forma de alteración. Particularmente, las descargas contaminantes, ricas en electrolitos, pueden provocar aumentos en la conductividad. La conductividad puede ser medida con un sensor apropiado, llamado conductímetro. Sus unidades más frecuentes son los microsiemens por centímetro.

Nutrientes. Aunque los nutrientes esenciales para los organismos fotosintéticos incluyen al nitrógeno, fósforo, potasio y azufre, las determinaciones de calidad de agua suelen limitarse a los dos primeros, los más importantes. La determinación de la concentración de nitrógeno (N) y fósforo (P), nutrientes esenciales para los organismos fotosintéticos, está indicada especialmente en cuerpos de agua que reciben descargas municipales, agrícolas o pecuarias. La cuantificación de estos elementos puede aproximarse de distintas formas. En cualquier caso, para su correcta interpretación es indispensable conocer los ciclos biogeoquímicos de estas dos sustancias. En el caso del nitrógeno, se puede cuantificar el nitrógeno total, mediante el método de Kjeldahl (TKN por sus siglas en inglés), que incluye al amoniaco/amonio (NH_3/NH_4) y las formas orgánicas de nitrógeno, o se pueden cuantificar las formas intermedias en el

ciclo del nitrógeno, a saber, el amoniaco/amonio, nitrito (NO_2) y nitrato (NO_3), mediante pruebas específicas. En este caso la fracción de nitrógeno orgánico no es tomada en cuenta. Esta aproximación es más frecuente y metodológicamente más sencilla. Adicionalmente, puede aportar información más detallada sobre la dinámica del nitrógeno en el sistema. Desde una perspectiva biológica, las formas de nitrógeno más relevantes son el amoniaco, por su alta toxicidad, y el nitrato, por ser la forma asimilable por organismos autótrofos. El fósforo en el medio acuático se encuentra como fósforo orgánico, formando parte de los tejidos vivos, o disuelto en forma de polifosfato y ortofosfato (PO_4). Los polifosfatos son degradados a ortofosfatos y estos son asimilados por los organismos fotosintéticos. Después de su asimilación mediante fotosíntesis, el fósforo regresa al medio por la descomposición de tejidos mediante la respiración. El fósforo puede también cuantificarse en su totalidad mediante una prueba de fósforo total, o puede determinarse sólo la concentración de fosfatos, la forma bioasimilable.

Concentración de oxígeno disuelto. El oxígeno disuelto (OD) es el parámetro de calidad de agua más importante en términos biológicos, ya que la inmensa mayoría de los organismos acuáticos, incluyendo animales, plantas y biota microbiana, requiere un suministro constante de oxígeno para respirar.

El oxígeno arriba a los cuerpos de agua a partir de dos fuentes: directamente del aire en contacto con el agua en la superficie, desde donde se difunde por el volumen de agua, y a partir de su excreción por organismos fotosintéticos sumergidos, durante la fotosíntesis. La concentración de OD en un punto y momento dados resulta del balance final de varias variables, tanto bióticas como abióticas. La tasa respiratoria, temperatura, altitud, salinidad y profundidad están negativamente relacionadas con la misma, mientras que la tasa fotosintética y agitación del agua lo están positivamente. Las mediciones de OD en un cuerpo de agua frecuentemente están enfocadas a la comunidad de peces, pues sus requerimientos son los más elevados de la comunidad biológica entera. Si los niveles de OD en un cuerpo de agua son adecuados para los peces, con certeza lo serán también para su comunidad de crustáceos y otros invertebrados; y si los niveles descienden notoriamente, los primeros

afectados serán los peces. Los requerimientos de OD para muchas especies comunes de peces, preponderadamente de las zonas templadas, son conocidos. De manera que si los requerimientos de oxígeno de las especies focales están documentados, los límites de lo que puede considerarse aceptable o bueno en una evaluación del OD pueden ajustarse de manera consecuente. De lo contrario, deben adoptarse criterios generales, que suelen ser suficientes. Como es de esperarse fisiológicamente, los requerimientos de especies e individuos de mayor tamaño, aquellas que habitan aguas frías y corrientes, y que tienen un estilo de vida activo, son mayores que aquellos de especies más chicas, que se encuentran en aguas más cálidas y calmas y con estilos de vida más sedentarios. Los salmónidos (truchas y salmones) son un ejemplo típico de peces con un requerimiento alto de OD. En términos generales, las condiciones anóxicas, con concentraciones menores a 1 $mg*l^{-1}$, se consideran letales, y las condiciones hipóxicas, con concentraciones entre 1 y 3 $mg*l^{-1}$, severamente adversas. Para enfrentar condiciones hipóxicas, los peces poseen conductas compensatorias. Estas incluyen cambios en la profundidad para buscar zonas más ricas en oxígeno, disminución en su actividad, y la respiración directa de la superficie, que puede ser verificada a simple vista, entre otras. Los valores de OD por arriba del umbral de la hipoxia son progresivamente más propicios, hasta concentraciones alrededor de los 8 $mg*l^{-1}$, más allá de las cuales los beneficios adicionales son menores, o para especies con requerimientos bajos, despreciables. Más aun, las concentraciones excesivas de oxígeno también pueden tener efectos desfavorables. En los peces, estos incluyen estrés fisiológico, trastornos como sobreinflación de la vejiga natatoria, formación de búrbujas en los tejidos (*gas bubble disease*), e incluso la muerte. Para determinar estos riesgos y para otros posibles fines, es útil considerar no sólo la concentración de oxígeno, sino su saturación. La saturación de oxígeno es la cantidad de oxígeno disuelto en relación a la cantidad máxima que un volumen de agua puede contener a una temperatura y presión dadas. Un volumen de agua tiene una saturación del 100% cuando contiene la cantidad máxima teórica de oxígeno posible. Los cuerpos de agua tienden naturalmente a la saturación, sin embargo, bajo condiciones especiales como son la agitación vigorosa (por ejemplo en una

zona de rápidos o después de una caída de agua), un aumento rápido en la temperatura, o por efecto de una tasa fotosintética elevada, el agua puede alcanzar niveles de supersaturación (>100%), que pueden provocar los efectos mencionados. Los valores de saturación pueden ser registrados directamente, o fácilmente derivados a partir de los valores de concentración, temperatura y altitud. Los valores de saturación menores a 60% y mayores a 125% se consideran adversos. La concentración de OD en un cuerpo de agua puede fluctuar a lo largo del día como resultado de las fluctuaciones en la temperatura y las tasas fotosintética y respiratoria. La tasa fotosintética, de mayor influencia, fluctúa alcanzando su máximo alrededor del mediodía y su mínimo antes del amanecer 8, lo que podría reflejarse en los niveles de OD observados. El método más común y práctico para determinar la concentración de OD es mediante un oxímetro electrónico. Las unidades empleadas son los miligramos por litro. La saturación es expresada como porcentaje.

Demanda Química de Oxígeno. La demanda química de oxígeno (DQO) es una cuantificación de la cantidad de oxígeno consumido por todos los procesos oxidativos en un volumen de agua por unidad de tiempo. Es utilizada como una medida indirecta de contaminación orgánica, referida específicamente a la capacidad de los contaminantes orgánicos presentes de disminuir o agotar el oxígeno disponible en el medio. Es una prueba especialmente indicada para aguas de las que se sabe o sospecha están contaminadas por descargas orgánicas considerables, frecuentemente aplicada para comprobar la eficiencia de una planta de tratamiento. Sus unidades son los miligramos de oxígeno por litro. La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) es una prueba similar, diseñada para cuantificar sólo los procesos oxidativos llevados a cabo por la respiración de organismos unicelulares en el agua. Esta prueba frecuentemente se aplica, por convención, a lo largo de un periodo de incubación de 5 días (DBO_5), por lo que la prueba de DQO resulta más expedita.

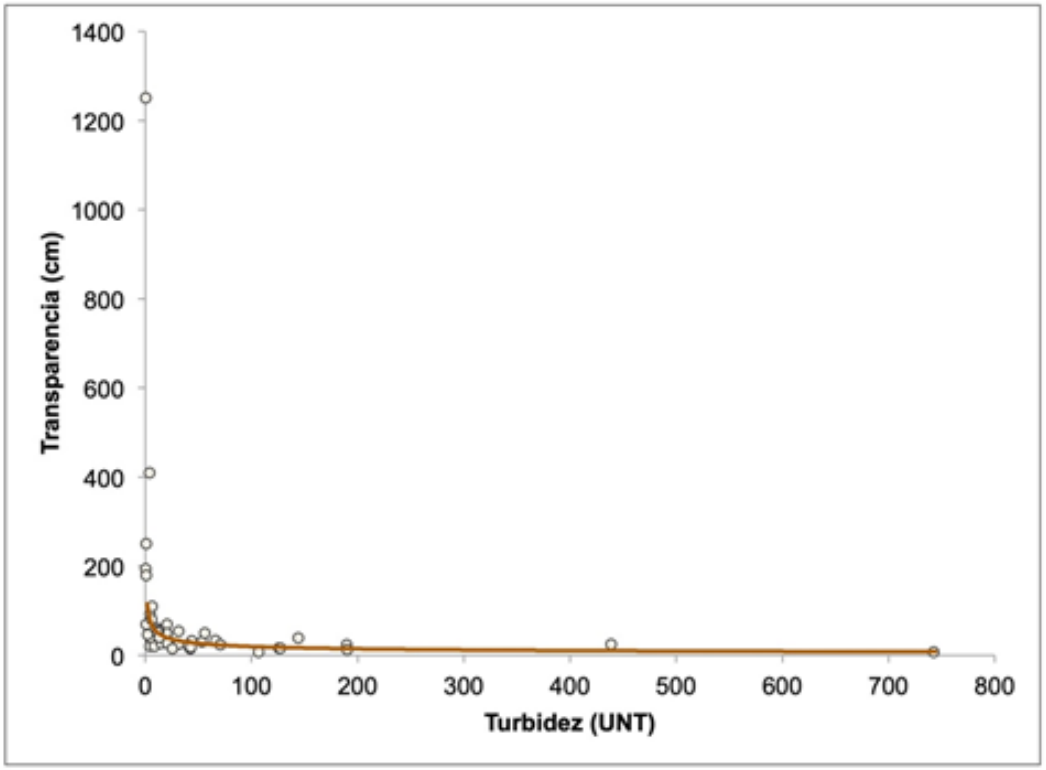


Fig. A1. La relación entre turbidez y transparencia en un conjunto de 41 cuerpos de agua en el centro de México. Los datos pueden ajustarse a una función poder con ajuste moderado: Transp. = 148.02Tur $^{0.436}$ (R^2 = *0.61*). Los valores extremos de turbidez (742.4 UNT) y transparencia (1,251 cm) corresponden respectivamente al lago de Chalco, un lago somero con mala calidad de agua en los límites de la Ciudad de México, y a la laguna de Santa María del Oro, un lago poco modificado en el estado de Nayarit (ver Gesundheit & Macías García, 2018).

APÉNDICE B

Funciones y gráficas de los subíndices utilizados en el índice adaptado a partir del *OWQI* por Gesundheit y Macías Garcia (2018)

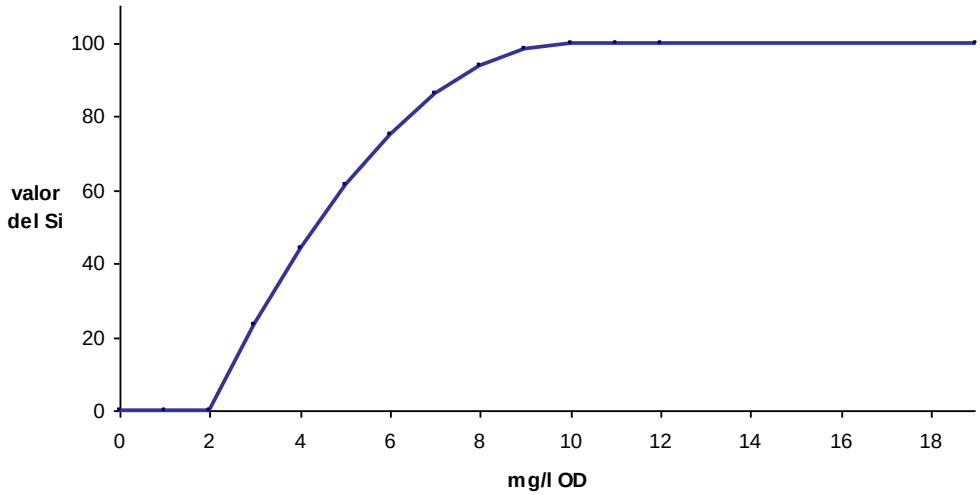


Fig. B1. Función del subíndice de OD para concentraciones por debajo de la saturación. Si_{OD} = 0 si OD < 2 mg/l, $-1.58OD^2 + 31.45OD - 56.58$ si 2 mg/l ≤ OD ≤ 10 mg/l, 10 si OD>10 mg/l.

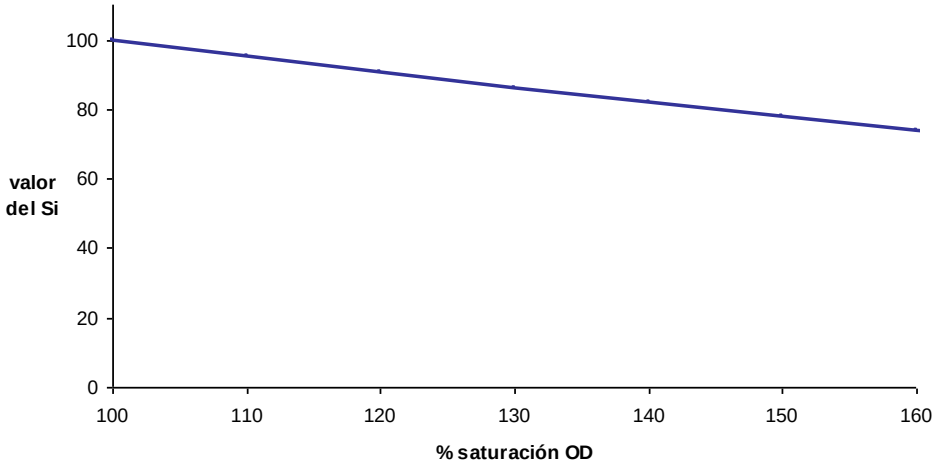


Fig. B2. Función del subíndice de OD para concentraciones por arriba de la saturación. $Si_{OD} = 100*e^{((satOD-100)*-0.01197)}$

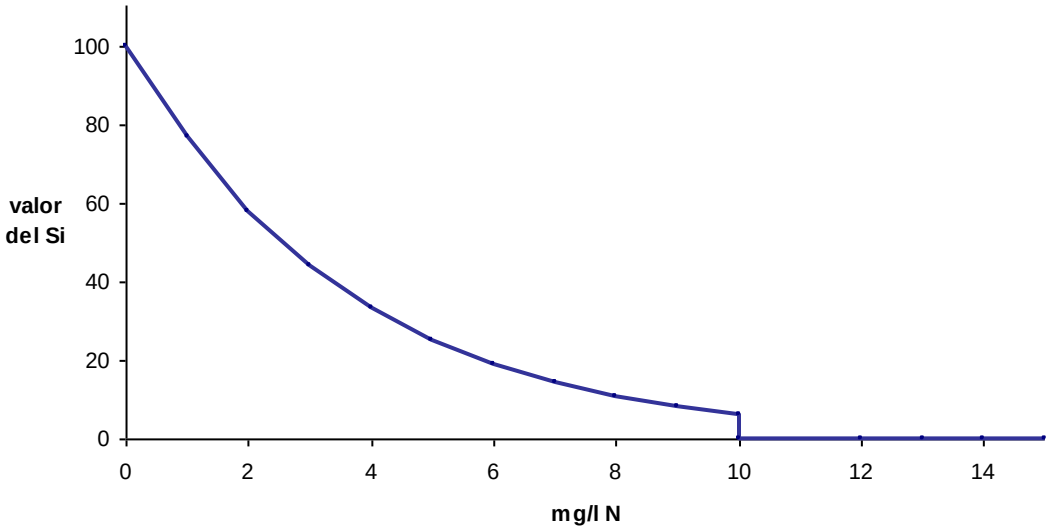


Fig. B3. Función del subíndice de N (amoniaco + nitrato).
$Si_N = 101.82e^{-0.2809N}$ si N ≤ 10 mg/l, 0 si N > 10.

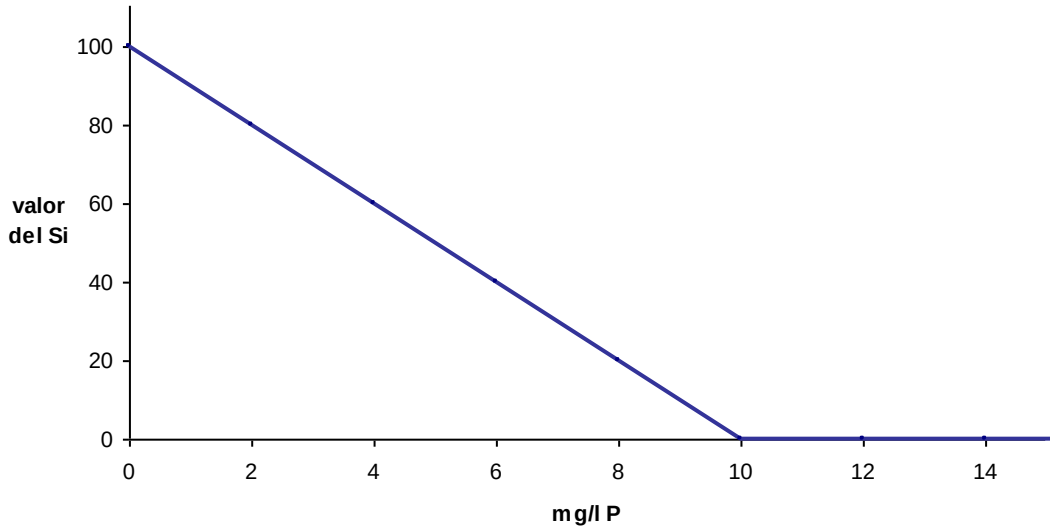


Fig. B4. Función del subíndice de P (fósforo total).
$Si_P = -10P + 100$ si 0 mg/l ≤ P ≤ 100 mg/l, 0 si P > 10 mg/l.

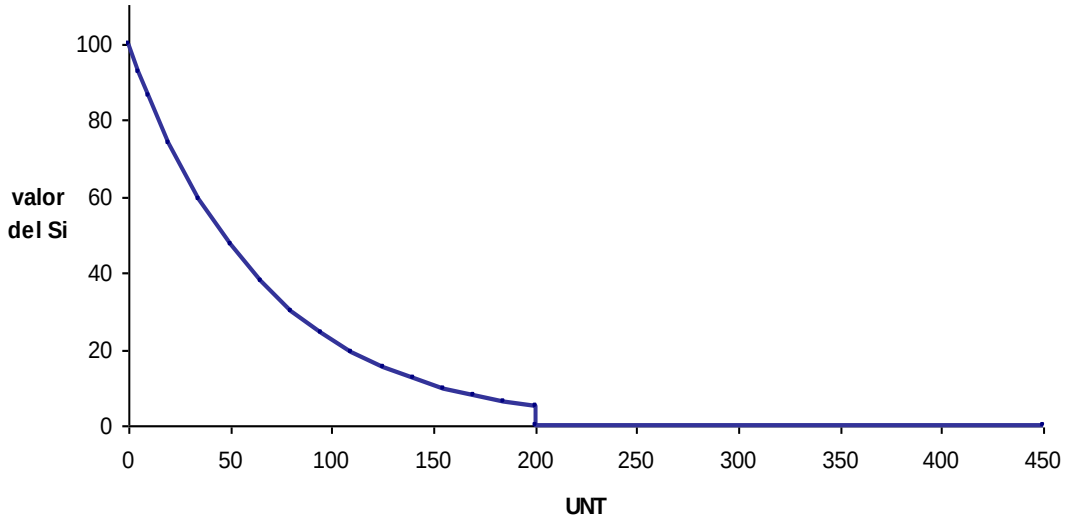


Fig. B5.1. Función del subíndice de turbidez para cuerpos lóticos (UNT: unidades nefelométricas de turbidez). Si_{Tur} = 100 si Tur < 10 UNT, $143.84e^{-0.0364Tur}$ si 10 UNT ≤ Tur ≤ 200 UNT, 0 si Tur ≥ 200 UNT.

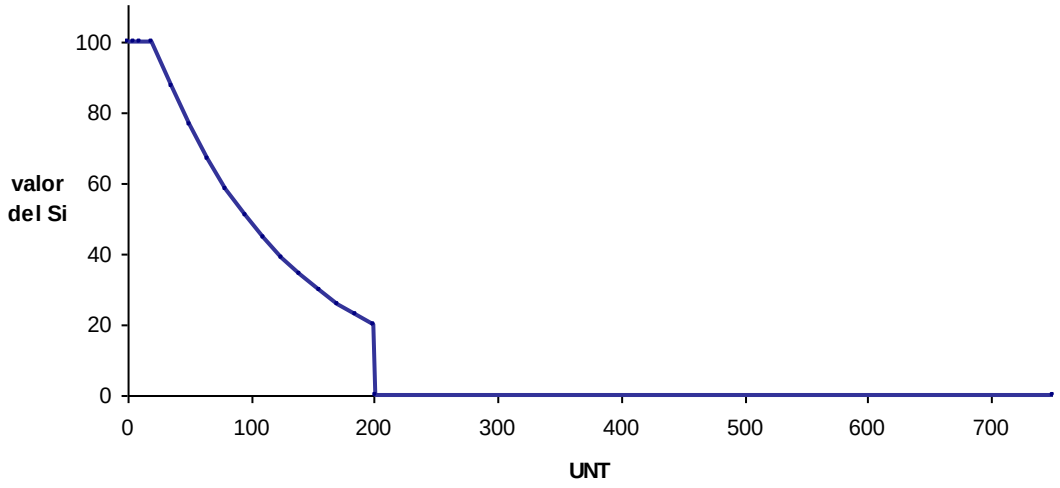


Fig. B5.2. Función del subíndice de turbidez para cuerpos lénticos (UNT: unidades nefelométricas de turbidez). Si_{Tur} = 100 si Tur < 40 UNT, $562.34e^{-0.0432Tur}$ si 40 UNT ≤ Tur ≤ 200 UNT, 0 si Tur ≥ 200 UNT.

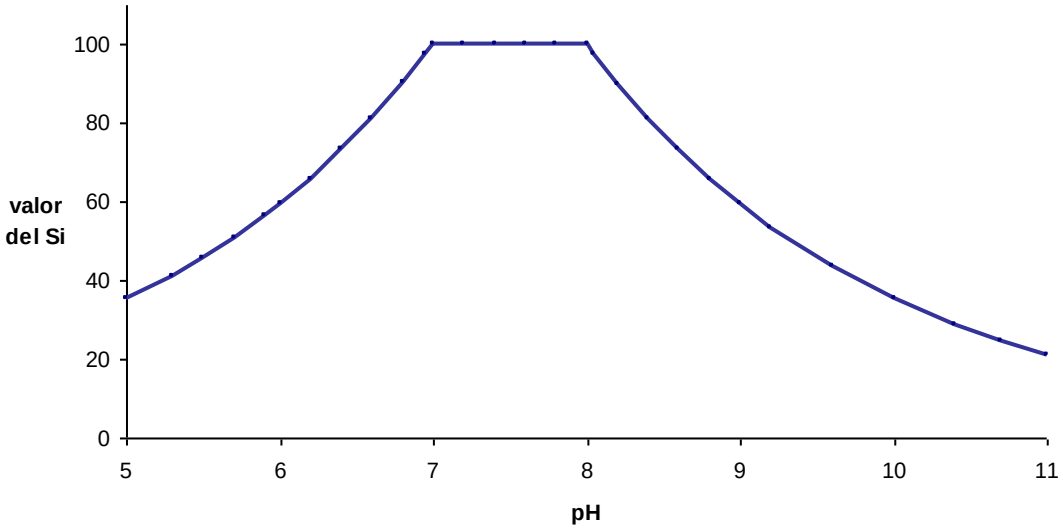


Fig. B6. Función del subíndice de pH.
$Si_{pH} = 2.628*e^{0.052pH}$ si pH < 7, 100 si 7 ≤ pH ≤ 8, $100e^{(pH-8)-0.15}$ si pH > 8

CAPÍTULO X

Métodos de exposición no forzada en sistemas multi-compartimentados para incluir la selección de hábitat como respuesta a la contaminación

*Victoria Vera-Vera[1,3], Luis Cedeño-Macias[2,3], Dayanara Macías-Mayorga[3], Julián Blasco[4], Matilde Moreira-Santos[5], Rui Ribeiro[5] y Cristiano V.M. Araújo[4,5]

[1]Departamento de Biología Animal, Biología Vegetal y Ecología, Universidad de Jaén, Jaén, España.
[2]Departamento de Agricultura y Alimentación, Universidad de la Rioja, Logroño, España.
[3]Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Manta, Manabí Ecuador. Ecuadorian Aquatic Ecotoxicology (ECUACTOX) Group.
[4]Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (CSIC), Departamento de Ecología y Gestión Costera, Puerto Real, Cádiz, España.
[5]University of Coimbra, CEF-Centre for Functional Ecology-Science for People & the Planet, Department of Life Sciences, Coimbra, Portugal

*karolV-26@hotmail.com

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-10

RESUMEN

Las evaluaciones de riesgo basadas únicamente en análisis fisicoquímicos no contemplan los posibles efectos de las sustancias sobre la biota presente. Para ello, se hace uso de ensayos ecotoxicológicos que permiten determinar el potencial impacto de los contaminantes sobre los organismos, estableciendo límites de riesgo para sustancias tóxicas. Tradicionalmente, los organismos son expuestos de manera forzada a contaminantes, sin tener en cuenta su capacidad para percibir la contaminación y desplazarse (en el caso de organismos móviles) a un lugar menos contaminado. Este capítulo pretende mostrar la relevancia de los sistemas multi-compartimentados de exposición no forzada y su capacidad de simular escenarios reales de contaminación, sean éstos como gradiente lineal o como parches de contaminación. Además, este capítulo ofrecerá las directrices para la construcción de un sistema linear multi-compartimentado para estudios ecotoxicológicos. Esta aproximación permite mejorar las evaluaciones de riesgos en ecosistemas acuáticos sometidos a estrés ambiental, pues integra la dispersión espacial de organismos y el concepto de selección de hábitat como herramienta de diagnóstico ambiental.

Palabras-Clave: Esposición no forzada; Sistemas Multi-Compartimentados; Selección de Habitat; Evaluaciones de riego; Estrés Ambiental

INTRODUCCIÓN

Los sistemas acuáticos representan ambientes de elevada diversidad biológica y, por tanto, de gran importancia ecológica. Sin embargo, la contaminación representa un factor inherente en casi todos los ecosistemas (Burton et al., 2002; Chapman, 2002; Depledge & Galloway, 2005), en especial para los ecosistemas de agua dulce, ya que éstos actúan frecuentemente como fuentes iniciales de depósito para los agentes tóxicos (Lotze et al., 2005) que dan lugar a alteraciones físicas, químicas y biológicas del agua, generando riesgos a la estabilidad del ecosistema e incluso para la salud humana (Rabalais, 2002; Capó, 2003). Por ello, los estudios ecotoxicológicos integran una de las importantes líneas de evidencia en las evaluaciones de riesgo ecológico (ERA – *Ecological Risk Assessment*) (Solomon & Sibley, 2002; Shea & Thorsen, 2012; Chapman, 2016). Debido a su carácter predictivo, este tipo de estudio representa una herramienta que permite identificar los posibles efectos aditivos y/o sinérgicos que puedan desencadenar los contaminantes (Lamberson & Swartz, 1988; Chapman, 1989; Van Gestel et al*.,* 2001; Amin & Comoglio, 2002; Riba et al*.,* 2004; Casado-Martínez et al*.,* 2007), evaluando no solo el efecto potencial que puede causar en los ecosistemas, incluso antes de que sean vertidos (ERA prospectivo), sino además servir para evaluar/monitorear (ERA retrospectivo) la toxicidad de contaminantes autorizados y/o impactos ya existentes (Calow, 1989; Calow and Forbes, 2003).

La movilidad de los organismos acuáticos representa una función importante ante situaciones de estrés. El desplazamiento de los organismos en un ambiente contaminado evita exposiciones constantes al contaminante, disminuyendo el riesgo de sufrir efectos tóxicos letales o subletales (Wells et al., 2004; Amiard-Triquet, 2009; Tierney et al., 2010). Bajo este concepto, muchos organismos con movilidad propia son capaces de huir de ambientes con algún grado de estrés (Wells et al., 2004; Araújo et al., 2016a). Sin embargo, la migración por parte de los organismos a zonas menos perturbadas trae implícitas consecuencias para la estructura de la comunidad, tanto para el área evitada como para las zonas adyacentes (Hansen et al., 1999; Exley, 2000; Fleeger et al., 2003; Wells et al., 2004; Araújo et al., 2018a, 2019). Esta respuesta de evasión visible en condiciones reales es conocida como

huida/fuga/escape (*avoidance*). Este comportamiento refleja una primera señal de alerta, casi siempre temprana, sobre un posible deterioro del ecosistema (Hellou, 2011), y su relevancia está en que generalmente es apreciable a bajos niveles de toxicidad (Rosa et al*.,* 2008; Araújo et al*.,* 2016b). Varios autores mencionan que el comportamiento de fuga puede considerarse como una herramienta complementaria en la evaluación del riesgo ecológico, ya que es una respuesta fácilmente apreciable, fiable, rápida y de alta relevancia ecológica (Lopes et al*.,* 2004; Rosa et al*.,* 2008; Dornfeld et al., 2009; Araújo et al*.,* 2012). La fuga integra el concepto de dinámica poblacional donde se considera el desplazamiento de los organismos "como una respuesta a la contaminación" (Worm and Duffy, 2003; Hellou et al*.,* 2008; Schmitt-Jansen et al*.,* 2008). En consecuencia, el desplazamiento lleva a los organismos evasores (*avoiders*) a seleccionar hábitats más favorables (preferencia de hábitat), desencadenando incluso procesos de recolonización en zonas adyacentes recuperadas que presenten mejores condiciones para la especie (Araújo et al 2018a). Este tipo de respuesta representa una importante línea de evidencia basada en los efectos claves a nivel ecotoxicológico, dado que el desplazamiento de un organismo que naturalmente no se encontraba en el hábitat condiciona las relaciones ecológicas a muchos niveles, como puede ser la presión competitiva por espacio y alimento en las nuevas áreas colonizadas (Hansen et al., 1999; Exley, 2000; Fleeger et al., 2003; Wells et al., 2004). Los ensayos de exposición forzada al ser comparados con sistemas ecológicos naturales pueden presentar un carácter reduccionista (si se considera organismos móviles en un ambiente químicamente heterogéneo) frente a la gran complejidad del ecosistema (Van Straalen, 2003). Por ello, resulta fundamental desarrollar nuevos enfoques que simulen escenarios más reales de exposición no forzada presentes en el ecosistema, así como integrar respuestas de alta relevancia ecológica que sean comparables al de su ambiente.

ENSAYOS ECOTOXICOLÓGICOS: EXPOSICIÓN FORZADA FRENTE A LA NO FORZADA

Los ensayos de toxicidad surgen a finales de la década de 1950 (Zapp, 1980) y han ido evolucionando debido a las necesidades de conocer y predecir cómo los contaminantes se comportan dentro de un ecosistema. El principio básico de los ensayos toxicológicos implica la exposición continua de los organismos ante agentes de estrés (Lefcort et al., 2004), es decir, el organismo de prueba es obligado a estar sometido a una concentración específica del contaminante en condiciones controladas (Newman and Unger, 2002; Martínez-Haro et al., 2015), a lo que se considera "exposición forzada". Estas pruebas permiten detectar efectos tóxicos a diferentes niveles biológicos, desde efectos genéticos, moleculares, fisiológicos y de letalidad. Sin embargo, pese a su importancia, este tipo de ensayo excluye la capacidad innata de algunos organismos para desplazarse evitando los daños generados por la contaminación (Kimball and Levin, 1985). Uno de los primeros intentos en medir el potencial de los organismos evitando áreas contaminadas y escapar de los efectos tóxicos en condiciones de laboratorio, se realizó usando el pez *Pygosteus pungitius* y simulando un gradiente de contaminación en un tubo cilíndrico que contenía agua limpia en una extremidad del tubo y un contaminante (alcohol, cloroformo, sulfato de cobre, formaldehido, cloruro de mercurio y sulfato de zinc) en la otra extremidad (Jones, 1947). Posteriormente, Jones et al. (1956) estudiaron la capacidad de evasión de tres especies de salmones expuestos a residuos de sulfato y sulfito, resultantes del proceso de una planta de celulosa usando dos sistemas diferentes; uno consistía en un tanque con gradiente modificado con deflectores transversales y el segundo en un tanque dividido en cuatro canales paralelos en un extremo, en lo cual dos de los canales recibían residuos y dos de agua limpia.

A través del tiempo, varios sistemas de exposición no forzada se han ido desarrollando (Hartwell et al., 1989; Smith and Bailey, 1990; Svecevicius, 1999; Richardson et al., 2001), buscando simular situaciones potencialmente reales de contaminación, comparables a las de los sistemas naturales. Considerando que, en los ecosistemas acuáticos, principalmente en los sistemas lóticos, el origen de un gradiente de contaminación es formado

cuando los contaminantes son alejados y diluidos de su fuente original (excepto cuando una descarga abrupta forma una pluma de contaminación), un sistema de multi-compartimentos fue desarrollado por Lopes et al. (2004), buscando simular tal situación. El sistema de Lopes et al. (2004) consiste en la disposición lineal de varias cámaras o compartimentos conectados entre sí para que los organismos tengan acceso a todas las cámaras, simulando diferentes concentraciones a lo largo de un gradiente de contaminación y, por lo tanto, los organismos podrán elegir los compartimentos en función del nivel de su sensibilidad. Este mismo sistema fue posteriormente optimizado por Moreira-Santos et al. (2008), quienes expusieron el pez *Danio rerio* a un gradiente de contaminación de cobre y efluente ácido de mina, y por Rosa et al. (2008), quienes usaron el crustáceo *Daphnia magna* y lo sometieron a un gradiente de residuos de planta de celulosa. Posteriormente, Rosa et al. (2012) modificaron el sistema a condiciones estáticas, de forma que los ensayos resultaron más simples y prácticos. Desde entonces, varios estudios se han desarrollado utilizando el sistema de exposición no forzada con multi-compartimentos, en el que varias especies fueron expuestas a diferentes tipos de contaminantes, tales como: copépodos expuestos a mezcla de hidrocarburos aromáticos policíclicos (Araújo et al., 2014a), anfibios expuestos a cobre (Araújo et al., 2014b) y al fungicida pirimetanil (Araújo et al., 2014c), peces de agua dulce como el pez *D. rerio* expuesto a residuos de mina ácida (Araújo et al., 2018b) y a cobre (Islam et al., 2019), tilapia (*Oreochromis* sp.) expuesta a efluentes de una planta procesadora de atún (Araújo et al., 2016a), el pez *Poecilia reticulata* expuesto a triclosán (Silva et al., 2017) y bisfenol (Silva et al., 2018), además de organismos marinos como el pez *Rachycenton canadum* y el camarón blanco *Litopenaeus vannamei* expuestos al cobre (Araújo et al., 2016c). Todos estos trabajos indican que la fuga es una respuesta sensible a la contaminación y puede ser utilizada en estudios ecotoxicológicos para la evaluación del riesgo ambiental. No obstante, este tipo de ensayo no pretende reemplazar los ensayos de exposición forzada, sino más bien pretende ser considerado un enfoque complementario a los ensayos forzados tradicionales como una herramienta adicional en la evaluación del riesgo ecológico (Rosa et al., 2012; Araújo et al., 2016b).

MANUAL DEL SISTEMA LINEAL MULTI-COMPARTIMENTADO

El sistema lineal de exposición no forzado para simulación de un gradiente de contaminación ha sido ampliamente descrito para estudiar la dinámica poblacional impulsada por la contaminación (Vasconcelos et al., 2016; Silva et al., 2018a; Araújo et al., 2019). Uno de los aspectos importantes a tener en cuenta en este tipo de sistema es que el número de compartimentos que lo integran dependerá del número de concentraciones que se quieran ensayar, es decir, cuánto más compartimentos posea el sistema, más niveles de contaminación será posible simular. Aunque el número de compartimentos no esté estandarizado, los estudios registrados suelen mantener entre 5 (Lopes et al., 2004; Moreira-Santos et al., 2008; Rosa et al., 2012) a 7 compartimentos (Araújo et al., 2014b, c, d; Vasconcelos et al., 2016; Silva et al., 2017, 2018) (Fig 1). La modificación del sistema en cuanto a longitud y, consecuentemente, número de compartimentos se encuentra asociada a que la prueba contemple el tiempo de exposición suficiente para el desplazamiento de los organismos dentro del sistema considerando las diferencias entre especies con movilidades diferentes, esperando así que los resultados sean iguales, tal como demostraron Araújo et al. (2018b).

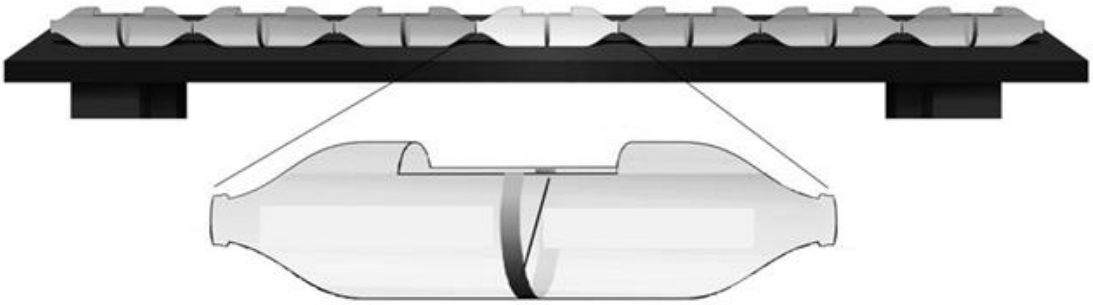


Fig. 1. Sistema de exposición no forzada de múltiples compartimentos utilizado en las pruebas de fuga/avoidance (Araújo et al., 2016c).

Por ejemplo, en un estudio con renacuajos se observó que usaron un sistema con compartimentos más pequeños (14-15 cm de longitud) (Araújo et al., 2014c) y una exposición de 12 h, mientras que en un estudio con alevines

de peces que tienen mayor movilidad, para un tiempo de exposición menor de 3 h, usaron compartimentos más grandes (27 cm de longitud) (Araújo et al., 2016a, c). A continuación, el siguiente apartado describe un manual que indica los pasos para elaborar el sistema de exposición no forzada de multi-compartimentos.

El sistema que se presenta en este manual puede ser modificado según el tipo de estudio que se llevará a cabo. Por ejemplo, el número de compartimentos del sistema es ilimitado (al menos dos compartimentos serían requeridos), así mismo, el tamaño del compartimento debe ser definido en función del tamaño de los organismos que serán utilizados, pues la densidad de la población es un parámetro importante a considerar en un ensayo de toxicidad. A continuación, se detalla una guía de cómo se construye, calibra y realizan ensayos en el sistema lineal multi-compartimentado.

CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA MULTI-COMPARTIMENTOS DE EXPOSICIÓN NO FORZADA

Construcción de los compartimentos

Para elaborar un compartimento se necesitan dos botellas de plástico vacías de igual forma y tamaño, factores que deberán estar acordes al tamaño y cantidad de los organismos a testar. En el caso de la guía, se presenta un sistema con 7 compartimentos (14 botellas). Se deben usar botellas de agua que no hayan tenido contacto con ninguna sustancia química para garantizar que no haya ningún tipo de residuo. Si se desconoce su procedencia o se observa material extraño en las botellas, ésta debe ser descartada. Debido a que las botellas serán manipuladas, cortadas y pegadas, es recomendable usar botellas flexibles que permita su manipulación pero con un cierto grado de rigidez para evitar que se deformen, aunque si bien es cierto el tipo de plástico no requiere ninguna especificidad (excepto aquella relacionada a una posible adsorción del contaminante), generalmente las botellas con agua de gas suelen ser adecuadas ya que presentan una textura lisa y manejable, factores que además no generarían dificultades en el desplazamiento de los organismos al llevar a cabo los ensayos . Una vez obtenidas las botellas, se debe verificar el

buen estado de las mismas, retirar las etiquetas (en caso de tenerlas) y realizar un lavado previo con agua destilada. Posteriormente, se procederá a ejecutar los cortes para la creación de los compartimentos, tal como se describe a continuación:

Paso 1. Obtener las dos mitades de cada compartimento

Se cortan las botellas transversamente de forma a obtener la porción equivalente a la mitad de un compartimento (formada por la parte superior de la botella), usando un objeto corto punzante (estiletes o tijeras) (Fig 2). Hay que tener en cuenta que cuanto más cerca de la base de la botella sea el corte, mayor tamaño tendrá el compartimento. Por el contrario, si se desea un compartimento más pequeño, el corte debe ser lo más cercano posible a la boca de la botella. Es importante considerar que cuanto menor el diámetro de la apertura de la boca de la botella mejor para mantener un gradiente de contaminación estable. De todas formas, este diámetro también va en función del tamaño de los organismos y de las botellas usadas; para organismos más grandes (por ejemplo, peces o camarón) se recomienda usar botellas de mayor tamaño, por lo contrario, si se utilizan organismos más pequeños (por ejemplo, copépodos o cladóceros) es preferible usar botellas de menor tamaño. Se descartan las bases de las botellas.

Fig. 2. Mitad de un compartimento (parte superior de la botella).

Paso 2. Preparar la apertura de cada compartimento

Se realiza sobre la mitad del compartimento un pequeño corte rectangular, tal como se representa en la Fig 3. El tamaño del corte va a determinar el área de acceso al compartimento. Para criterio de esta guía las medidas usadas en la apertura son: 2×7 cm para cada compartimento.

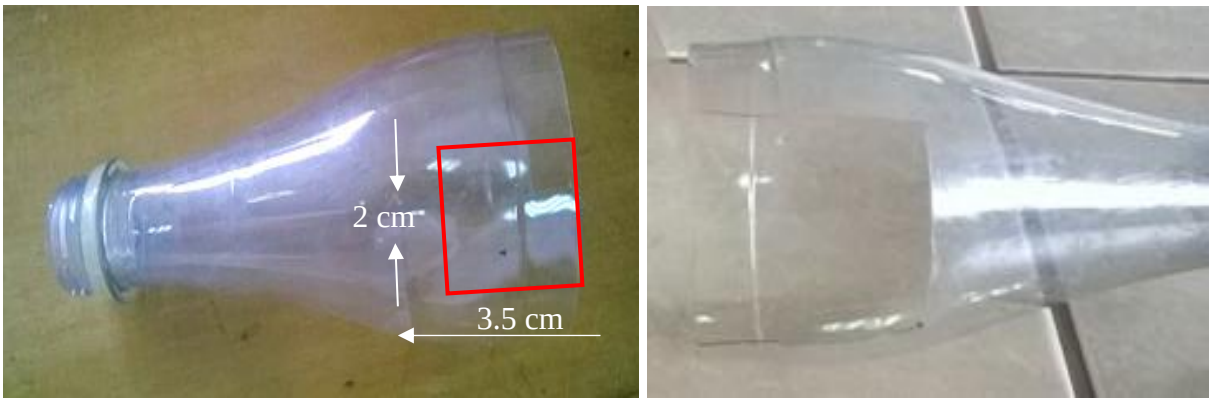


Fig. 3. Mitad de un compartimento con la apertura rectangular. La línea roja representa la zona del corte.

Paso 3. Montaje de cada compartimento

Se pegan dos mitades con sus respectivos cortes rectangulares alineados. En el borde de una mitad se aplica el pegamento (e.g. Sikaflex-E o Sikaflex 11FC+, no tóxicos a los organismos) por el parte externa y en la otra mitad se pone pegamento en el borde interno del corte rectangular, de tal forma que al unirse se adhieran ambas mitades con el pegamento, garantizando un buen sellado (Fig 4).

Fig. 4. Unión de las dos mitades para formar un compartimento.

Al unir ambas mitades para formar el compartimento, hay que tener en cuenta que los cortes rectangulares se conecten uniformemente y se alineen entre sí para permitir que se forme una apertura en el compartimento armado (Fig. 5); se deja secar el pegamento por 24 h. La apertura tiene la finalidad de permitir que se introduzcan las muestras y los organismos de ensayo en los respectivos compartimentos.

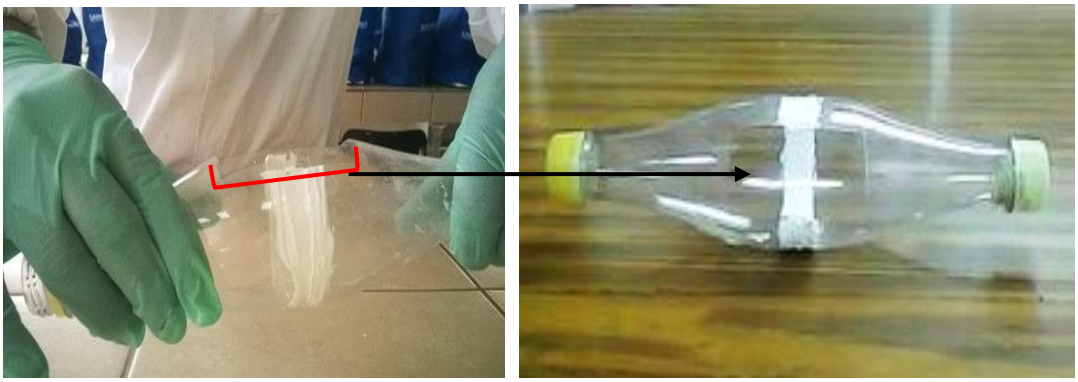


Fig. 5. Compartimento con su respectiva apertura bien definida.

Paso 4. Verificación de ausencia de fugas en cada compartimento

Se colocan las dos tapas en cada extremidad del compartimento, se llena con agua de grifo, y se deja en reposo por al menos 24 h. Si se observa fuga de agua en alguno de los compartimentos, se procederá a reforzar con pegamento la fisura donde surge la fuga; de seguido hay que esperar más 24 h para secar y más 24 h con agua del grifo para verificar una vez más la ausencia de fugas. Para facilitar la identificación de posibles fugas, colocar los compartimentos llenos de agua sobre papel absorbente.

Unión de los compartimentos

Paso 1. Conectar dos compartimentos

Se retira las tapas de los extremos de cada compartimento y se aplica pegamento cuidadosamente en los bordes de la boca de las botellas y en la parte externa (para ayudar la unión) (Fig. 6), evitando aplicar el pegamento internamente para no bloquear el paso entre los compartimentos. De seguido, unir los compartimentos asegurando que las respectivas aperturas

estén alineadas. Se deja secar el pegamento durante 24 h. Se recomienda unir los compartimentos primero en grupos de dos, después en grupos de cuatro, y así sucesivamente, de forma a evitar exceso de manipulación del sistema que dificultará el buen alineamiento de las aperturas y de todos los compartimentos de un sistema (ver Paso 3). Para facilitar este proceso, se sugiere montar los compartimentos utilizando una base para el sistema.

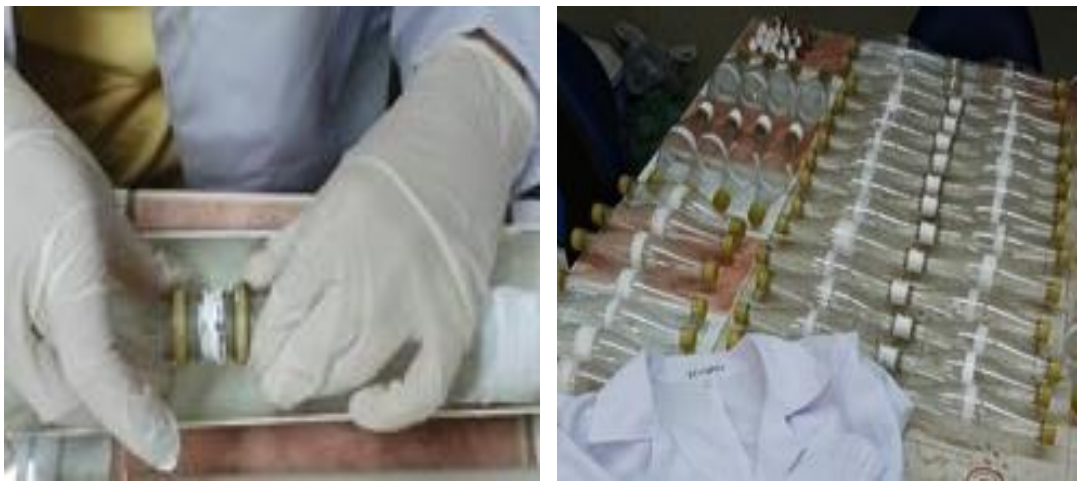


Fig. 6. Unión entre compartimentos

Paso 2. Reforzar la conexión de los dos compartimentos

Se aplica nuevamente pegamento en la parte externa donde se conectaron los compartimentos, con el fin de reforzar la unión entre ellos (Fig. 7). El objetivo es reducir el riesgo de fuga de líquidos entre conexiones.

Fig. 7. Refuerzo de las conexiones entre los compartimentos.

Paso 3. Conectar todos los compartimentos de un sistema

Unir los grupos de compartimentos necesarios para construir un sistema, siguiendo los procedimientos descritos en al paso 1 y 2 de esta sección. El número de compartimentos de un sistema de exposición no forzada no está estandarizado, aunque los estudios que lo han usado suelen crear entre 5 a 7 compartimentos; esta guía presenta un esquema ilustrativo de 7 compartimentos (Fig. 1).

Paso 4. Verificación de ausencia de fugas en cada sistema

Se cierra las dos extremidades del sistema con las tapas y se llena el sistema con agua y se espera 24 h. Si se observa fuga de agua entre las conexiones, seguir los procedimientos indicados en el Paso 4.

Sostén para el sistema

Armado el sistema de multi-compartimentos, es recomendable elaborar un sostén para darle estabilidad y evitar así movimientos bruscos o balanceos durante la ejecución del ensayo, provocando desequilibrios en el sistema y en consecuencia en el gradiente de contaminación. Se emplean tubos de plásticos (tipo policloruro de vinil-PVC), con dimensiones (acho x largo) semejantes a las del sistema, cortados longitudinalmente por el eje medio (Fig 8). El sostén puede ser elaborado de otro material, desde que ofrezca estabilidad al sistema.

Fig. 8. Sostén de policloruro de vinil (PVC) para dar estabilidad al sistema.

Tapones para establecer el gradiente

Paso 1. Hacer un tapón

Se forma una pequeña bola (tapón), usando plastilina no tóxica, que tenga un diámetro un poco mayor a la boca de las botellas. Será necesario un tapón para cada conexión entre compartimentos para evitar el paso de fluido de un compartimento a otro durante el montaje del experimento. Se envuelve cada tapón con cinta teflón no tóxico o parafilm, para evitar que la plastilina tenga contacto directo con el sistema y las soluciones testadas (Fig. 9).

Fig. 9. Tapón y procedimiento de envoltura con teflón.

Paso 2. Aislar los compartimentos

El aislamiento de los compartimentos se hace introduciendo un tapón en cada conexión, con la ayuda de unas pinzas, como está representado en la Fig. 10.

Fig. 10. Colocación de los tapones en los compartimentos.

Verificación del volumen de los compartimentos y del sistema

La determinación de los volúmenes de cada compartimento es crucial para comprobar que todos los compartimentos tienen el mismo tamaño y, a la vez, determinar el volumen total del sistema.

Paso 1. Medir el volumen de cada compartimento

Utilizando un recipiente graduado, se llena cada compartimento vertiendo agua del grifo por la apertura, hasta que el agua cubra la zona de paso entre los compartimentos, pero sin sobrepasar el límite de la apertura superior para evitar que se desborden (Fig. 11). Después de llenar cada compartimento se estima el volumen de cada uno de los compartimentos del sistema; la suma de todos los valores dará el volumen total del sistema.

Fig. 11. Medición de la capacidad del volúmen del sistema.

Calibración del sistema

Calibrar el sistema consiste en verificar que el gradiente de contaminación permanezca estable en cada sistema replicado, es decir, que no haya una difusión brusca de las concentraciones entre cada compartimento que pueda alterar el gradiente de contaminación establecido durante el periodo de exposición estipulado a utilizar en los ensayos (i.e., en cada sistema y entre las réplicas de cada compartimento). La magnitud de la mezcla (diferencia entre las concentraciones iniciales y las finales) debe ser evaluada al final del

ensayo. El mínimo recomendable serían 3 réplicas, que es lo utilizado en esta guía. Para esto se puede utilizar cualquier sustancia no toxica que sea fácilmente cuantificada. Para la ilustración de esta guía se utilizó cloruro de sodio (NaCl) por la facilidad de medirlo indirectamente a través de la conductividad.

Generacion del gradiente de un sistema

Paso 1. Seleccionar la concentración a estudiar en cada compartimento

Se asigna un porcentaje de contaminación a cada compartimento, siendo que en los compartimentos extremos hay que asignar 0% que representa el control (compartimento sin contaminación) y 100% que representa el nivel máximo de contaminación. De acuerdo con el esquema ilustrativo de 7 compartimentos de esta guía (Fig. 1), se selecciona las siguientes concentraciones: 0, 17, 34, 50, 66, 84 y 100% (Fig. 12).

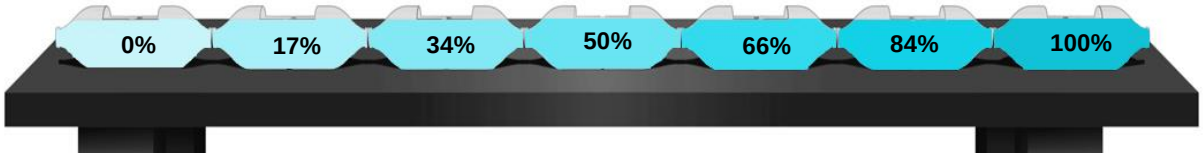


Fig. 12. Modelo de la distribución del gradiente de contaminación en cada compartimento de un sistema con 7 compartimentos.

Paso 2. Aislar los compartimentos

Se coloca un tapón en cada conexión entre compartimentos (Fig 10), para impedir que la solución vertida en cada compartimento pase al compartimento adyacente.

Paso 3. Preparación de las concentraciones para el gradiente

Se preparan las concentraciones de NaCl con agua del grifo o agua destilada para añadir a cada uno de los 7 compartimentos teniendo en cuenta los porcentajes de contaminación indicados en la Fig 13: 0, 17, 34, 50, 66, 84 y

100 mg/L. Se mide la conductividad de cada concentración de NaCl. Las concentraciones al igual que el compuesto salino referidos son ilustrativos, y pueden modificarse según el objeto de estudio, de modo que se puede usar otra sal fácilmente medible, así como otras concentraciones para el gradiente.

Paso 4. Formación del gradiente en el sistema lineal de exposición

Se vierte lenta y gradualmente cada concentración de NaCl en su respectivo compartimento y se retiran los tapones de forma cuidadosa con la ayuda de una pinza (Fig. 13), para que las concentraciones se mezclen naturalmente formando el gradiente. Todo el procedimiento debe ser realizado con extremo cuidado evitando balanceos del sistema, de forma a no incrementar la mezcla entre los compartimentos.

Fig.13. Retiro de los tapones para armar el gradiente lineal.

Paso 5. Cuantificar el gradiente inicial

Se mide la conductividad en cada compartimento 30 minutos después de retirar los tapones. Para ello, se debe introducir el electrodo por la apertura central de cada compartimento, iniciando la lectura y registro de valores desde el control hasta el compartimento con mayor concentración de NaCl. Mantener el sistema con este gradiente durante el periodo estipulado para la exposición en los ensayos, para comparar *i*) la variación entre las réplicas de las concentraciones de NaCl y *ii*) si el gradiente se mantiene.

Paso 6. Cuantificar el gradiente final

Se mide la conductividad en cada compartimento tras 24 h de iniciado el ensayo de calibración, siguiendo los procedimientos detallados en el paso 6. Este tiempo puede ser acortado o alargado, dependiendo del tiempo que se quiera desarrollar los ensayos.

Análisis estadístico de la calibración

Paso 1. Cuantificar el gradiente inicial y final

Se hace una regresión lineal entre las concentraciones nominales de NaCl (0, 17, 33, 50, 66, 84 y 100 mg/L) y sus respectivos valores de conductividad (Fig. 14). Se estiman las concentraciones iniciales (tras unos 30 minutos) y finales de NaCl en cada compartimento (n = 3) a partir del modelo de regresión entre ambas medidas. Por ejemplo, citando el ensayo de prueba, la conductividad obtenida inicialmente para la concentración 17, 33 y 50 mg/L (concentraciones nominales) dio un valor de 204, 396 y 600 (µS/cm), respectivamente. Después de dejar el experimento durante 24 horas, los valores de conductividad a las mismas concentraciones fueron de 1645, 1675, 1714 (µS/cm), respectivamente. Para conocer las concentraciones finales de NaCl, se utiliza la ecuación producida en la regresión establecida con los valores iniciales.

Aunque los valores de conductividad (o concentraciones finales) no sean los mismos que los iniciales, lo que se busca es asegurarse de que haya un gradiente de contaminación. Por lo tanto, la calibración debe comparar el gradiente inicial con el final a través de una prueba estadística (Statistica 7.0, StatSoft, Tulsa, OK, EE. UU.; ver referencia Araújo et al., 2018b).

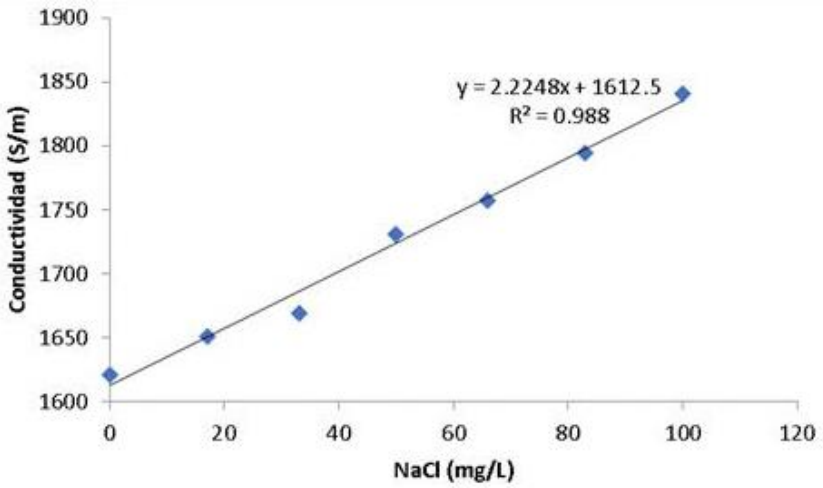


Fig. 14. Curva de regresión lineal entre las concentraciones nominales de NaCl y los valores de conductividad.

Selección y aclimatación de los organismos

Para elegir una especie de ensayo, hay que tomar en cuenta la movilidad y el tiempo que les lleva a los organismos desplazarse por todo el sistema. Si los organismos que se van a experimentar tienen poca movilidad y tardan demasiado tiempo en recorrer todo el sistema, se puede extender el periodo del ensayo o reducir el tamaño del sistema con botellas más pequeñas. Los organismos a usar en los ensayos pueden ser cultivados en laboratorios (estandarizados) o ser especies locales, preferiblemente de lugares de baja o nula incidencia antrópica y sin indicios de contaminación. Eso evitaría usar organismos que hayan previamente expuestos a contaminantes. Los organismos deben ser sometidos a un periodo de aclimatacion, el cual consiste en mantenerlos en condiciones óptimas y controladas en laboratorio, por un periodo mínimo de 48 h.

Ensayo control de distribución de los organismos

El ensayo control verifica que la distribución de los organismos dentro del sistema cuando expuestos solo a agua control (sin contaminación) es aleatoria, es decir, que no hay preferencia de los organismos por ninguno de los compartimentos, especialmente hacia los extremos del sistema. Este ensayo descarta la presencia de cualquier factor externo que pueda interferir en el desplazamiento del organismo. Este ensayo pude realizarse previo a los

ensayos con contaminante o en simultaneo y debe consistir en no mínimo 3 réplicas.

Paso 1. Llenar el sistema

Se llena todo el sistema con el agua control (agua de cultivo o de referencia).

Paso 2. Organismos para el ensayo

Se separa un número total de organismos a exponer en cada compartimento del sistema (Fig. 15), utilizando el mínimo posible de agua, para que al introducir los organismos en el sistema el volumen de agua de los compartimentos no aumente considerablemente; organismos pequeños y de fácil manipulación pueden ser colocados en el sistema con pipetas o redecillas para acuarios. El número de organismos por compartimento debe ser calculado de modo a que su densidad no influya en la selección del compartimento; es importante por eso considerar en el cálculo la posibilidad de que todos los organismos del sistema se desplacen hacia un único compartimento, sin que haya una sobrepoblación.

Paso 3. Exposición de los organismos

Se introducen los organismos de cada recipiente en el respetivo compartimento, transfiriendo el mínimo volumen de medio control posible, para cambios de los volúmenes por prueba (y de concentraciones por compartimiento en la prueba con contaminantes). El tiempo de exposición será igual al seleccionado para los ensayos con contaminación.

Fig. 15. Separación de los organismos test y su introducción en el sistema (n=3).

Paso 4. Condiciones de exposición

Se realiza el ensayo en ambiente cerrado, con temperatura controlada y en oscuridad, con el fin de eliminar cualquier factor externo tal como corriente de aire, luz, presencia humana u otro factor que interfiera en el desplazamiento de los organismos. El tiempo de exposición no debe ser superior al tiempo utilizado en la calibración del sistema.

Paso 5. Conteo de organismos

Se coloca cuidosamente los tapones entre las conexiones de los compartimentos para cerrar el paso de los organismos y acto seguido se registra el número de organismos que se encuentran en cada uno de los compartimentos. En todos estos procedimientos se utiliza una luz roja, con el fin que los organismos no detecten la presencia del observador y así mantener las condiciones de exposición (Job and Shand 2001; Fisher and Bellwood., 2003; Widder et al., 2005) (Fig. 16).

Fig. 16. Conteo de organismos al final del experimento utilizando luz roja.

Análisis estadístico del ensayo control

El ejemplo de la Tab 1A indica primero el número de organismos que se introdujeron al inicio del experimento control en cada compartimento. Luego, al final del ensayo, se cuentan y registran la posición de los organismos en el sistema (Tab. 1B). Para determinar que en este ensayo control los organismos no presentaron preferencia por ninguno de los compartimentos, es procedente aplicar la misma estadística de calibración con NaCl.

Tab. 1. Datos de distribución de los organismos en los compartimentos del sistema de fuga. A) Número de organismos introducidos al inicio del experimento control en cada compartimento. B) Número de organismos visualizados en cada compartimento después del tiempo de conteo establecido.

A_DISTRIBUCION DE ORGANISMOS (0 horas)								
COMPARTIMENTO	**# 1**	**# 2**	**# 3**	**# 4**	**# 5**	**# 6**	**# 7**	**TOTAL**
Réplica #1	4	4	4	4	4	4	4	28
Réplica #2	4	4	4	4	4	4	4	28
Réplica #3	4	4	4	4	4	4	4	28
TOTAL	12	12	12	12	12	12	12	84

B_DISTRIBUCION DE ORGANISMOS (24 horas)								
COMPARTIMENTO	**# 1**	**# 2**	**# 3**	**# 4**	**# 5**	**# 6**	**# 7**	**TOTAL**
Réplica #1	2	3	5	4	6	4	4	28
Réplica #2	3	5	5	4	2	5	4	28
Réplica #3	5	4	3	3	4	4	5	28
TOTAL	10	12	13	11	12	13	13	84

Ensayos de fuga con contaminación

Los ensayos de fuga con contaminación deben realizarse bajo las mismas condiciones descritas anteriormente para el calibrado y control de distribución, siendo la única diferencia la presencia de un gradiente de contaminación. Es imprescindible tener controlado todos los factores externos como luz, temperatura, corriente de aire, presencia humana, ruido u otra interferencia que pueda alterar la movilidad de los organismos en el sistema.

Paso 1. Definir el contaminante y el gradiente de concentraciones

La relación que se use entre las concentraciones dependerá de los objetivos del estudio. Las concentraciones descritas en la sección 3.3 (Fig. 12) pueden ser usadas como orientativas. Como la mortalidad en los ensayos de fuga no es deseada, se puede establecer como mayor concentración aquella que causa un efecto letal al 50% de la población expuesta (LC_{50}). A partir de esta concentración, se determinan las demás. El razonamiento para determinar las concentraciones es el mismo para compuestos químicos, efluentes o aguas naturales.

Paso 2. Preparación del volumen de cada concentración según el número de réplicas.

Se prepara el total de volumen necesario para las 3 réplicas de cada concentración; por ejemplo, si en cada compartimento se vierten 300 mL y se van a usar 3 réplicas, se tiene que preparar 900 mL (300 mL x 3 réplicas) por concentración. Si se desea realizar un análisis químico de las concentraciones preparadas antes del experimento, hay que preparar un volumen mayor de cada concentración.

Paso 3. Verter las disoluciones

Se colocan los tapones en el sistema cerrando el paso entre los compartimentos. A continuación, se añade cada concentración en su respectivo compartimento de modo a formar un gradiente de contaminación. Una vez

estabilizado el sistema (ausencia de turbulencia), se retiran cuidosamente los tapones.

Exposición y finalización del ensayo de fuga

El procedimiento de separación de los organismos que serán usados en los experimentos debe ser tal como fue descrito anteriormente.

Paso 1. Definir el tiempo de exposición para los ensayos

El tiempo de exposición será definido de acuerdo a los objetivos del estudio, sin embargo, nunca debe superar el tiempo usado en la calibración, pues no se puede garantizar el mantenimiento del gradiente.

Paso 2. Conteo de los organismos

Se procede al conteo de los organismos en el final del ensayo de fuga, empleando la misma metodología descrita anteriormente.

Paso 3. Toma de muestras en cada compartimento

Se cierran los pasos entre los compartimentos con los tapones y se toman las muestras en cada uno de ellos; de este modo se evita una mezcla de las concentraciones por la turbulencia generada en el sistema al momento de tomar las muestras. Se recomienda empezar a tomar las muestras desde el control, siguiendo hacia la más contaminada, todo para su posterior análisis químico. Las muestras son tomadas con ayuda de una jeringa, colectando el volumen que sea necesario para análisis.

Lavado de los sistemas

Al culminar con el ensayo, los sistemas deben ser lavados con mucho cuidado para evitar que se rompan. El lavado debe asegurar que no queden restos de los contaminantes usados en los ensayos.

Análisis estadístico del ensayo con contaminación

Paso 1. Cálculo de los porcentajes de fuga

Para los cálculos del porcentaje de fuga (*avoidance*), se describe la metodología usada por Araújo et al. (2018b). A continuación, se presenta un ejemplo de cómo ordenar los datos y hacer los cálculos de los ensayos (Tab 2, 3 y 4).

Organismos Expuestos: Son los organismos que inicialmente se disponen en cada compartimento, teniendo en cuenta que todos los compartimentos deben tener la misma cantidad de organismos depositados. En este ejemplo el número de organismos expuestos es de 4 para cada compartimiento (Tab. 2).

Tab. 2. Organismos expuestos en cada compartimento en ensayos de exposición no forzada.

ORGANISMOS EXPUESTOS (0 horas)								
NaCl mg/L	**0**	**17**	**33**	**50**	**66**	**84**	**100**	**TOTAL**
Réplica #1	4	4	4	4	4	4	4	28
Réplica #2	4	4	4	4	4	4	4	28
Réplica #3	4	4	4	4	4	4	4	28
TOTAL	12	12	12	12	12	12	12	84

Organismos registrados: es el registro de la posición de los organismos en cada compartimento tras el conteo en un tiempo determinado (Tab. 3).

Tab. 3. Registro de la posición de los organismos en cada compartimento tras cuatro horas de exposición.

ORGANISMOS REGISTRADOS (4 horas)								
NaCl mg/L	**0**	**17**	**33**	**50**	**66**	**84**	**100**	**TOTAL**
Réplica #1	11	7	5	2	2	1	0	28
Réplica #2	8	7	5	5	3	0	0	28
Réplica #3	12	5	6	3	1	1	0	28
TOTAL	31	19	16	10	6	2	0	84

Organismos esperados: Se espera que los organismos sean capaces de migrar a las zonas menos contaminadas. Partiendo de este principio, se espera

que los organismos migren al compartimento más cercano que esté menos contaminado, con lo cual, el número de organismos esperados representa el total de organismo expuestos en el compartimiento, más aquellos organismos que deben venir de los compartimientos más contaminados. Esta consideración se realiza para todos los compartimentos, esperando que todos los organismos migrarán hacia el control (Tab. 4).

Este método de cálculo de los organismos esperados en un compartimento supone que todos los que huyeron de los compartimientos más contaminados se quedan ahí. Sin embargo, si se considera que los fugitivos se van a distribuir uniformemente en todos los compartimientos menos contaminados, entonces los cálculos deben realizarse de acuerdo con Araújo et al. (2018b).

Tab. 4. Organismos esperados en cada compartimento tras cuatro horas de exposición.

ORGANISMOS ESPERADOS (4 horas)							
NaCl mg/L	**0**	**17**	**33**	**50**	**66**	**84**	**100**
Réplica #1	28	24	20	16	12	8	4
Réplica #2	28	24	20	16	12	8	4
Réplica #3	28	24	20	16	12	8	4
MEAN	28	24	20	16	12	8	4

Organismos observados: Para el cálculo de los organismos observados, se mantiene el principio descrito anteriormente para organismos esperados, donde se consideran los organismos registrados en el compartimento (X), más aquellos organismos registrados en el compartimento adyacente más contaminado (Tab. 5).

Tab. 5. Organismos observados en cada uno de 7 compartimentos tras cuatro horas de exposición.

ORGANISMOS OBSERVADOS (4 horas)								
Organismos registrados en cada compartimento **+** Organismos migrantes de concentración adyacente más alta	**COMPART.**	**# 1**	**# 2**	**# 3**	**# 4**	**# 5**	**# 6**	**# 7**
	Observados #1	28	17	10	5	3	1	0
	Observados #2	28	20	13	8	3	0	0
	Observados #3	28	16	11	5	2	1	0
	Promedio	28	18	11	6	3	1	0
	SD*	0.0	2.1	1.5	1.7	0.6	0.6	0.0

***SD: desviación estándar.**

Para los cálculos de los fugados (*avoiders*) y el porcentaje de fuga/avoidance se emplean las siguientes fórmulas:

Avoiders (Organismos fugados)**:**

$$Avoiders = N_E - N_O$$

N_E= Organismos esperados
N_O= Organismos observados

Avoidance: [fugados / esperados] * 100

$$Avoidance\ (\%) = \left(\frac{Avoiders}{N_E}\right) x\ 100$$

Tab. 6. Modelo para cálculo del porcentaje de organismos fugados (avoiders) y de porcentaje de fuga (avoidance).

ORGANISMOS FUGADOS								
Organismos esperados - Organismos observados	**COMPART.**	**# 1**	**# 2**	**# 3**	**# 4**	**# 5**	**# 6**	**# 7**
	Avoiders #1	0.0	7.0	10.0	11.0	9.0	7.0	4.0
	Avoiders #2	0.0	4.0	7.0	8.0	9.0	8.0	4.0
	Avoiders #3	0.0	8.0	9.0	11.0	10.0	7.0	4.0
	Promedio	0.0	6.3	8.7	10.0	9.3	7.3	4.0
	SD*	0.0	2.1	1.5	1.7	0.6	0.6	0.0

% FUGA								
[Org. Fugados / Org. esperados] * 100	**COMPART.**	**# 1**	**# 2**	**# 3**	**# 4**	**# 5**	**# 6**	**# 7**
	Avoidance #1	0.0	29.2	50.0	68.8	75.0	87.5	100.0
	Avoidance #2	0.0	16.7	35.0	50.0	75.0	100.0	100.0
	Avoidance #3	0.0	33.3	45.0	68.0	83.3	87.5	100.0
	Promedio	0.0	26.4	43.3	62.3	77.8	91.7	100.0
	SD*	0.0	8.6	7.6	10.6	4.8	7.2	0.0

***SD: desviación estándar.**

SISTEMA HeMHAS (Heterogeneous Multi-Habitat Assay System)

HeMHAS es un novedoso sistema de exposición no forzada desarrollado para simular diferentes escenarios de contaminación, ya sea en forma de gradiente linear o como parches de contaminación, que ha sido implementado por Araújo et al. (2018c). El sistema fue construido en acetal (polioximetileno), para evitar la adsorción de contaminantes. HeMHAS tiene una dimensión de 70x30x7 cm (largo, ancho y alto) y es formado por 18 compartimentos circulares con 6 cm de altura, 10 cm de diámetro y capacidad hasta 320 mL. Los compartimentos se distribuyen en una disposición de 3×6 (3 compartimentos en un eje vertical y 6 compartimentos en eje longitudinal) (Fig 17A). Todos los compartimentos están interconectados entre sí. El fondo central de cada compartimento es cóncavo con una suave pendiente ascendente que llega a las compuertas de conexiones. Las compuertas están controladas por un sistema de apertura y cierre de las conexiones entre compartimentos, que permiten abrir o bloquear el paso entre conexiones (véase compuerta esquemática en la Fig 17B). Cada compartimento tiene una tapa para evitar que los organismos salten del sistema (véase la tapa esquemática en la Fig. 17C). HeMHAS ha sido patentado en España por la Oficina Española de Patentes y Marcas (ES2717145A1).

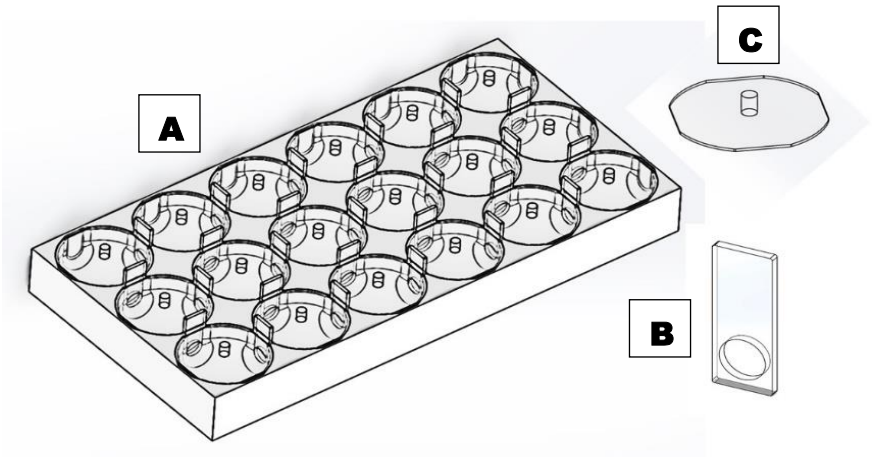


Fig. 17. Esquema ilustrativo de A) el sistema de ensayo de hábitat múltiple heterogéneo (HeMHAS) utilizado en los experimentos de selección de hábitat, B) la puerta utilizada para abrir o cerrar las conexiones entre los compartimentos, y C) la tapa utilizada para cubrir los compartimentos. Fuente: Araújo et al. (2018c).

Debido a las características de este sistema, es posible evaluar escenarios contaminados no solo de manera unidireccional en forma de gradiente lineal, sino también como parches de contaminación, integrando a su vez conceptos de preferencia y selección de hábitat en los estudios de impacto ambiental asociada a la heterogeneidad y conectividad entre hábitats. Se establecen las concentraciones a testar y la disposición en forma de gradiente lineal de contaminación, tal como evaluaron Araújo et al. (2018c). Como parche de contaminación, entran en juego no solo la contaminación, sino también la disposición de rutas de migración, pudiéndose definir diferentes niveles de contaminación. Vera-Vera et al. (2019) definieron tres niveles de contaminación identificados como: zona referencia (poco contaminada), mezcla (zona medianamente contaminada) y zona contaminada. Este estudio evaluó tres escenarios de contaminación, uno como gradiente lineal y dos escenarios como parches. El ensayo lineal mostró la capacidad de los organismos para detectar la contaminación y seleccionar zonas menos contaminadas. Para los escenarios como parches, el primer caso no presentó diferencia significativa en la distribución de los organismos, sin embargo, para el segundo escenario hubo una clara tendencia de los organismos para preferir la zona referencia, mostrando que en ambos casos la disposición y conectividad entre parches jugó un papel determinante. Este estudio destacó la gran importancia de conservar zonas limpias en sistemas afectados por la contaminación ya que éstas actúan como áreas de amortiguamiento y permiten el desplazamiento de los organismos entre parches a zonas menos afectados dentro de un sistema en situaciones de riesgo.

Pese al reciente uso de este sistema, los resultados obtenidos a partir de estos ensayos muestran un nuevo avance en evaluaciones de riesgo ecológico y sin duda promete ser una herramienta valiosa para realizar predicciones de riesgo ambiental. La descripción en detalle de los métodos y algunos resultados pueden ser encontrados en Araújo et al. (2018c) y Vera-Vera et al. (2019).

CONCLUSIONES

Los sistemas de exposición no forzada permiten obtener respuestas rápidas de elevada sensibilidad, considerando el desplazamiento temporal y espacial de los organismos en presencia de un gradiente de contaminación.

El sistema lineal de exposición no forzada se puede modificar y adaptar según las necesidades de estudio, y ha mostrado tener gran sensibilidad y complementariedad en estudios ambientales con relación a la respuesta de fuga, preferencia y/o selección de hábitats.

El HeMHAS, pese a ser un sistema nuevo y de uso reciente, está mostrando ser una herramienta valiosa para evaluaciones de riesgo ecológico presentando ventaja con respecto a los sistemas lineales en cuanto a simulación de otros escenarios de contaminación “parches”, que sin duda permitirá realizar futuras predicciones de riesgo ambiental.

Los sistemas multi-compartimentados son una herramienta capaz de integrar los conceptos de preferencia y selección de hábitat en los estudios de impacto ambiental, y representan un avance significativo en la evaluación de riesgos en los ecosistemas acuáticos sometidos a estrés ambiental por presencia de contaminantes físicos, químicos y biológicos.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a Nikol Vera y David Salvatierra por el aporte en la elaboración del manual de ensayos ecotoxicológicos de fuga. M. Moreira-Santos agradece el fondo del programa COMPETE 2020 (proyecto SALTFREE II; referencia POCI-01-0145-FEDER-031022) y los fondos nacionales Centro 2020 (project ReNATURE; referencia Centro-01-0145-FEDER-000007) y de la Fundación Portuguesa de Ciencia y Tecnología (postdoctoral SFRH/BPD/99800/2014; contracto al alcance de la Norma Transitorio – DL57/2016/CP-1370/CT-71). C.V.M. Araújo agradece al Ministerio Español de Ciencia e Innovación por el contrato Ramón y Cajal (RYC-2017-22324). Julián Blasco agradece la financiación del proyecto CGL2017-92160-EXP del Ministerio de Ciencia Innovación y Universidades del gobierno de España. Este trabajo fue desarrollado dentro del marco del proyecto MultiCecotox (COOPB20444) de la convocatoria i-COOP-2019 del CSIC.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amiard-Triquet, C., 2009. Behavioural disturbances: the missing link between suborganismal and supra-organismal responses to stress? Prospects based on aquatic research. Human and Ecological Risk Assessment 15, 87-110.

Amin, O., Comoglio, L., 2002. Toxicidad del petróleo diesel en el primer estado larval de la centolla (*Lithodes santolla*) y del centollón (*Paralomis granulosa*). Revista de Biología Marina y Oceanografía 37, 139-144.

Araújo, C.V.M., Blasco, J., Moreno-Garrido, I., 2012. Measuring the avoidance behaviour shown by the snail *Hydrobia ulvae* exposed to sediment with a known contamination gradient. Ecotoxicology 21, 750-758.

Araújo C.V.M., Moreira-Santos, M., Sousa, J.P., Ochoa-Herrera, V., Encalada, A.C., Ribeiro, R., 2014a. Active avoidance from a crude oil soluble fraction by an Andean paramo copepod. Ecotoxicology 23, 1254-1259.

Araújo, C.V.M., Shinn, C., Moreira-Santos, M., Lopes, I., Espíndola, E. L. G., Ribeiro, R., 2014b. Copper-driven avoidance and mortality in temperate and tropical tadpoles. Aquatic Toxicology 146, 70-74.

Araújo, C.V.M., Shinn, C., Vasconcelos, A. M., Ribeiro, R., Espíndola, E.L.G., 2014c. Preference and avoidance responses by tadpoles: the fungicide pyrimethanil as a habitat disturber. Ecotoxicology 23, 851-860.

Araújo, C.V.M., Shinn, C., Mendes, L. B., Delello-Schneider, D., Sanchez, A. L., Espíndola, E. L.G., 2014d. Avoidance response of *Danio rerio* to a fungicide in a linear contamination gradient. Science of the Total Environment 484, 36-42.

Araújo, C.V.M., Rodríguez, E.N.V., Salvatierra, D., Cedeño-Macias, L.A., Vera-Vera, V.C., Moreira-Santos, M., Ribeiro, R., 2016a. Attractiveness of food and avoidance from contamination as conflicting stimuli to habitat selection by fish. Chemosphere 163, 177-183.

Araújo, C.V.M., Moreira-Santos, M., Ribeiro, R., 2016b. Active and passive spatial avoidance by aquatic organisms from environmental stressors: a complementary perspective and a critical review. Environment Interntional 92-93,405-415.

Araújo, C.V.M., Cedeño-Macías, L.A., Vera-Vera, V.C., Salvatierra, D., Rodríguez, E.N.V., Zambrano, U., Kuri, S., 2016c. Predicting the effects of copper on local population decline of 2 marine organisms, cobia fish and whiteleg shrimp, based on avoidance response. Environmental Toxicology and Chemistry 35, 405-410.

Araújo, C.V.M., Griffith D.M., Vera-Vera, V.C., Jentzsch, P.V., Cervera, L., Nieto-Ariza, B., Salvatierra, D., Erazo, S., Jaramillo, R., Ramos, L. A., Moreira-Santos, M., Ribeiro, R., 2018a. A novel approach to assessing environmental disturbance based on habitat selection by zebra fish as a model organism. Science of the Total Environment 620, 906-915.

Araújo C.V.M., Moreira-Santos, M., Ribeiro, R., 2018b. Stressor-driven emigration and recolonisation patterns in disturbed habitats. Science of the Total Environment 643, 884-889.

Araújo, C.V.M, Roque, D., Blasco, J., Ribeiro, R., Moreira-Santos, M., Toribio, A., Aguirre, E., Barro, S., 2018c. Stress-driven emigration in complex field scenarios of habitat disturbance: the Heterogeneous Multi-Habitat Assay System (HeMHAS). Science of the Total Environment 644, 31-36.

Araújo, C.V.M., González-Ortegón, E., Pintado-Herrera, M., Biel-Maeso, M., Lara-Martín, P., Tovar-Sánchez, A., Blasco, J., 2019. Disturbance of ecological habitat distribution driven by a chemical barrier of domestic and agricultural discharges: An experimental approach to test habitat fragmentation. Science of the Total Environment 651, 2820-2829.

Burton, Jr, G.A., Batley, G.E., Chapman, P.M., Forbes, V.E., Smith, E.P., Reynoldson, T., Schlekat, C.E., Den Besten, P.J., Bailer, A.J., Green, A.S., Dwyer, R.L., 2002. A weightof-evidence framework for assessing sediment (or other) contamination: improving certainty in the decision-making process. Human and Ecological Risk Assessment 8, 1675-1696.

Calow, P., 1989. The choice and implementation of environmental bioassays. Hydrobiologia 188/189, 61-64.

Calow, P., Forbes, V.E., 2003. Does ecotoxicology inform ecological risk assessment? Some argue that ecotoxicology is too simplistic to do the job effectively. Environmental Science & Technology, 147-151.

Capó, M.A., 2003. La ecotoxicología, una ciencia de hoy. Área de Toxicología. Dpto. Toxicología y Farmacología. Facultad de Veterinaria. Universidad Complutense de Madrid. Medicina Balear 18, 101-104.

Casado-Martínez, M., Forja, J., DelValls, T., 2007. Direct comparison of amphipod sensitivities to dredge sediments from Spain ports. Chemosphere 68, 677-685.

Chapman, P., 1989. Current approaches to developing sediment quality criteria (review). Environmental Toxicology and Chemistry 8, 589-599.

Chapman, P.M., 2002. Integrating toxicology and ecology: putting the “eco” into ecotoxicology. Marine Pollution Bulletin 44, 7-15.

Chapman, P.M., 2016. Ecological Risk and Weight of Evidence Assessments. Marine Ecotoxicology 9, 257-271.

Dornfeld, C.B., Moreira-Santos, M., Espindola, E.L.G., Ribeiro, R., 2009. Do larvae and ovipositing *Chironomus riparius* (Diptera: Chironomidae) females avoid copper contaminated environments? Human and Ecological Risk Assessments 15, 63-75.

Depledge, M.H., Galloway, T.S., 2005. Healthy animals, healthy ecosystems. Frontiers in Ecology and the Environment 3, 251-258.

Exley, C., 2000. Avoidance of aluminum by rainbow trout. Environmental Toxicology and Chemistry 19, 933–939.

Fisher, R. and Bellwood, D.R., 2003. Undisturbed swimming behaviour and nocturnal activity of coral reef fish larvae. Marine Ecology Progress Series 263, 177-188.

Fleeger, J.W., Carman, K.R., Nisbet, R.M., 2003. Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. Science of the Total Environment 317, 207-233.

Hansen, J.A., Marr, J.C.E., Lipton, J., Cacela, D., Bergman, H.L., 1999. Differences in neurobehavioral responses of chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to copper and cobalt: behavioral avoidance. Environmental Toxicology and Chemistry 18, 1972-1978.

Hartwell, S.I., Jin, J.H., Cherry, D.S., Cairns, J.J., 1989. Toxicity versus avoidance response of Golden shiner, *Notemigonus crysoleucas*, to five metals. Fish Biology 35, 447-456.

Hellou, J., Cheeseman, K., Desnoyers, E., Jonhston, D., Jouvenelle, M., Leonara, J., Robertson, S., Walker, P., 2008. A non-lethally chemically based approach to investigate the quality of harbour sediments. Science of the Total Environment 389, 178-187.

Hellou, J., 2011. Behavioral ecotoxicology, an “early warning” signal to assess environmental quality. Environmental Science Pollution 18, 1-11.

Islam, M.A., Blasco, J., Araújo, C.V.M., 2019. Spatial avoidance, inhibition of recolonization and population isolation in zebrafish (*Danio rerio*) caused by copper exposure under a non-forced approach. Science of the Total Environment 653, 504-511.

Job, S.D and Shand, J., 2001. Spectral sensitivity, implications for feeding in a visually variable environment. Marine Ecology Progress Series 214, 267-277.

Jones, J.R.E., 1947. The reaction of *Pygosteus pungitius* L. to toxic solutions. Experimental Biology 24, 110-122.

Jones, B.B.F., Warren, C. E., Bond, C.E., 1956. Avoidance reactions of salmonid fishes to pulp mill efluents. Water Environment Federation 28, 1403-1413.

Kimball, K.D., Levin, S.A., 1985. Limitations of laboratory bioassays: the need for ecosystem-level testing. Bioscience 35, 165-171.

Lamberson, J., Swartz, R., 1988. Use of bioassays in determining the toxicity of sediment to benthic organisms. Evans M.S. (ed). Toxic contaminants and ecosystem health a great lake Focus, 257-279.

Lee, D.R., 1980. “Reference toxicants in quality control of aquatic bioassays,” aquatic invertebrate bioassays. ASTM STP 715. A. L. Buikema, Jr., and John Cairns, Jr., Eds., American Society for Testing and Materials, p. 188-199.

Lefcort, H., Abbott, D.P., Cleary, D.A., Howell, D., Keller, N.C., Smith, M.M., 2004. Aquatic snails from mining sites have evolved to detect and avoid heavy metals. Arch Environmental Contamination and Toxicology 46, 478-484.

Lopes, I., Baird, D.J., Ribeiro, R., 2004. Avoidance of copper contamination by field populations of *Daphnia longispina.* Environmental Toxicology and Chemistry 23, 1702-1708.

Lotze, H.K., Reise, K., Worm, B., Van Beusekom, J., Busch, M., Ehlers, A., Heinrich, D., Hoffmann, R.C., Holm, P., Jensen, C., Knottnerus, O.S., Langhanki, N., Prummel, W., Vollmer, M., Wolff, W.J., 2005. Human transformations of the Wadden sea ecosystem through time: a synthesis. Helgoland Marine Research 59, 84-95.

Martínez-Haro, M., Beiras, R., Bellas, J., Capela, R., Pedro, J., Lopes, I., Moreira-Santos, M., Reis-Henriques, A.M., Ribeiro, R., Santos, M.M., Carlos, J., 2015. A review on the ecological quality status assessment in aquatic systems using community based indicators and ecotoxicological tools: what might be the added value of their combination? Ecological Indicators 48, 8-16.

Moreira-Santos, M., Donato, C., Lopes, I., Ribeiro, R., 2008. Avoidance test with small fish: Determination of the median avoidance concentration and of the lowest-observed-effect gradient. Environmental Toxicology Chemistry 27, 1576-1582.

Newman, M.C., Unger, M.A., 2002. Fundamentals of Ecotoxicology. 2nd ed. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, USA 458.

Rabalais, N.N., 2002. Nitrogen in aquatic ecosystems. Ambio 31, 102-112.

Riba, I., Casado-Martínez, M., Forja, J. & Del Valls, T., 2004. Sediment quality in the Atlantic coast of Spain. Environmental Toxicology and Chemistry 23, 271-282.

Richardson, J., Williams, E.K., Hickey, C.W., 2001. Avoidance behaviour of freshwater fish and shrimp exposed to ammonia and dissolved oxygen separately and in combination. N. Z. J. Marine and Freshwater Research 35, 625-633.

Rosa, R., Moreira-Santos, M., Lopes, I., Picado, A., Mendonca, E., Ribeiro, R., 2008. Development and sensitivity of a 12-h laboratory test with *Daphia magna* Straus based on avoidance of pulp mill effluents. Bulletin of Environmental Contamination Toxicology 81, 454-469.

Rosa, R., Materatski, P., Moreira-Santos, M., Sousa, J.P., Ribeiro, R., 2012. A scaled-up system to evaluate zooplankton spatial avoidance and population immediate decline concentration. Environmental Toxicology and Chemistry 31, 1301-1305.

Schmitt-Jansen, M., Veit, U., Dudel, G., Altenburger, R., 2008. An ecological perspective in aquatic ecotoxicology: approaches and challenges. Basic and Applied Ecology 9, 337-345.

Shea, D., Thorsen, W., 2012. Ecological risk assessment. Progress in Molecular Biology and Translational Science 112, 1877-1173.

Silva, D.C.V., Araújo, C.V.M., López-Doval, J.C., Neto, M.B., Silva, F.T., Paiva, T.C.B., Ponpêo, M.L.M., 2017. Potential effects of triclosan on spatial displacement and local population decline of the fish *Poecilia reticulata* using a non-forced system. Chemosphere 184, 329-336.

Silva, D.C.V.R., Araújo, C.V.M., França, F.M., Neto, M.B., Paiva, T.C.B., Silva, F.T., Pampêo, M.L.M., 2018. Bisphenol risk in fish exposed to a contamination gradient: Triggering of spatial avoidance. Aquatic toxicology 167, 1-6.

Silva, D.C.V.R., Araújo, C.V.M., Marassi, R.J., Cardoso, S.S., Neto, M.B., Silva, G.C., Ribeiro, R.,Paiva, T.C.B., Silva, F.T., Pampêo, M.L.M., 2018a. Influence of interspecific interactions on avoidance response to contamination. Science of the Total Environment 642, 824-831.

Smith, E.H., Bailey, H.C., 1990. Preference/avoidance testing of waste discharges on anadromous fish. Environmental Toxicology and Chemistry 9, 77-86.

Solomon, K. R., Sibley, P., 2002. New concepts in ecological risk assessment: where do we go from here? Marine Pollution Bulletin 44, 279-285.

Svecevicius, G., 1999. Fish avoidance response to heavy metals and their mixture. Acta Zoologica Lituanica 9, 103-113.

Tierney, K.B., Baldwin, D.H., Hara, T.J., Ross, P.S., Scholz, N.L., Kennedy, C.J., 2010. Olfactory toxicity in fish. Aquatic Toxicology 96, 2–26.

Van Gestel, C., Waarde, J., Derksen, J., Hoek, E., Veul, M., Bouwens, S., Rusch, B., Kronenburg, R., Stokman, G., 2001. The use of acute and chronic bioassays to determine the ecological risk and bioremediation efficiency of oil-polluted soils. Environmental Toxicology and Chemistry 20, 1438–1449.

Van Straalen, N.M., 2003. Ecotoxicology becomes STRESS Ecology. Viewpoint. Environmental Science & Technology, 325-330.

Vasconcelos, A.M., Daam, M.A., dos Santos, L.R.A., Sanches, A.L.M., Araújo, C.V.M., Espíndola, E.L.G., 2016. Acute and chronic sensitivity, avoidance behavior and sensitive life stages of bullfrog tadpoles exposed to the biopesticide abamectin. Ecotoxicology 25, 500-509.

Vera-Vera, V.C., Guerrero, F., Blasco, J., Araújo, C.V.M., 2019. Habitat selection response of the freshwater shrimp *Atyaephyra desmarestii* experimentally exposed to heterogeneous copper contamination scenarios. Science of the Total Environment 662, 816-823.

Wells, J.B., Little, E.E., Calfee, R.D., 2004. Behavioral response of young rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to forest fire-retardant chemicals in the laboratory. Environmental Toxicology and Chemistry 23, 621-625.

Widder, E.A., Robison, B.H., Reisenbichler, K.R., Haddock, S.H.D., 2005. Using red light for in situ observations of deep-sea fishes. Deep-Sea Research 152, 2077-2085.

Worm, B., Duffy, J., 2003. Biodiversity, productivity and stability in real food webs. Trends in Ecology & Evolution 18, 628-632.

Zapp J. A. Jr., 1980. Historical consideration of interspecies relationships in toxicity assessment. In: Aquatic Toxicology (Edited by Eaton J. G., Parrish P. R. & Hendricks A. C.), pp. 2-10. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

CAPÍTULO XI

Metodologías para el estudio y evaluación del estado de los ríos temporales

*Maria Soria[1,2,3], Núria Cid[1,2,3], Cayetano Gutiérrez-Cánovas[1,2], Pau Fortuño[1], Francesc Gallart[1,4], Carolina Solà[5], Antoni Munné[5], Sara-María Jiménez-Argudo[6], Teodoro Estrela[6], Iraima Verkaik[1], Raúl Acosta[1], Narcís Prat[1], Jérôme Latron[1,4], Pilar Llorens[1,4] y Núria Bonada[1,2].

[1]FEHM-Lab (Freshwater Ecology, Hydrology and Management), Dept. Biologia Evolutiva, Ecologia i Ciències Ambientals. Facultat de Biologia, Universitat de Barcelona, Diagonal 643, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain.
[2]Institut de Recerca de la Biodiversitat (IRBio). Diagonal 643, 08028, Barcelona, Catalonia, Spain.
[3]IRSTEA, UR RiverLy, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua CS70077, 69626 Villeurbanne cedex, France
[4]Surface Hydrology and Erosion Group, IDAEA, CSIC. Jordi Girona 18, 08034, Barcelona, Catalonia, Spain.
[5]Agència Catalana de l'Aigua (ACA). C/ Provença, 204. 08036. Barcelona, Spain.
[6]Confederación Hidrográfica del Júcar Av/ Blasco Ibañez 48. 46010 Valencia, Spain.

*mariasoriaextremera@gmail.com

---

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-11

RESUMEN

Los ríos temporales (RTs) son aquellos cuyo flujo superficial cesa en un determinado punto y/o durante un período de tiempo. A pesar que cada vez se dispone de más información, estos ríos se excluyen en la mayoría de programas de monitoreo debido a su complejidad hidrológica y ecológica o bien porque, a menudo, los encontramos con pozas desconectadas o secos, lo que impide la correcta aplicación de los índices actuales. En este capítulo se propone un protocolo para la correcta evaluación de los RTs, teniendo en cuenta la evaluación de su posible alteración hidrológica y del estado ecológico. Entre otras herramientas, se propone utilizar programa informático TREHS, el cual permite clasificar los ríos en hidrotipos que ofrecen una información más detallada de la permanencia de las fases acuáticas de los RTs. Con estos hidrotipos, se propone definir nuevos ecotipos que incluyan diferencias hidrológicas para así poder adecuar los métodos de evaluación del estado ecológico. No obstante, no todos los ecotipos disponen de herramientas para ser correctamente evaluados a día de hoy, por lo que hace falta más información acerca de la flora y fauna terrestre asociada a estos tipos de ríos.

Palabras-clave: Biomonitoreo; Estado ecológico; Hidrología; Índices biológicos; Macroinvertebrados; Ríos intermitentes y efímeros

INTRODUCCIÓN

Los ríos temporales o intermitentes (RTs a partir de ahora) son aquellos ríos o arroyos cuyo flujo superficial cesa en un determinado punto y/o durante un período de tiempo (Acuña et al., 2014; Datry et al., 2014). Son ecosistemas fluviales muy comunes y están presentes en diferentes regiones climáticas del mundo (Jacobsen, 2004; Larned et al., 2010), de manera que incluso han adquirido nombres populares en las diferentes lenguas, como ramblas, arroyos, barrancos, *winterbournes, wadis o oueds*, entre otros (Datry et al., 2017). En algunas regiones climáticas, como las de clima mediterráneo o desértico, los RTs constituyen uno de los ecosistemas acuáticos predominantes de forma natural (Bonada et al., 2008; Bonada & Resh, 2013; Datry et al., 2017).

En los últimos años se han incrementado el número de estudios sobre estos ríos, lo que ha permitido entender mejor su hidrología y ecología, disponer de información más detallada y, así, poder desarrollar herramientas específicas de conservación, gestión y/o restauración (Leigh et al., 2016; Datry et al., 2017). Con el incremento de estudios sobre los RTs, se han hecho evidentes los desafíos y limitaciones que existen para su evaluación, en especial los relacionados con su gran variabilidad hidrológica, tanto en espacio como tiempo (Leigh et al., 2016). En ese sentido, muchos estudios han tratado de clasificarlos en tipologías según la permanencia y predictibilidad del flujo (Uys & O'Keeffe, 1997; Williams, 2006; Gallart et al., 2012). Por ejemplo, si la permanencia del flujo de agua y la predictibilidad son bajas, en general hablamos de ríos efímeros, mientras que para el resto, nos referimos a ríos intermitentes. No obstante, debido a la gran variabilidad de estos dos factores, no se ha llegado todavía a un consenso (Datry et al., 2017). En este capítulo, optaremos por una primera clasificación del régimen hidrológico propuesta en Gallart et al., (2012) donde se diferencian los RTs entre: intermitentes con pozas (IP), intermitentes secos (IS) y efímeros (E) (Fig. 1). Se entiende por IP un río en el que la permanencia del flujo desaparece durante la estación seca (verano) pero siempre conserva pozas desconectadas, mientras que un IS es un río sin pozas, donde el lecho del río se seca completamente aunque puede mantener agua subsuperficial (Gallart et al., 2012). Se entiende por E un río

con el lecho seco, sin agua subsuperficial, la mayor parte del tiempo, y que sólo lleva agua después de episodios de lluvia (Gallart et al., 2012).

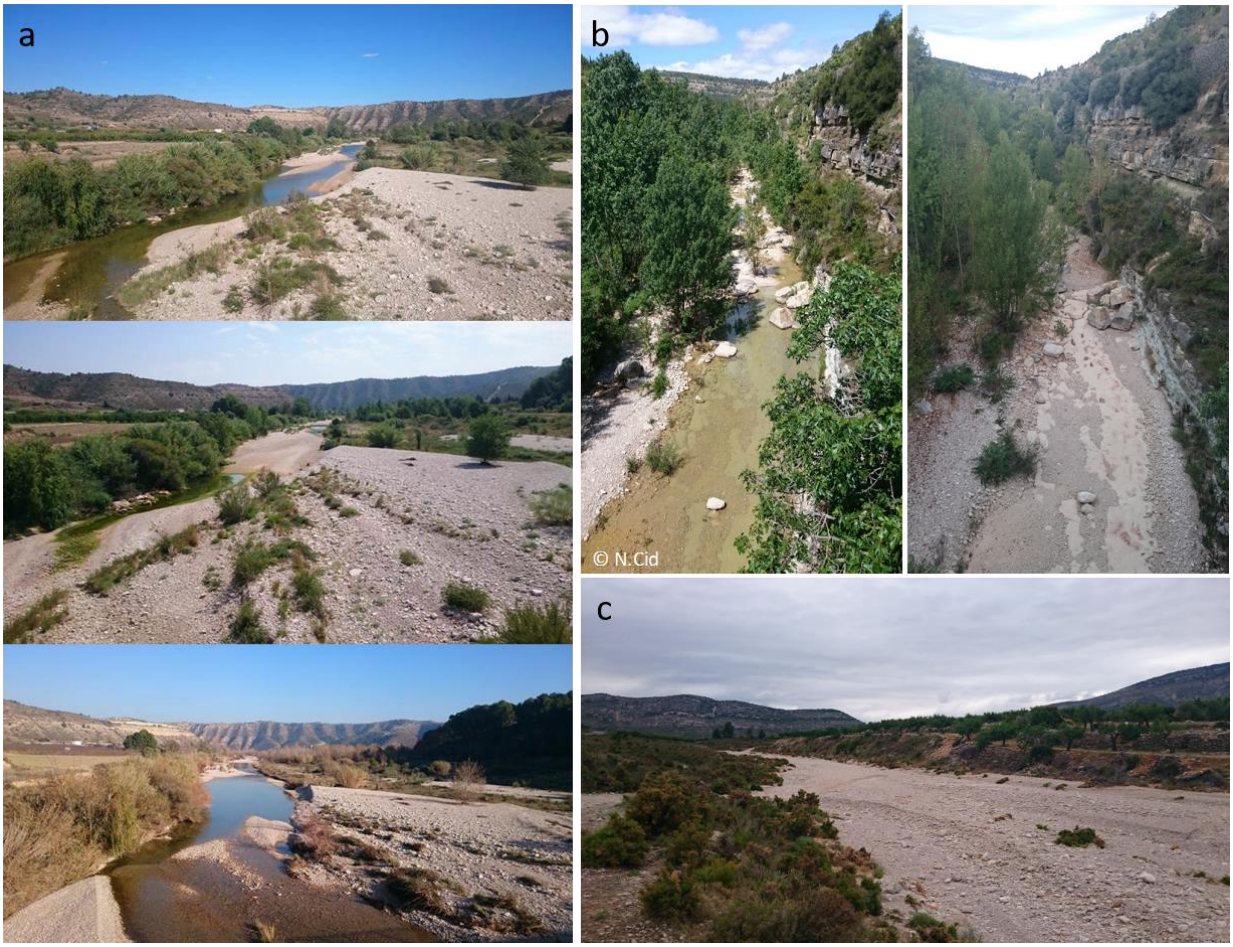


Fig. 1. Ejemplos de ríos temporales o intermitentes: en (a) podemos observar un río intermitente con pozas desconectadas (en la foto central) (IP), en (b) se observa un río intermitente seco (IS), y en (c) tenemos un río efímero (E). Fotografías: N. Cid.

Desde una perspectiva ecológica, conocer el régimen hidrológico de los RTs, junto con información más detallada sobre la permanencia del flujo, de las pozas desconectadas y la duración del período seco, puede ayudar a comprender los procesos fisicoquímicos y biológicos que ocurren durante y después de la pérdida y reanudación del flujo superficial (Gallart et al., 2017). Para las comunidades biológicas que habitan los RTs (p.ej. microorganismos, algas, macroinvertebrados o peces), los cambios que se producen en los mesohábitats de un río a medida que el río se va desconectando (cambio de zonas de rápidos alternados con pozas a zonas de pozas exclusivamente; Fig. 2) son determinantes y dan lugar tanto a cambios en la diversidad de especies

como en la composición (Lake, 2003; Bonada & Resh, 2013, Romaní et al., 2017 Stubbington et al., 2017). Por ejemplo, la diversidad taxonómica local (diversidad alfa) en los RTs es menor que en los ríos permanentes (Soria et al., 2017) pero la diversidad taxonómica entre localidades (diversidad espacial beta) puede llegar a ser mayor que en los ríos permanentes (Tornés & Ruhí, 2013; Stubbington et al., 2018). Lo mismo sucede con la diversidad taxonómica entre tiempos (diversidad temporal beta), la cual puede ser superior que en los ríos permanentes debido a las fluctuaciones en la composición de la comunidad como consecuencia de la variabilidad hidrológica de los RTs (Ruhí et al., 2017; Stubbington et al., 2018). Dicho de otro modo, la pérdida del flujo superficial, puede implicar la desaparición de especies adaptadas a zonas de rápidos, pero también la aparición de especies que se encuentran exclusivamente en zonas de pozas (Fig. 2) (Bonada et al., 2006). Por lo tanto, ante la pérdida del flujo superficial, algunos organismos no son capaces de persistir ante la falta de agua, mientras que otros presentan adaptaciones como emerger y completar su ciclo vital en el ecosistema terrestre, migrar hacia otras pozas o hacia el hiporreo, o bien activar formas de resistencia que quedarán latentes en el lecho del río hasta la restauración del flujo (Fig. 2) (Bogan et al., 2017). Además, en función del tiempo de desconexión de las pozas, de sus características locales (p.ej. tamaño, grado de aislamiento o tipo de sustrato) y de su conectividad vertical (nivel freático e hiporreo), pueden albergar unas especies u otras, pudiendo llegar a tener una elevada diversidad (Bonada et al., 2006, 2007). Por otro lado, la reanudación del flujo es otro momento clave para las comunidades biológicas (Fig. 2), ya que las especies vuelven a colonizar el ecosistema fluvial y las comunidades se reorganizan de nuevo (Bonada et al., 2006).

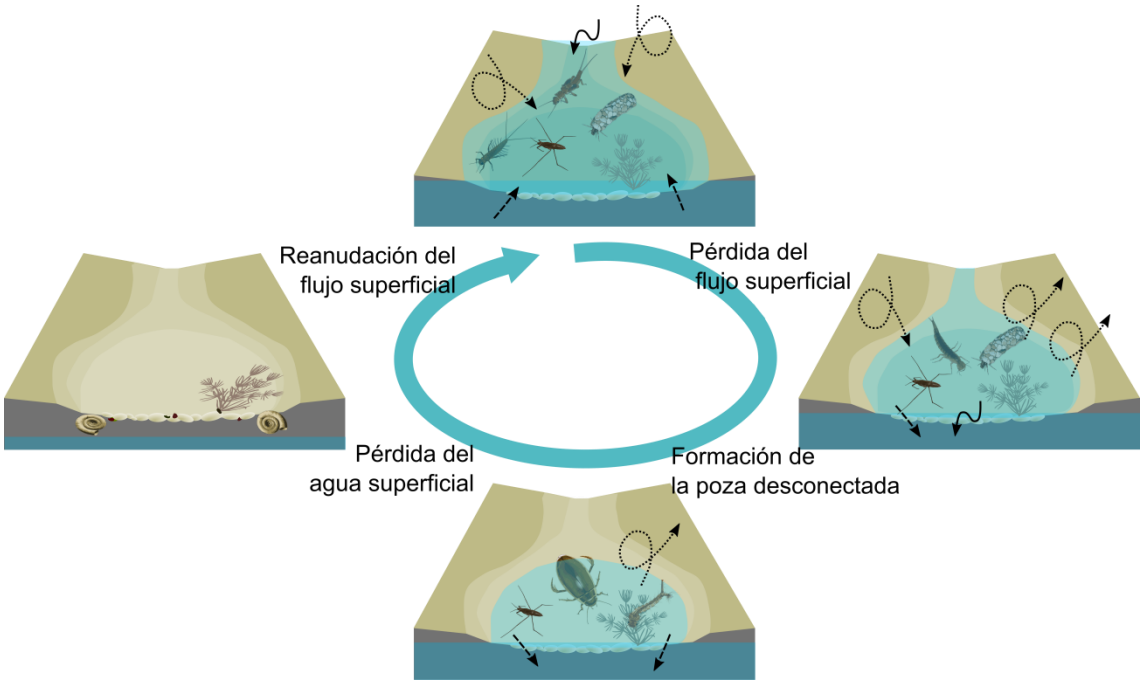
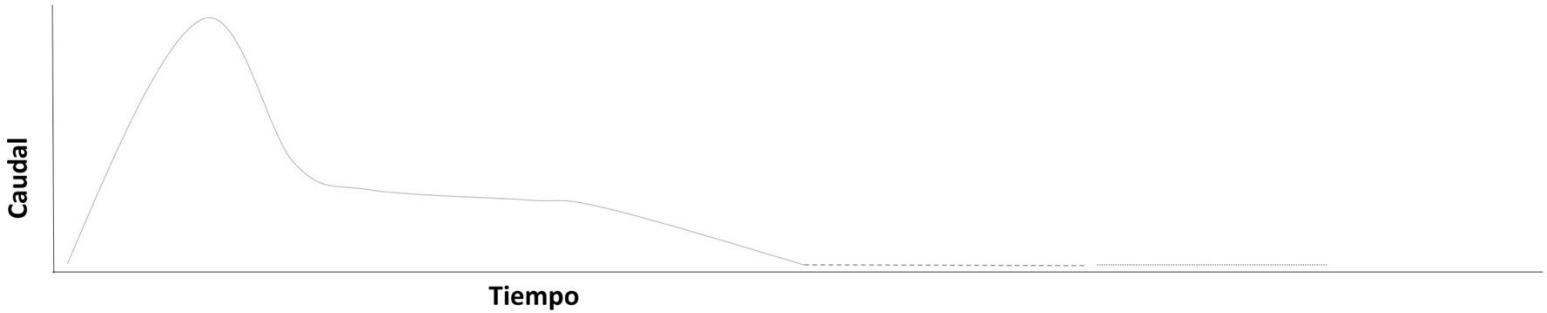


Fig. 2. Cambios en las comunidades acuáticas con la pérdida y la reanudación del flujo superficial en un RT. Las flechas en negro representan los organismos que llegan o se van, ya sea vía acuática (flechas con línea continua), vía aérea (flechas con línea discontinua), o que recolonizan a partir de formas de resistencia hacia o en el hiporreo (flechas con línea segmentada). Imagen realizada por P. Fortuño.

En base a estos cambios temporales en los mesohábitats, resultado de las condiciones hidrológicas, se han definido una serie de estados acuáticos que existen en una localidad y momento concreto: hiperreico, eurreico, oligorreico, arreico, hiporreico y edáfico (ver explicación en Fig. 3, Gallart et al., 2012). La duración de cada uno de estos estados acuáticos, así como el momento en que se cambia de estado, dependerá de las características geomorfológicas de cada RT (p.ej. tipo de sustrato más o menos permeable) y de su régimen de precipitaciones anual (Gallart et al., 2012).



Estado acuático	*Hyperrheico*	*Eurheico*	*Oligorheico*	*Arheico*	*Hyporheico*	*Edaphico*
Hidrología	Desbordamiento del canal por crecidas o riadas	Cauce elevado que permite la conectividad de todos los hábitats acuáticos viables en un punto	Agua en superficie escasa, pero suficiente para conectar la mayoría de pozas mediante hilos de agua	El flujo en superficie cero, pero permanecen pozas desconectadas aisladas	Cauce del río sin agua en superficie, pero los aluviones permanecen suficientemente húmedos para permitir vida en el hiporreico	Cauce del río sin agua en superficie ni tampoco en los aluviones, hecho que implica la desaparición de cualquier hábitat acuático activo

Fig. 3. Estados acuáticos definidos para los RTs según Gallart et al. (2012). Se entiende por estado acuático al conjunto transitorio de mesohábitats en una localidad y momento concreto, determinado por las condiciones hidrológicas.

En los RTs, la temporalidad del flujo se puede considerar una perturbación natural, ya que presentan ciclos de conexión y desconexión del flujo que alteran de manera muy significativa las comunidades biológicas (Lytle & Poff, 2004, Bonada & Resh, 2013). No obstante, a esta perturbación natural, se le deben añadir las perturbaciones antrópicas a las que muchas veces están sometidos estos ríos (Chiu et al., 2017). Los RTs afrontan las mismas perturbaciones antrópicas que los ríos permanentes (Fig. 4) (p.ej. extracciones de caudal, cambios en la geomorfología del canal y su cuenca y/o cambios en la calidad del agua superficial y subterránea) pero la variación en las condiciones hidrológicas hace que, a menudo, los efectos de estas perturbaciones sean más acentuados por la reducción de la capacidad de dilución de algunos contaminantes (Gómez et al., 2017). Además, muchos RTs son en realidad ríos permanentes a los que se le ha extraído el agua por causas antrópicas (p.ej. uso en agricultura, núcleos urbanos), mientras que algunos ríos permanentes son en realidad RTs cuyo flujo se ha vuelto permanente por efluentes de depuradora o por la escorrentía resultante de aguas de riego procedente de otras cuencas, alterando así su régimen hidrológico natural (Luthy et al., 2015; Chiu et al., 2017). Por otro lado, a diferencia de los ríos permanentes, cuando el lecho del río permanece seco durante largos períodos del año, los RTs también pueden sufrir impactos por extracciones de áridos y sedimentos. Como ejemplos están la minería de pozo seco o modificaciones causadas por cambios en el uso del lecho seco al ser utilizadas como vías de servicio o de paso (Chiu et al., 2017).

Fig. 4. Algunas de las perturbaciones antrópicas que podemos encontrar en los ríos temporales. Fuente: manual RiuNet (Grupo de investigación F.E.H.M), http://www.ub.edu/fem/index.php/es/inici-riunet-es.

A pesar de estar sujetos a numerosas perturbaciones antrópicas, las adaptaciones a la perturbación natural de los RTs les confieren cierta capacidad de resistencia y resiliencia, por lo que podrían verse menos afectados por ciertas perturbaciones antrópicas a diferencia de los ríos permanentes, fenómeno conocido como 'co-tolerancia' (Boulton et al., 2000). En cualquier caso, los efectos de estas perturbaciones antrópicas dependerán del tipo y magnitud de la perturbación, y de la frecuencia y duración de la temporalidad del flujo, llegando a causar efectos incluso más importantes que en los ríos permanentes (Acuña et al., 2014; Boulton, 2014). Todas estas perturbaciones pueden afectar tanto la biodiversidad como el aprovisionamiento de servicios ecosistémicos proporcionado por los RTs. De hecho, más allá de proporcionar los servicios ecosistémicos propios de los ríos permanentes (p.ej. agua dulce, productos de pesca y caza, recreación, recarga los acuíferos o purificación del agua, entre otros; Postel & Carpenter, 1997), los

RTs proporcionan servicios adicionales como, por ejemplo, material genético único de especies endémicas de estos ríos (Koundouri et al., 2017).

A las perturbaciones antrópicas hay que sumarle los efectos de cambio climático, que indican un incremento significativo de los RTs en determinadas regiones del mundo (Döll & Schmied, 2012). Los efectos del cambio climático junto con otros impactos antrópicos están incrementando el tiempo, frecuencia e intensidad de la temporalidad del flujo de los RTs, provocando la reducción en la diversidad alfa y beta de estos ríos y un aumento en la dominancia de las especies más generalistas (Datry et al., 2014). Ante este escenario, es clave disponer de un mejor conocimiento de los RTs y de los métodos de evaluación más adecuados para su correcta gestión y conservación.

Métodos de evaluación de ríos temporales

Aunque a día de hoy existe bastante información sobre la ecología de los RTs (Leigh et al., 2016; Datry et al., 2017), todavía no están completamente reconocidos en la legislación ambiental, y las herramientas de evaluación existentes para su gestión y conservación son prácticamente inexistentes en comparación con las de los ríos permanentes (Fritz et al., 2017). Esto se puede deber a que los RTs han estado comúnmente infravalorados por los gestores y la ciudadanía, ya sea por sus menores caudales, por desconocer los servicios ecosistémicos que pueden ofrecer o porque diferenciar los efectos ecológicos debidos a la intermitencia natural del flujo de los impactos debidos a actividades humanas es especialmente complejo (Datry et al., 2017). De hecho, los índices biológicos que se utilizan hoy en día se han desarrollado para los ríos permanentes, y cuando se aplican en RTs su fiabilidad es generalmente baja, lo que dificulta la evaluación de la calidad biológica de estos ríos (Rieradevall et al. 1999; Bonada et al., 2000; Cid et al., 2017).

Para poder mejorar la gestión y conservación actual y futura de los RTs, el primer paso debe ser el desarrollo de herramientas capaces de diferenciar las perturbaciones antrópicas de la intermitencia natural del flujo; sólo así se podrá realizar una evaluación fiable del estado de los RTs (Nikolaidis et al., 2013; Mazor et al., 2014; Reyjol et al., 2014; Skoulikidis et al., 2017). No obstante, previa a esta evaluación, es necesario hacer una

caracterización del régimen hidrológico de los RTs, seguido de una evaluación de las posibles alteraciones hidrológicas, para poder saber si el régimen hidrológico es natural o alterado (Fig. 5, Gallart et al., 2017). Además, para que la gestión y conservación de los RTs sea realmente efectiva, no sólo se precisa mejorar las herramientas para su evaluación, sino que también se necesita una participación activa por parte de la sociedad que impulse cambios en la legislación (Fig. 5, Leigh et al., 2016). En ese sentido, la ciencia ciudadana es un buen recurso para involucrar y vincular a la ciudadanía en la gestión de los ríos.

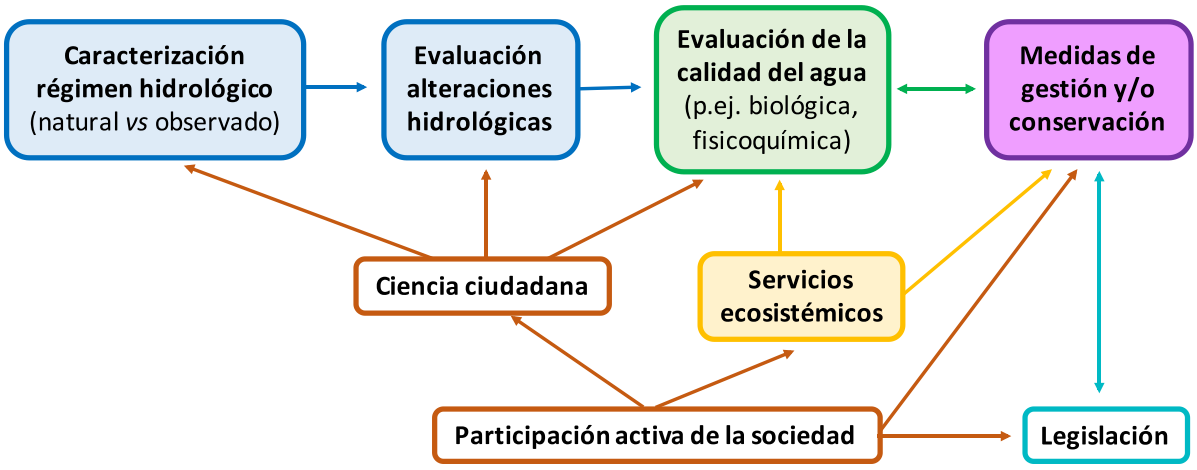


Fig. 5. Esquema sobre los factores y pasos a seguir para la correcta evaluación y gestión de los RTs.

Métodos para la caracterización y evaluación hidrológica de ríos temporales

La mayoría de los métodos utilizados para la clasificación del régimen hidrológico de los ríos y/o su evaluación excluye a los RTs, a menudo porque obtener información sobre las condiciones hidrológicas espacio-temporales de estos ríos es complejo, en parte por la falta de estaciones de aforo en estos ríos (Datry et al., 2017). No obstante, para poder realizar una correcta evaluación de los RTs, el requisito previo es la caracterización de su régimen hidrológico (Fig. 5, Gallart et al., 2017).

En los últimos años se han desarrollado métodos alternativos para la **caracterización del régimen hidrológico** de los RTs, como el mapeo húmedo-seco, la teledetección, sensores, métricas hidrológicas, modelos o

datos provenientes de ciencia ciudadana (Tabla 1) (Turner & Richter, 2011; Costigan et al., 2017). A ser posible, todos los datos obtenidos con las técnicas que aparecen en la Tabla 1 deberían ser complementados con datos de estaciones de aforo existentes (en caso de disponer de ellas) o de monitoreo de aguas subterráneas cercanas (Datry et al., 2017). Además, para poder evaluar adecuadamente la gran variabilidad de los datos hidrológicos de los RTs, es preferible disponer de series largas de caudal (>15–30 años) (Snelder et al., 2013; Gallart et al., 2017).

Tab. 1. Métodos utilizados para caracterizar el régimen hidrológico de los RTs según Costigan et al. (2017).

	PROS	**CONTRAS**
Mapeo húmedo-seco	Proporciona información útil sobre las alteraciones de conectividad hidrológica y la variabilidad espacial en los regímenes de flujo.	Exige un tiempo considerable en el campo.
Teledetección: imágenes de satélites a cámaras fijas	En ríos grandes y sus llanuras de inundación, proporcionan indicadores efectivos y, en el caso de ríos pequeños, son más prácticas las imágenes obtenidas de aviones ligeros y drones.	En ríos pequeños y de cabecera, no son tan útiles debido a problemas de resolución y/o a la gran densidad de la cubierta vegetal. La mayoría de los ríos de cabecera son RT, lo que limita su aplicación.
Sensores de campo y otros derivados	Los datos de series temporales de los sensores (p.ej. conductividad eléctrica, temperatura, nivel y/o presencia-ausencia de agua) se pueden utilizar para rastrear el movimiento entre humedecimiento y secado, y/o para ver la permanencia de las aguas superficiales. Además, tienen un costo bajo, lo que permite usar diversos sensores a lo largo de un mismo RT y/o multiplicar los puntos de muestreo.	Los sensores colocados tanto dentro del río como en la ribera pueden ser arrastrados y/o enterrados durante las crecidas (si los sedimentos están húmedos, los sensores interpretan eso como condiciones húmedas). Además, están sujetos al vandalismo. Por todo ello, se requieren visitas regulares al punto de muestreo para comprobar el funcionamiento de los sensores.

Métricas hidrológicas	De todas ellas, hay estudios (p.ej. Gallart et al., 2012; Snelder et al., 2013; Reynolds et al., 2015; Eng et al., 2016) que determinan el número de días de flujo cero como la métrica hidrológica primaria para definir o discriminar las clases de temporalidad.	Muy pocas métricas se utilizan para caracterizar los RT, siendo el número de días de flujo cero la métrica clave.
Modelos	Pueden estimar datos a partir de los cuales se pueden calcular métricas, y también se utilizan para simular flujos en condiciones ambientales cambiantes (p.ej. cambio global o extracción de agua). Algunos ejemplos son los modelos IHACRES (Ivkovic et al., 2014) y SWAT (Gassman et al., 2007) o técnicas de postprocesamiento basadas en una aproximación de mapeo cuantil (Cipriani et al., 2014).	La mayoría se ha desarrollado para los ríos permanentes y presentan limitaciones simulando condiciones hidrológicas extremas (como los períodos de disminución del flujo que puede llegar hasta la desconexión de éste). Tampoco logran captar adecuadamente los efectos de las interacciones agua superficial-subterráneas o las particularidades geológicas locales (p.ej. áreas kársticas).
Ciencia ciudadana	Los datos recopilados pueden ayudar a compensar el número limitado de estaciones de aforo a lo largo de muchos RTs y la detección de alteraciones hidrológicas.	Se requiere de grandes esfuerzos para implicar a la ciudadanía. Para obtener datos fiables, la información solicitada a la ciudadanía debe ser simple.

Existen herramientas con las que, además de caracterizar el régimen hidrológico de un río, se puede evaluar su grado de alteración hidrológica, pero también están enfocadas exclusivamente para ser utilizadas en ríos permanentes. Estas herramientas realizan dicha evaluación mediante la comparación de hidrogramas impactados con los de referencia (correspondientes al régimen hidrológico natural) (Gallart et al., 2016). Esta metodología se aplica en métodos como IHA (*Indicators of Hydrologic Alteration*; Richter et al., 1996), IHARIS (*Indicators of Hydrologic Alteration in RIverS*; Martínez Santa-María & Fernández Yuste, 2010) o DRIFT

(*Downstream Response to Imposed Flow Transformations*; Brown et al., 2013). El programa informático IHA se ha aplicado a nivel mundial y, mediante 32 parámetros hidrológicos relevantes para el funcionamiento del ecosistema, permite evaluar el grado de alteración hidrológica atribuible a cambios inducidos por actividades antrópicas en ríos y lagos (Richter et al., 1996). El método IHARIS es una adaptación del IHA para España (Martínez Santa-María & Fernández Yuste, 2010), por lo que su funcionamiento es similar. Por otro lado, la herramienta DRIFT fue desarrollada para ríos de Sudáfrica y está basada en un enfoque interactivo y holístico para asesorar sobre los impactos en los flujos ambientales de los ríos (Brown et al., 2013).

Si bien estas herramientas tienen sus puntos fuertes, también presentan algunas limitaciones, ya que (1) necesitan series largas de caudales de antes y después de las extracciones de agua o de la construcción de estructuras de regulación del flujo (p.ej. presas), (2) no se evalúan las alteraciones hidrológicas que se producen en escalas de tiempo cortas, o (3) no se incluyen las alteraciones de las aguas subterráneas (Gallart et al., 2012). Además, su aplicación en RTs es aún más difícil que en los ríos permanentes debido a la falta de estaciones de aforo en la mayoría de RTs y, en el caso de disponer de datos de caudal, los hidrogramas no informan sobre la presencia y/o permanencia de las pozas desconectadas (Gallart et al., 2012). Esto último es de especial importancia ya que, para obtener datos relevantes para las comunidades biológicas de los RTs, las principales características hidrológicas no deben ser sólo cuantitativas sino cualitativas y, así, es necesario proveer información extra como la duración de la permanencia de las pozas desconectadas, las cuales tienen un papel clave en la ecología de los RTs (Boulton, 1989; Rossouw et al., 2005).

Métodos de evaluación de la calidad biológica de los ríos temporales

En muchos países la evaluación de la calidad biológica se realiza mediante el uso de índices que comparan las comunidades biológicas muestreadas en un punto con las condiciones de referencia (Hawkins et al., 2010). En los RTs estos valores de referencia pueden variar a lo largo del tiempo debido a la alternancia entre la fase con flujo superficial y la seca, es

decir, entre períodos húmedo-seco (Munné & Prat, 2011). Por ejemplo, en estudios realizados en la región mediterránea europea se ha observado que los índices biológicos de los puntos de "referencia" y "menos perturbados" (utilizados como estándares contra los cuales se evalúan la calidad biológica de otros ríos) eran muy variables (Sánchez-Montoya et al., 2010; Feio et al., 2014). Además de la gran variabilidad que presentan los valores de referencia de los RTs, cuando se aplican las métricas actuales, éstas parecen responder de manera diferente ante una perturbación antrópica en función de si el río es permanente o RT, obteniendo valores menores en RTs (Soria et al., 2020).

A día de hoy, todas las métricas desarrolladas y aplicadas para la evaluación de la calidad biológica de los ríos están basadas en la diversidad de taxones y su tolerancia ambiental. Teniendo en cuenta que a medida que aumenta el periodo de temporalidad del flujo se produce una disminución de la diversidad (Datry et al., 2013; Fritz & Dodds, 2002), y que muchas de las especies que encontramos típicamente en los RTs son especies de carácter generalista con amplia tolerancia ambiental, es más que probable que las herramientas tradicionales no funcionen bien en estos sistemas (Prat et al., 2014). Por ejemplo, un estudio reciente muestra que la disminución de la diversidad de macroinvertebrados y de los índices IBMWP (Alba-Tercedor et al., 2002) o de IMMi-T (Munné & Prat, 2009) puede deberse a la propia temporalidad natural del caudal y no a los impactos humanos como la contaminación (Soria et al., 2020). Esto se debe a que, con el incremento de la temporalidad del flujo, el número de taxones generalmente disminuye, ya que, por ejemplo, se pierden aquellos con mayor afinidad a las zonas de rápidos. A medida que va pasando el tiempo, las pozas desconectadas se colonizan con especies propias de estas zonas, como odonatos, coleópteros y heterópteros, los cuales raramente los encontramos en las zonas de rápidos (Boulton, 2003; Bonada et al., 2006; Cid et al., 2016). Por eso, cuando muestreamos las pozas desconectadas, tampoco se pueden aplicar dichos índices biológicos desarrollados para ríos permanentes. Además, en el caso de las pozas, las comunidades diferirán mucho según las características fisicoquímicas de las mismas (p.ej. concentración de oxígeno), el tiempo desde su desconexión o las interacciones tróficas que se puedan dar (p.ej. incremento de la depredación de

macroinvertebrados por parte de peces u odonatos debido a la concentración de individuos en una sola poza) (Bonada et al., 2006; Cid et al., 2016).

Los índices biológicos utilizados en la actualidad han sido desarrollados, principalmente, para ríos permanentes o ligeramente estacionales, usando como indicadores biológicos las comunidades de macroinvertebrados, flora acuática y peces (Bonada et al., 2006). No obstante, otro problema básico que nos encontramos cuando se quiere determinar la calidad biológica de los RTs es la falta de agua en el río en el momento del muestreo, provocando que ni siquiera se puedan aplicar estos índices convencionales y que muchos ríos se queden sin evaluar debido a la falta de muestras biológicas. En este sentido, actualmente se están evaluando algunos bioindicadores mediante el uso de invertebrados terrestres y semiacuáticos (Leigh et al., 2016; Sánchez-Montoya et al., 2016; Stubbington et al., 2019), biomarcadores microbianos (Wilkes et al., 2013) e invertebrados del hiporreo (Leigh et al., 2013). De éstos, los invertebrados terrestres y semiacuáticos podrían funcionar bien, ya que cumplen casi todos los criterios para ser un buen bioindicador según Andersen (1999) o Bonada et al. (2006): se encuentran en RTs de todo el mundo, presentan grandes abundancias, se pueden muestrear de forma fácil y económica, y tienen una diversidad única durante los períodos de conexión, desconexión y sequía del flujo (Datry et al., 2017). No obstante, serían necesarios más estudios dedicados a investigar cómo responden los invertebrados terrestres y semiacuáticos a las perturbaciones antrópicas (Datry et al., 2017).

Por otro lado, la mayor parte de índices biológicos basados en macroinvertebrados utilizan el nivel taxonómico de familia, debido a su mayor simplicidad de identificación y a que cada familia tiene tolerancias ambientales específicas. Una identificación taxonómica a nivel de especie permitiría trabajar con métricas que podrían ser más sensibles a perturbaciones antrópicas (Bonada et al., 2006; Macher et al., 2016), pero también a perturbaciones naturales como la temporalidad del flujo en los RTs. Además, su identificación a nivel de especie no siempre es posible, ya que en ocasiones los taxones aún no están descritos en las guías taxonómicas estandarizadas (Sweeney et al., 2011). En ese sentido, la taxonomía basada en ácido desoxirribonucleico (ADN) aporta soluciones mediante la secuenciación de genes concretos (p.ej.

"COI" o "cox1" en animales), con los que se obtiene el código de barras genético (*DNA barcode*). Dicho código se caracteriza por ser poco variable dentro de una especie pero, al mismo tiempo, difiere entre especies, permitiendo así su clara diferenciación (Tautz et al., 2003). La limitación principal de este método es la disponibilidad de una librería de referencia suficientemente extensa y representativa, donde cada especie tenga asociado un código de barras genético concreto. Por este motivo, existen proyectos como el *DNA barcode of life* que tiene como objetivo conseguir los códigos de barras genéticos para todas las especies del planeta (http://www.boldsystems.org/). Además, gracias a técnicas moleculares como la secuenciación rápida de alto rendimiento (*High-Throughput Sequencing* o HTS) y los protocolos específicos de bioinformática, se ha reducido el coste económico de la secuenciación masiva de códigos de barras de todos los individuos de una comunidad mediante el llamado *metabarcoding* (Pawlowski et al., 2018; Serrana et al., 2019). Éstas técnicas moleculares y los correspondientes índices biológicos basados en especies (y no en familias) podrían ayudar a resolver la falta de índices adecuados para la evaluación de los RTs, ya sea utilizando DNA ambiental (eDNA; recolectado en el agua o en el sedimento del río) o *bulk samples* (muestras directas de individuos recolectados en un punto de muestreo) (Deiner et al., 2017).

Otra opción para la evaluación de la calidad biológica de los RTs sería trabajar con aproximaciones funcionales (p.ej. diversidad o redundancia funcional), que han demostrado tener gran potencial para discriminar entre múltiples tipos de estrés y también presentan ventajas sobre métricas basadas en la taxonomía (utilizadas hoy en día), por lo que algunos estudios recientes incentivan su uso para biomonitoreo (p.ej. Villéger et al. 2008; Gutiérrez-Cánovas et al. 2015; Bruno et al., 2016). De hecho, se ha observado que algunas métricas funcionales podrían ser universales, ya que responden de la misma manera tanto en ríos permanentes como en RTs (Soria et al., 2020). Entre las métricas funcionales, la redundancia funcional (el número de especies contribuyendo de forma similar a una función del ecosistema) parece funcionar mejor que la diversidad funcional y, además, proporciona información sobre la estabilidad, resiliencia y resistencia de los ecosistemas (Rosenfeld, 2002;

Hooper et al., 2005; Laliberté & Legendre 2010; Guillemot et al., 2011; Bruno et al., 2016).

Por lo tanto, para una correcta evaluación de los RTs, el primer paso debe ser la calibración y/o desarrollo de herramientas capaces de diferenciar los efectos de las perturbaciones antrópicas de los efectos provocados por la temporalidad natural del flujo. Además, dada la abundancia y variabilidad de los RTs, disponer de herramientas que se puedan aplicar en cualquiera de sus fases acuáticas (flujo, pozas desconectadas, seco) facilitaría mucho su gestión y conservación.

Métodos de evaluación basados en ciencia ciudadana

La ciencia ciudadana es un buen recurso para involucrar a la ciudadanía en la gestión de los ríos, y vincularla, así, con gestores del agua a través de nuevas tecnologías de comunicación que facilitan la centralización de grandes bases de datos e intercambio de información (Buytaert et al., 2014). El conjunto de datos obtenido tiene un gran valor ya que, por ejemplo, con la ayuda de la ciudadanía, se pueden detectar problemas ambientales en tramos o ríos que no forman parte de las redes de monitoreo de las administraciones del agua (como es el caso de la mayoría de RTs). Cabe destacar también la utilidad de la ciencia ciudadana como herramienta educativa entre las escuelas y otros ámbitos que, además de completar una evaluación de la calidad del agua, ayuda a comprender conceptos teóricos y aplicados sobre los ecosistemas fluviales. De hecho, algunos estudios recientes sugieren que los estudiantes muestran un gran interés en estas metodologías, ya que permiten un aprendizaje más activo e interactivo, así como una mayor autonomía (Buck et al., 2013; Hirsh-Pasek et al., 2015) y, no menos importante, promueven activamente la participación ciudadana en la gestión del medio ambiente. En este contexto, actualmente algunas directivas del agua (p.ej. la Europea DMA CE, 2000) consideran que el papel de los ciudadanos es crucial para la correcta conservación y mejora de los ríos.

Existen algunos ejemplos de programas de ciencia ciudadana que proporcionan datos relacionados con los RTs y que pueden ayudar a su gestión, como la evaluación del estado de un tramo de río con RiuNet app

(http://riunet.net), el registro de los cambios en las condiciones de flujo de agua en Francia (https://enquetedeau.eaufrance.fr/accueil), el inventario de barreras en los ríos europeos (*The Barrier Tracker app*; https://portal.amber.international/), el proyecto de mapeo de los RTs en San Pedro River (Arizona, USA; *Mapping the Status of Desert Streams*; http://azconservation.org/projects/water/wet_dry_mapping) o la recopilación de datos hidrológicos de inundaciones y reducción del caudal circulante en cualquier lugar del mundo mediante la *app CrowdWater* (https://crowdwater.ch/en/crowdwaterapp-en/) (Fig. 6).

Fig. 6. Ejemplos de programas de ciencia ciudadana que están ayudando a cambiar la gestión de los RTs: (a) RiuNet app, (b) *Enquetedeau*, (c) The Barrier Tracker app, (d) *Mapping the Status of Desert Streams* y (e) *Crowd water app*. Ver texto para referencias concretas de estos programas.

BOX 1: ¿CÓMO FUNCIONA LA APP RIUNET?

Los objetivos de esta herramienta son que la ciudadanía pueda conocer mejor cómo funcionan los ríos y qué organismos viven en ellos, evaluar la calidad del río, y proporcionar dichos datos a investigadores y gestores del agua (Fig. 7).

Fig. 7. Actividad de ciencia ciudadana en un RT. Ejemplos de actividades con centros educativos (izquierda) y otros sectores de la ciudadanía (derecha), en donde se utilizó RiuNet. Fotografías de P. Fortuño y N.Cid.

La aplicación RiuNet consta de tres test (calidad hidrológica, hidromorfológica y biológica) que permiten evaluar el **estado hidrológico** (*sensu* Gallart et al., 2017) y el **estado ecológico** (*sensu* Directiva Marco del Agua CE, 2000) de un tramo de río (Fig. 8). El **estado hidrológico** se obtiene después de determinar el régimen hidrológico y sus posibles alteraciones del río de forma sencilla pero considerando información local histórica (p.ej. ¿ha variado el nivel del agua en los últimos años?).

Fig. 8. Pasos a seguir para la evaluación del estado hidrológico y ecológico con RiuNet. Imagen realizada por P. Fortuño.

El **estado ecológico** se determina a través del test de **calidad hidromorfológica** (o sea, las características físicas del cauce del río y las del bosque de ribera) y el test de **calidad biológica** (que se mide con los invertebrados que viven dentro del río) (Fig. 8). Finalmente, se realiza una fotografía del río y, si se dispone de la información, se puede realizar una valoración social y cultural del río (o actividades que se realizan en el río) y, en caso de disponer de los medios, se puede añadir los parámetros fisicoquímicos del agua o listar otras especies observadas (p.ej. especies de anfibios o de aves acuáticas).

Un método operativo para la gestión de los ríos temporales

En Europa, la Directiva Marco del Agua (DMA) establece que el **estado ecológico** (*sensu* DMA CE, 2000) de los ríos debe incluir una evaluación de la calidad biológica, fisicoquímica e hidromorfológica (Box 2). En lo que se refiere a la **calidad fisicoquímica**, las particularidades y elevada variabilidad de los

regímenes hidrológicos de los RTs (p. ej. alternancia de fases húmedas y secas, o las conexiones hidrológicas laterales, verticales y longitudinales entre los subsistemas) ejercen una fuerte influencia en la fisicoquímica y materia orgánica de estos ríos (von Schiller et al., 2017). En ese sentido, durante la fase de pozas desconectadas de los RTs, por ejemplo, algunos de los indicadores fisicoquímicos comúnmente utilizados pueden presentar valores alterados de manera natural sin que existan alteraciones antrópicas (Gómez et al., 2017). Así, en determinados momentos y de forma natural, podemos observar que las concentraciones de oxígeno pueden llegar a ser muy bajas o los valores de salinidad muy elevados. Por ese motivo, se debería replantear qué indicadores fisicoquímicos utilizar en función de la fase acuática en que se encuentre el RT o replantear los niveles de corte de los mismos en determinadas condiciones. Además, con el objetivo de tener una visión más integral, sería interesante no sólo muestrear la fisicoquímica del agua superficial del punto concreto, sino también considerar las interacciones con los compartimentos subterráneos y laterales (Gómez et al., 2017; von Schiller et al., 2017).

Según la DMA, la **calidad hidromorfológica** debe incluir información sobre posibles alteraciones de la geomorfología del cauce, de la conectividad del flujo y del régimen hidrológico. En lo que refiere a las **alteraciones geomorfológicas**, durante las últimas décadas se han desarrollado numerosos métodos para la evaluación de la calidad hidromorfológica de los ríos, con diferencias en sus objetivos, escalas y enfoques (Belletti et al., 2015). Todos estos métodos se han ideado para ríos permanentes, por lo que su aplicación en RTs también debería ser evaluada. Así, de la misma manera que se ha hecho para los índices de calidad biológica, algunos índices hidromorfológicos se han adaptado para RTs, como sucedió con el índice de calidad del bosque de ribera QBR de Munné et al. (1998), adaptado para RTs por Suárez-Alonso & Vidal-Abarca (2000), o el índice IHG, también adaptado para RTs (Ollero et al., 2007,2011). Para ello se consideraron cambios relacionados con la disminución natural del grado de cobertura de la comunidad vegetal en estos ríos (especialmente en los efímeros), el recambio de especies arbóreas por arbustivas o la disminución en el número de especies de ribera (Suárez-Alonso & Vidal-Abarca, 2000; Suárez-Alonso et al., 2002). Referente a las

alteraciones de la conectividad del flujo, se hace indispensable considerar que los RTs presentan por naturaleza alteraciones naturales en la conectividad como consecuencia de las variaciones hidrológicas a lo largo del año (Fig. 3). Para la evaluación de las **alteraciones del régimen hidrológico**, actualmente se disponen de un conjunto de herramientas, pero no todas parecen funcionar correctamente en los RTs. Una de las soluciones a este reto es usar el programa informático TREHS (*Temporary Rivers Ecological and Hydrological Status*), desarrollado en el proyecto europeo LIFE+ TRivers (www.lifetrivers.eu). Este programa permite obtener información sobre el régimen hidrológico y las posibles alteraciones hidrológicas que pueda sufrir un tramo de río y, así, obtener su **estado hidrológico** (*sensu* Gallart et al., 2017).

En cualquier caso, y previa a la evaluación del estado ecológico, se recomienda hacer una evaluación del estado hidrológico, para poder determinar si se trata de un RT natural o resultado de una perturbación antrópica de tipo hidrológico. De ello dependerán las medidas de gestión y restauración a implementar. Dicha evaluación incluiría la detección de RTs que lo son por extracción de agua o de RTs que pasarían a ser permanentes al recibir efluentes de depuradora o excedentes de canales de riego (Chiu et al., 2017). Esto es de vital importancia ante la actual era de cambios drásticos en las dinámicas hidrológicas de los ríos, donde muchos ríos permanentes pasarán a ser RTs y *vice versa* (Chiu et al., 2017). Por otro lado, otro punto clave debe ser que los RTs con régimen hidrológico alterado se deben gestionar y/o restaurar en base a su régimen hidrológico natural, y no al observado. Durante muchas décadas, el régimen de flujo, la calidad del agua y las cuencas de muchos RTs han sido objeto de modificaciones humanas, por lo que para su correcta gestión y/o restauración se debe tratar de recuperar el flujo natural del río (Datry et al., 2017). En caso que la restauración de estos ríos a sus "condiciones naturales" no sea posible (p.ej. tramo altamente urbanizado), se deberían establecer objetivos políticos realistas (Leigh et al. 2016). Para que todo ello sea posible, además de mejorar los conocimientos en la hidrología de los RTs, también es necesario saber más sobre su relación con la dinámica de sedimentos, la geomorfología o la ecología, y así poder obtener herramientas que realmente diferencien los efectos de las perturbaciones antrópicas de los efectos de la temporalidad natural del flujo.

BOX 2: DIRECTIVA MARCO DEL AGUA

La Directiva Marco del Agua o DMA (2000/60/CE) incorpora un nuevo concepto en la gestión y planificación del agua, puesto que incluye objetivos relacionados con la protección y mejora de los ecosistemas acuáticos como modelo sostenible de garantía del recurso, pero teniendo presente también los principios de eficiencia económica mediante la recuperación de costes asociados a los servicios que provee el agua («quien contamina paga») y la participación ciudadana en la toma de decisiones. La unidad de gestión es la **masa de agua**, correspondiente a un tramo de río, un lago, laguna o humedal. La DMA pide a los estados miembros que evalúen el estado ecológico de las masas de agua en base a indicadores biológicos, hidromorfológicos y fisicoquímicos, y que lo clasifiquen en cinco clases de calidad: muy bueno, bueno, mediocre, deficiente o malo. Además, tiene como objetivo conseguir que los ecosistemas acuáticos alcancen el buen estado ecológico y que, en aquellas masas de agua que no tengan un buen estado ecológico, se tomen medidas para conseguirlo a largo plazo. A pesar que la DMA asume un enfoque de **gestión integrada del agua**, estableciendo como objetivo central la recuperación y conservación del buen estado ecológico de las diferentes **masas de agua**, no menciona específicamente a los RTs. Por lo tanto, la protección de los RTs depende de si los estados miembros los reconocen entre los tipos de cuerpos de agua dentro de su jurisdicción. No obstante, recientemente se ha creado un grupo de trabajo para facilitar la aplicación de la DMA en los RTs gracias a las herramientas y conocimiento proporcionados por proyectos como LIFE+ TRivers (http://www.lifetrivers.eu/) y el COST Action SMIRES (http://www.smires.eu/).

Según la DMA, los indicadores biológicos para la evaluación del **estado ecológico** incluyen datos de diatomeas, macrófitos, macroinvertebrados y, peces; los hidromorfológicos suelen incluir datos del régimen hidrológico, la continuidad fluvial, la morfología de los cauces y la estructura de las riberas; mientras que los fisicoquímicos suelen incluir datos de temperatura, oxigeno disuelto y nutrientes, entre otros. Antes de evaluar la calidad biológica de una masa de agua, ésta se clasifica en un determinado **ecotipo** (zonas diferenciadas en función de su geología o ubicación a lo largo de la cuenca)

para los cuales se han definido unas **condiciones de referencia**, permitiendo así una clasificación de la calidad biológica más apropiada.

TREHS como herramienta para la caracterización y evaluación hidrológica de los ríos temporales

TREHS es una herramienta que permite la clasificación del régimen hidrológico de un RT en hidrotipos y la detección de sus posibles alteraciones hidrológicas, es decir, ofrece una evaluación de su **estado hidrológico** (Gallart et al., 2017). La idea básica y novedosa de TREHS es que no sólo considera información sobre el caudal del río, sino también sobre los estados acuáticos (Fig. 3). Esto permite incorporar información sobre la existencia de pozas desconectadas, que no están identificadas en los hidrogramas y tienen un papel importante en la biodiversidad y funcionamiento de los RTs.

La **unidad espacial** de TREHS es la masa de agua, tal como la define la DMA. No obstante, debido a la variabilidad del régimen espacial de los RTs, para una misma masa de agua TREHS permite añadir diversas localidades, donde cada una corresponde a unos 100 metros de tramo de río. De ese modo, podremos detectar los cambios de régimen hidrológico que se puedan dar a lo largo de un mismo RT o masa de agua y, así, obtener una evaluación más detallada. La **unidad temporal** es el mes o el año, en función de la resolución de los datos que se dispongan. A partir de aquí, y utilizando una serie de datos de entrada, TREHS proporciona la caracterización del régimen hidrológico de la localidad (100m) y su nivel de alteración hidrológica, comparando el régimen observado *versus* el régimen de natural. El **régimen observado** se puede obtener mediante datos de caudales actuales de la masa de agua, encuestas y/o observaciones obtenidas mediante inspecciones *in situ* o fotografías aéreas o terrestres. El **régimen natural** se puede obtener mediante simulaciones del flujo a través de cualquier modelo de precipitación-escorrentía, datos históricos del flujo obtenidos antes de la alteración hidrológica o de cualquier otra fuente de información. Por lo tanto, TREHS permite utilizar diferentes tipos de información (Fig. 9):

- **Caudales:** esta información se puede obtener de datos actuales o históricos del flujo (es decir, datos reales que provienen de estaciones de aforo) o de modelos simulados (Fig. 9). Sobre las simulaciones del flujo obtenidas a partir de un modelo de precipitación-escorrentía, TREHS utiliza cualquier simulación disponible pero no genera una simulación del flujo original. Para convertir las estadísticas basadas en caudales (ya sea datos reales o obtenidos a partir de simulaciones) en estadísticas sobre los estados acuáticos, es necesario establecer umbrales. Para ello, TREHS muestra un conjunto temporal automático de umbrales de caudales basado en fracciones obtenidas del caudal máximo observado. Así mismo, el usuario experto puede modificar los valores umbral para conseguir una evaluación más adaptada a las condiciones particulares de la masa de agua.

- **Encuestas:** las que están disponibles en TREHS han sido diseñadas para calcular las estadísticas sobre el estado acuático (Fig. 3), y nos informan de manera cualitativa sobre la frecuencia de la existencia de agua circulando o de pozas desconectadas. No obstante, por practicidad, los seis estados acuáticos y la resolución temporal mensual se simplifican en tres **fases acuáticas** (flujo superficial, pozas desconectadas y cauce del río seco) y los meses se juntan en estaciones del año (Fig. 9).

- **Observaciones**: se pueden entrar datos provenientes de fotografías aéreas o terrestres, como las que realiza *Google Maps Street View time-lapse*, o de imágenes de sensores remotos (Fig. 9). Como sucede en las encuestas, no siempre es posible identificar los seis estados acuáticos en las imágenes, por lo que se pueden agrupan en las tres fases acuáticas (las mismas que se utilizan para las entrevistas: flujo superficial, pozas desconectadas y cauce seco del río). Así mismo, la escala temporal es estacional.

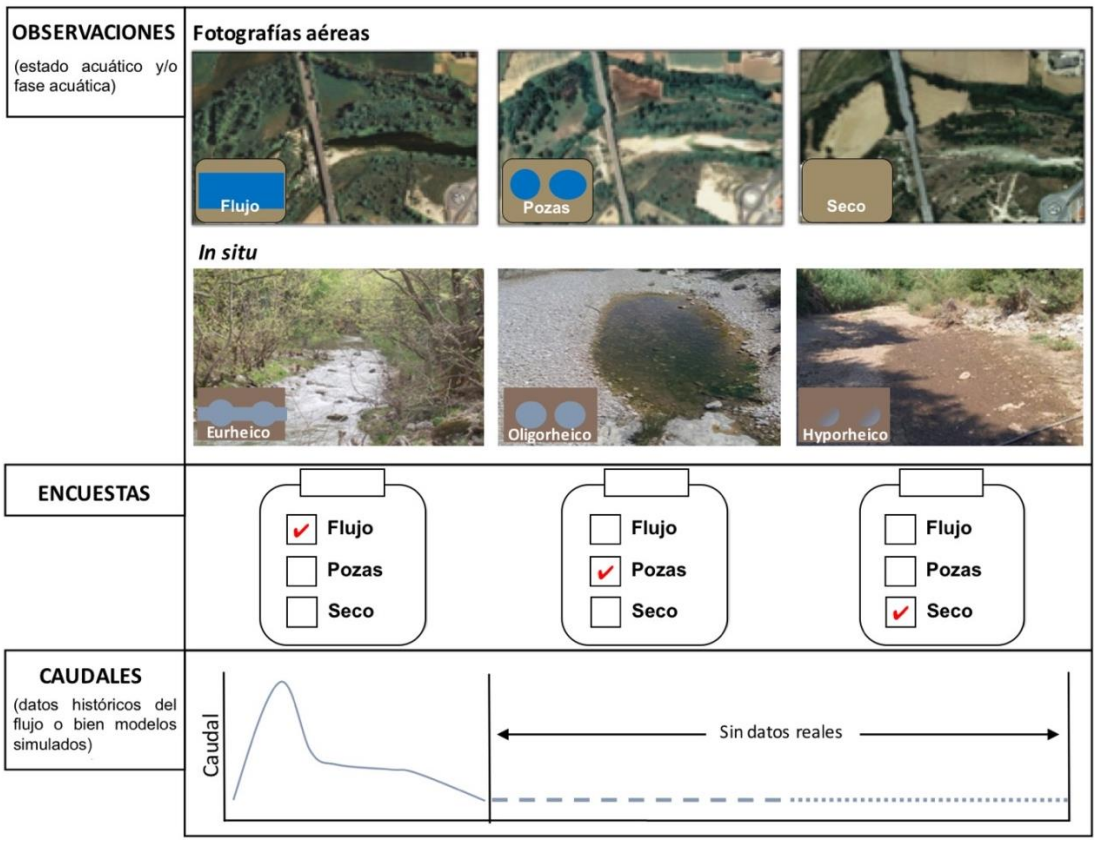


Fig. 9. Tipos de datos de entrada en TREHS según Gallart et al. (2017): observaciones (*in situ* y/o fotografías aéreas), encuestas y datos de caudales (históricos del flujo o modelos simulados).

Con toda la información disponible, TREHS permite caracterizar el régimen hidrológico observado y el natural y, para ello, calcula seis parámetros para cada localidad (exclusivos para los RTs):

- Permanencia del flujo, o *Mf*: promedio anual del número relativo de meses con agua circulando (Gallart et al., 2017).
- Permanencia de pozas, o *Mp*: promedio anual del número relativo de meses con pozas desconectadas (Gallart et al., 2017).
- Permanencia de caudal seco, o *Md*: promedio anual del número relativo de meses sin agua superficial (Gallart et al., 2017).
- Predictibilidad semestral de períodos de flujo cero, o *Sd6*: concentración temporal de los períodos de flujo cero. La unidad menos el cociente entre la frecuencia relativa de meses de flujo cero en el período de los 6 meses más húmedos y la frecuencia relativa en el período de los 6 meses más secos (Gallart et al., 2012).

- Estacionalidad verano-invierno, o *Sws*: existencia temporal de períodos de flujo cero: la frecuencia relativa de meses de flujo cero en verano menos la relativa en invierno (Gallart et al., 2012).
- Estacionalidad equinoccio-solsticio, o *ESs*: existencia temporal de períodos de flujo cero: es la frecuencia relativa de meses de flujo cero en equinoccios menos el que hay en solsticios (Gallart et al., 2012).

Los parámetros *Mf, Md* y *Mp* describen los estados acuáticos de forma comprimida en el tiempo, reduciéndolo a tres fases acuáticas: flujo, pozas desconectadas y cauce del río seco. En cambio, los otros tres parámetros (*Sd6, Sws* y *ESs*) describen el patrón temporal de estas fases acuáticas. Con estos seis parámetros, TREHS genera un gráfico sobre la frecuencia de los estados acuáticos (ASFG; Gallart et al., 2012), otro sobre el régimen temporal (TRP; Gallart et al. 2012) y un diagrama flujo-pozas-seco (FPD; Gallart et al. 2017) (Fig. 10):

- **Gráfico de frecuencia de los estados acuáticos (ASFG):** tal como su propio nombre indica, trata sobre la frecuencia relativa de los estados acuáticos (hiperreico, eurreico, oligorreico, arreico, hiporreico, edáfico) durante los meses o las estaciones al largo del año y el nivel de estacionalidad del régimen. También ofrece indicaciones sobre las mejores fechas de muestreo, es decir, los momentos con mayor probabilidad de encontrar agua fluyendo. Cuando los datos de entrada comprenden registros o simulaciones de flujos, resume la frecuencia relativa de los estados acuáticos más húmedos al largo del año, usando una escala mensual cuando se utilizan registros o simulaciones del flujo (Fig. 10a). No obstante, cuando se introducen sólo entrevistas y observaciones (*in situ* y/o fotografías), se muestran los estados acuáticos por estaciones del año (Fig. 10b).

- **Gráfico del régimen temporal (TRP)**: sirve para comparar los dos parámetros principales obtenidos sobre la permanencia de flujo y la predictibilidad de los periodos de flujo cero para diferentes ríos. Por lo tanto, este gráfico muestra la permanencia del flujo (*Mf*) y la predictibilidad semestral del período de flujo cero (*Sd6*). Cuatro sectores representan los

tipos de régimen acuático temporal definidos en Gallart et al. (2012): permanente (P), intermitente con pozas (IP), intermitente seco (IP) y efímero (E) (Fig. 10c). Para obtener un mayor detalle de esta clasificación, TREHS ofrece el diagrama FPD (Fig. 10d). No obstante, conserva el gráfico TRP porque, a diferencia del diagrama FPD, éste incluye una métrica de predictibilidad.

- **Diagrama flujo-pozas-seco (FPD):** a diferencia del gráfico TRP, el diagrama FDP incluye información sobre la permanencia de las fases acuáticas que se puede obtener mediante las encuestas y/o observaciones. Tiene forma de triángulo y muestra los valores de las tres fases acuáticas (*Mf, Mp* y *Md*) en la localidad muestreada (Fig. 10d). Como estas fases son complementarias, el gráfico tiene forma triangular, y cada uno de los ejes está representado por las alturas del triángulo, mostrando las escalas correspondientes en los laterales (Fig. 10d). El eje vertical (lado izquierdo) representa la permanencia del flujo (*Mf*), con el porcentaje de *Mf* que incrementa de la base del triángulo a la parte superior. El lado derecho representa la permanencia de pozas (*Mp*), que incrementa del lado izquierdo al vértice derecho. Finalmente, el lado inferior representa la permanencia del cauce seco (*Md*), complementario a los otros (*Md = 1 – (Mf + Mp)),* que incrementa del lado derecho al vértice izquierdo. Este diagrama se puede utilizar para obtener información sobre la presencia de agua en superficie cuando el flujo disminuye (pozas desconectadas), para comparar diversos lugares y/o diversas fuentes de los datos de entrada (p.ej. registros reales del flujo, simulaciones del flujo, entrevistas, y observaciones). Además, este diagrama permite clasificar el régimen hidrológico en hidrotipos según la permanencia de las tres fases acuáticas (Tabla 2), los cuales son relevantes biológicamente. Para más información, ver Gallart et al. (2017).

Tab. 2. Caracterización del régimen hidrológico en hidrotipos según el diagrama flujo-pozas-seco (FPD; Fig. 10d) proporcionados por TREHS. Información extraída de Gallart et al., 2017.

AF	Alternado-fluyente	Alterna entre las tres fases acuáticas, pero hay flujo durante largos períodos (*Mf* > 0,40 y *Md* ≥ 0,10).
Al	Alternado	Alterna entre las tres fases acuáticas (*Mf* ≤ 0,40, *Mp* < 0,40 y *Md* < 0,60).
AS	Alternado-estancado	Alterna entre las tres fases acuáticas, pero continua estando estancada durante largos períodos (*Mf* ≤ 0,40, *Mp* ≥ 0,40 y *Md* ≥ 0,10).
Ep	Episódico	Normalmente seco, con agua fluyendo o estancada en intervalos infrecuentes (*Md* ≥ 0,80).
FS	Fluyente-estancado	Fluye agua, pero en caso contrario, se encuentran pozas desconectadas (0,40 < *Mf* ≤0,90 y *Md* < 0,10).
Oc	Ocasional	Normalmente seco que muy pocas veces tiene un flujo de agua constante o estancada (0,60 ≤ *Md* < 0,80).
Pe	Permanente	Permanentemente fluyendo (*Mf* > 0,99).
Qp	Casi permanente	Normalmente fluyendo, excepto en extrañas ocasiones (0,90 < *Mf* ≤ 0,99).
St	Estancado	Normalmente en forma de pozas de agua desconectadas (*Mf* ≤ 0,40 y *Md* < 0,10).

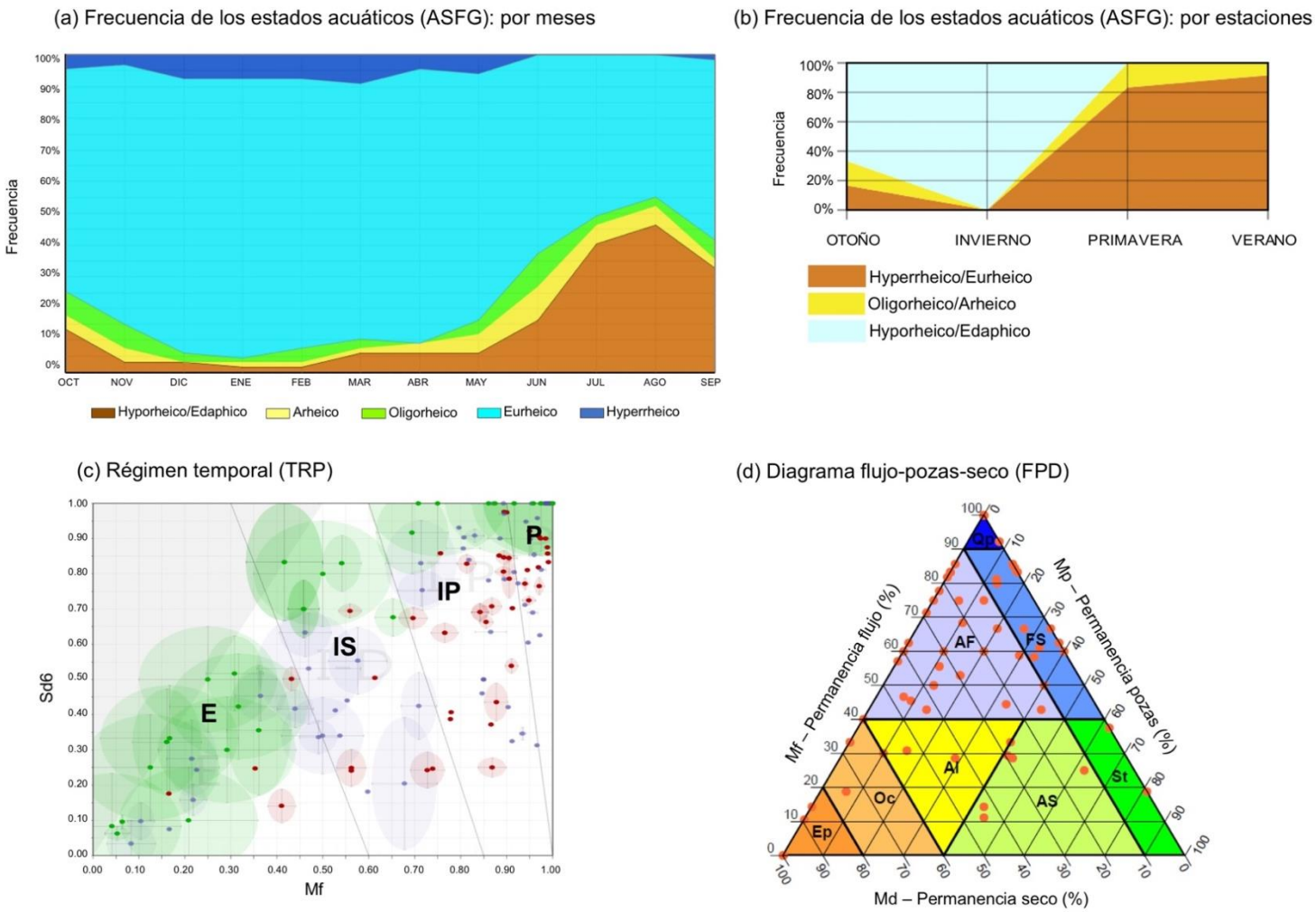


Fig. 10. Gráficos generados por TREHS: (a) Frecuencia de los estados acuáticos o ASFG por meses, (b) Frecuencia de los estados acuáticos o ASFG por estaciones (ver Fig. 3 para más información sobre los estados acuáticos), (c) Régimen temporal o TRP (P = Permanente, IP = Intermitente con pozas, IS = Intermitente seco, E = Efímero) y (d) Diagrama flujo-pozas-seco o FPD (el significado de las abreviaciones de los hidrotipos se encuentra en la Tabla 2).

Una vez obtenidos los seis parámetros, TREHS analiza las diferencias entre el régimen hidrológico observado y el natural, y **evalúa el grado de alteración hidrológica o estado hidrológico**, es decir, si el régimen hidrológico es natural o ha estado modificado por la acción humana y en qué grado (Fig. 11). Para ello, los criterios utilizados son:

- Disminución o incremento de la permanencia del flujo (*Mf*). Como resultado se determinan dos niveles: suave o severo.
- Disminución de la permanencia de agua en superficie (*Mf+Mp*). También se diferencia entre suave o severo.
- Cambios en la predictibilidad estacional *Sd6*.
- Cambios en los patrones estacionales *Sws* o *ESs*.

Además, TREHS también muestra el nivel de confianza (ratio entre diferencias en las métricas y su dispersión) y robustez (número de tipos de información disponible) de los resultados obtenidos (Fig. 11).

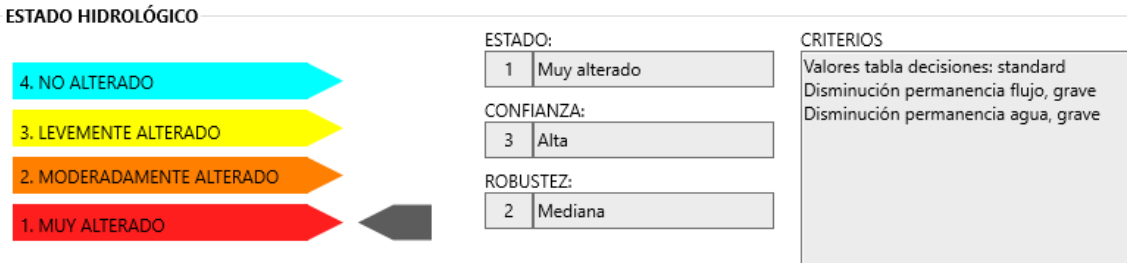


Fig. 11. Pantalla de TREHS donde se muestra el grado de alteración hidrológica de un tramo de río.

Para mejorar la evaluación del estado hidrológico, y aunque se dispongan de datos de caudal, TREHS también recomienda incluir información sobre observaciones (*in situ* o fotografías aéreas o terrestres) y encuestas, ya que así se incrementa la robustez de los datos. Esto es de especial importancia cuando no se disponen de datos reales del caudal y se determinan mediante modelos simulados ya que, por ejemplo, podemos estar utilizando modelos simulados de caudales reales de un tramo donde el río es permanente en un tramo donde es temporal (Box 3), hecho que indicaría que la masa de agua presenta una alteración hidrológica. Así, si bien la DMA permite utilizar una sola

localidad para representar toda la masa de agua, ésta se deberá seleccionar cuidadosamente para evitar información errónea sobre su régimen y alteración hidrológica.

Para más detalles sobre el uso de TREHS se puede consultar el manual y el video tutorial en la web http://www.lifetrivers.eu.

BOX 3: CASO DE ESTUDIO EN TREHS: EL RÍO ONYAR

Tomando como ejemplo al río Onyar, ubicado en las cuencas internas de Cataluña (España), podemos observar la importancia de evaluar más de una localidad (tramos de 100m) y de incluir información sobre observaciones y encuestas (y no sólo caudales). Para la localidad A, ubicada en la cabecera del río (41º 53' 14.895"; 2º 44' 48.4686"), no disponemos de datos reales de caudales, por lo que fueron calculados mediante modelos simulados a partir de los datos de caudales reales de la localidad B del mismo río (41º 58' 29.4744"; 2º 49' 29.8848"), ubicado aguas abajo. Como resultado, ambas localidades presentan gráficos sobre la frecuencia de los estados acuáticos (ASFG) similares (Fig.s 12a y 13a), indicando que ambas estaciones son permanentes. No obstante, cuando añadimos más información, como encuestas, observamos que sólo la localidad B es permanente (Fig. 13b), y que la localidad A es en realidad intermitente seco (IS, Gallart et al., 2012; Fig. 12b). Si consideramos observaciones *in situ,* fotografías aéreas o encuestas (Fig. 12b y 12c) y miramos la clasificación más detallada por hidrotipos que ofrece el diagrama flujo-pozas-seco (FPD), observamos que la localidad A se puede considerar Alternado-Fluyente (AF) o incluso Alternado (Al).

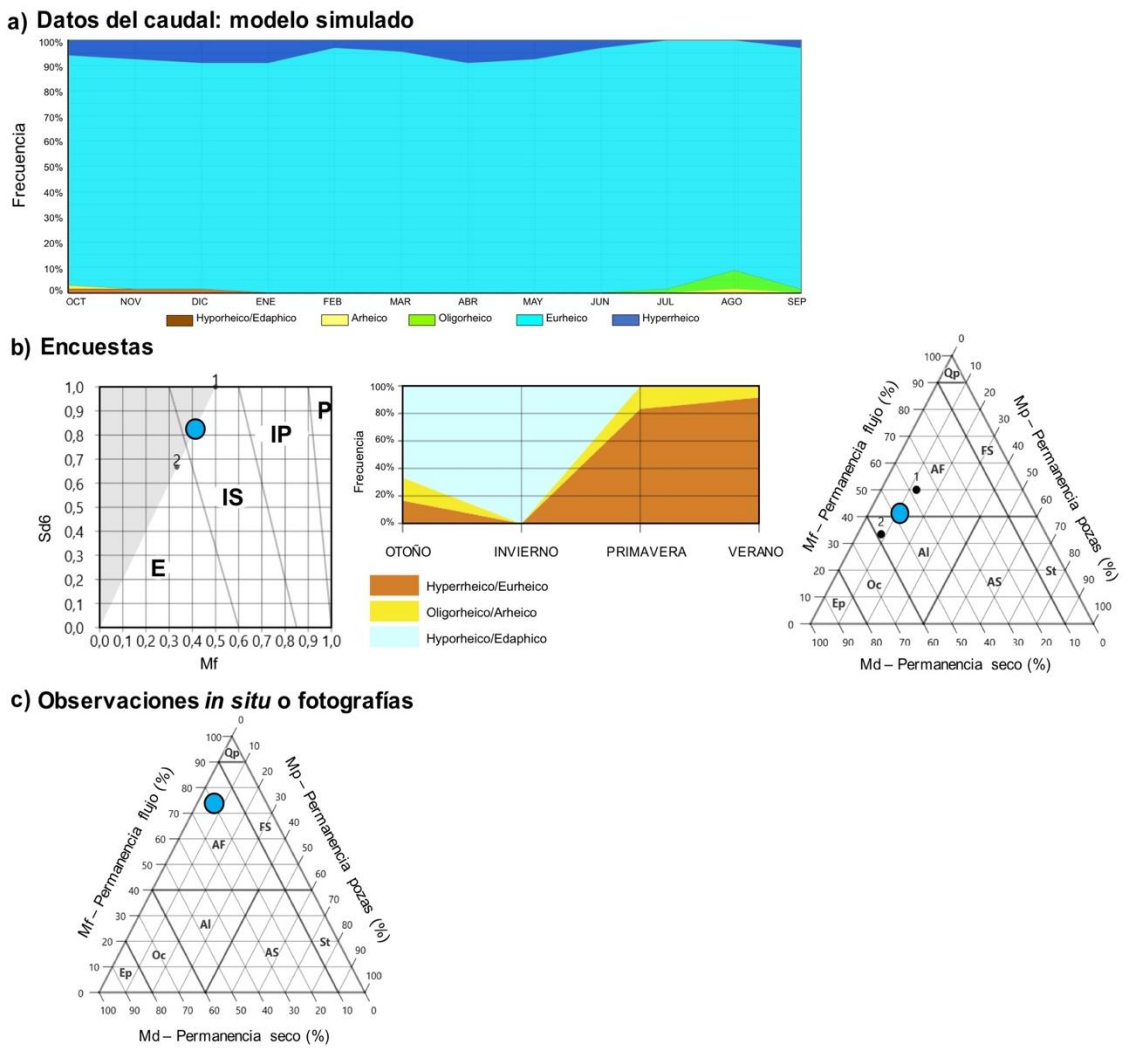


Fig. 12. Resultados para la localidad A del río Onyar. Obtenidos mediante (a) datos de caudal basados en modelos simulados, (b) encuestas y (c) observaciones *in situ* o fotografías aéreas. Los resultados obtenidos de las encuestas muestran, de izquierda a derecha, el gráfico del régimen temporal o TRP (P = Permanente, IP = Intermitente con pozas, IS = Intermitente seco, E = Efímero), el gráfico de permanencia de los estados acuáticos por estación del año y el diagrama flujo-pozas-seco o FPD. El significado de las abreviaciones de los hidrotipos de los gráficos FPD se encuentra en la Tabla 2.

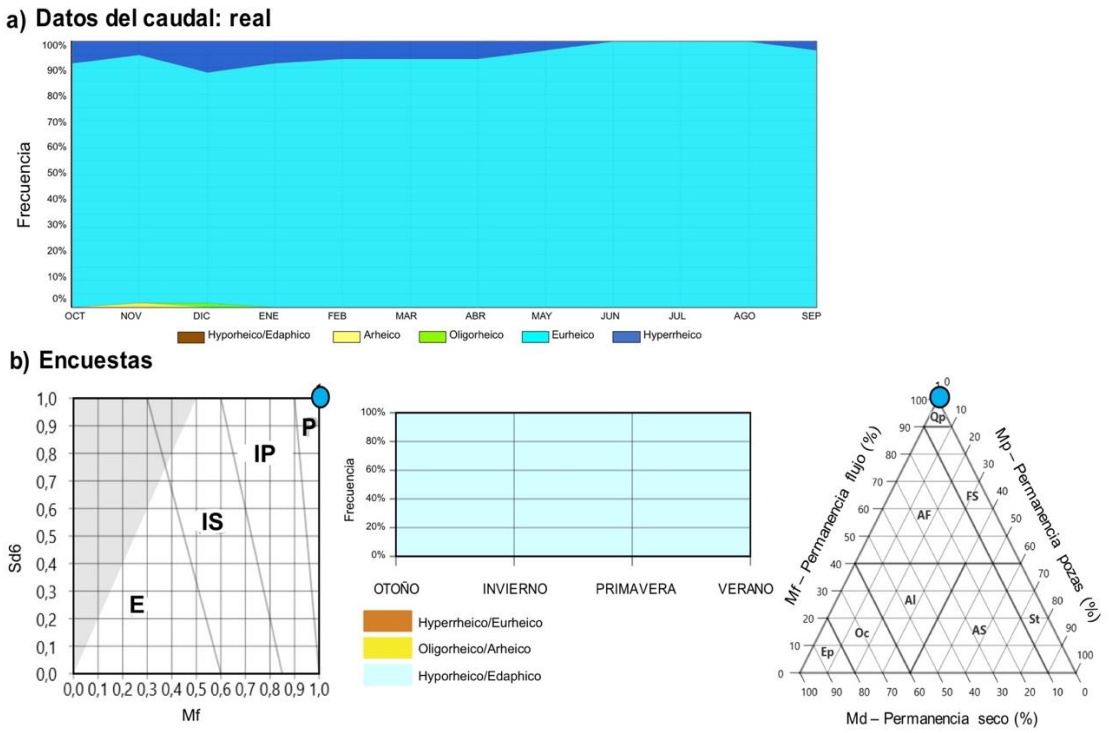


Fig. 13. Resultados para la localidad B del río Onyar. Obtenidos mediante (a) datos de caudal basados en modelos simulados y (b) encuestas. Los resultados obtenidos de las encuestas muestran, de izquierda a derecha, el gráfico del régimen temporal o TRP (P = Permanente, IP = Intermitente con pozas, IS = Intermitente seco, E = Efímero), el gráfico de permanencia de los estados acuáticos por estación del año y el diagrama flujo-pozas-seco o FPD. Para esta localidad no se disponía de datos obtenidos mediante observaciones *in situ* o fotografías aéreas. El significado de las abreviaciones de los hidrotipos de los gráficos FPD se encuentra en la Tabla 2.

La siguiente incógnita es saber si el régimen hidrológico IS de la localidad A es natural o fruto de una alteración hidrológica. Según TREHS, la localidad A está muy alterada: actualmente es IS pero en realidad no debería serlo. La tipología natural del río Onyar correspondería a la de la localidad B, es decir, a un río permanente (P) que debería llevar agua todo el año. En este caso, las medidas de gestión que se deberían implementar en la localidad A serían regular las extracciones de agua existentes.

Finalmente, TREHS también nos ofrece información sobre los meses o estaciones del año donde vamos a poder encontrar que el agua fluye y, por ejemplo, poder aplicar los actuales índices de calidad biológica (Fig.s 12 y 13).

TREHS y la evaluación del estado ecológico de los ríos temporales

La evaluación del estado ecológico, según la DMA, se realiza en relación a condiciones de referencia establecidas para cada tipo de río (también llamados ecotipos) (ver Box 2). No obstante, la DMA no considera explícitamente los RTs e incluso en el estado español (donde los RTs son muy frecuentes), la *Instrucción de Planificación Hidrológica* no considera ninguna tipología de RTs. Por ello, y por la necesidad de desarrollar protocolos de evaluación del estado ecológico de los RTs y testar la fiabilidad de los índices biológicos existentes, se desarrolló el proyecto LIFE+ TRivers (www.lifetrivers.eu). En este apartado se propone un protocolo para la correcta evaluación del estado de los RTs, resultante de este proyecto realizado por la Universidad de Barcelona (UB), el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), la Agencia Catalana del Agua (ACA) y la Confederación Hidrológica del Júcar (CHJ).

Como ya se ha justificado anteriormente, las características tanto cuantitativas como cualitativas del régimen hidrológico de los RTs van a determinar un comportamiento ecológico específico, que diferirá en relación a los ríos con un régimen hidrológico permanente. Por ello, es necesario adaptar la metodología de evaluación del estado de aguas superficiales para los RTs. Considerando que la metodología de evaluación del estado de los RTs dependerá de cada hidrotipo identificado por TREHS, se propone primeramente definir nuevos ecotipos que incluyan estas diferencias. La definición de un nuevo ecotipo responde exclusivamente a la necesidad de agrupar ríos ecológicamente semejantes, que alberguen comunidades biológicas parecidas para, con ello, establecer unas condiciones de referencia particulares con las que comparar los índices biológicos. Por ejemplo, para España, se propone revisar el Real Decreto 817/2015 del 11 de septiembre para incorporar nuevas tipologías que permitan diferenciar a los RTs, establecer valores de referencia adecuados y aplicar los índices biológicos correspondientes. Algunos RTs pueden ser analizados de forma análoga a los ríos permanentes y, por tanto, en estos casos no será necesario definir un nuevo ecotipo. No obstante, en los casos que sí será necesario definir un

nuevo ecotipo, éste debe considerarse a partir del hidrotipo correspondiente al régimen hidrológico natural (Tabla 2). Por lo tanto, para una correcta evaluación del estado de los RTs, se proponen un protocolo donde el primer paso debe ser la caracterización y evaluación del régimen hidrológico para poder determinar su hidrotipo y su correspondiente ecotipo y, así, poder realizar la evaluación del estado ecológico del RT (Fig. 14).

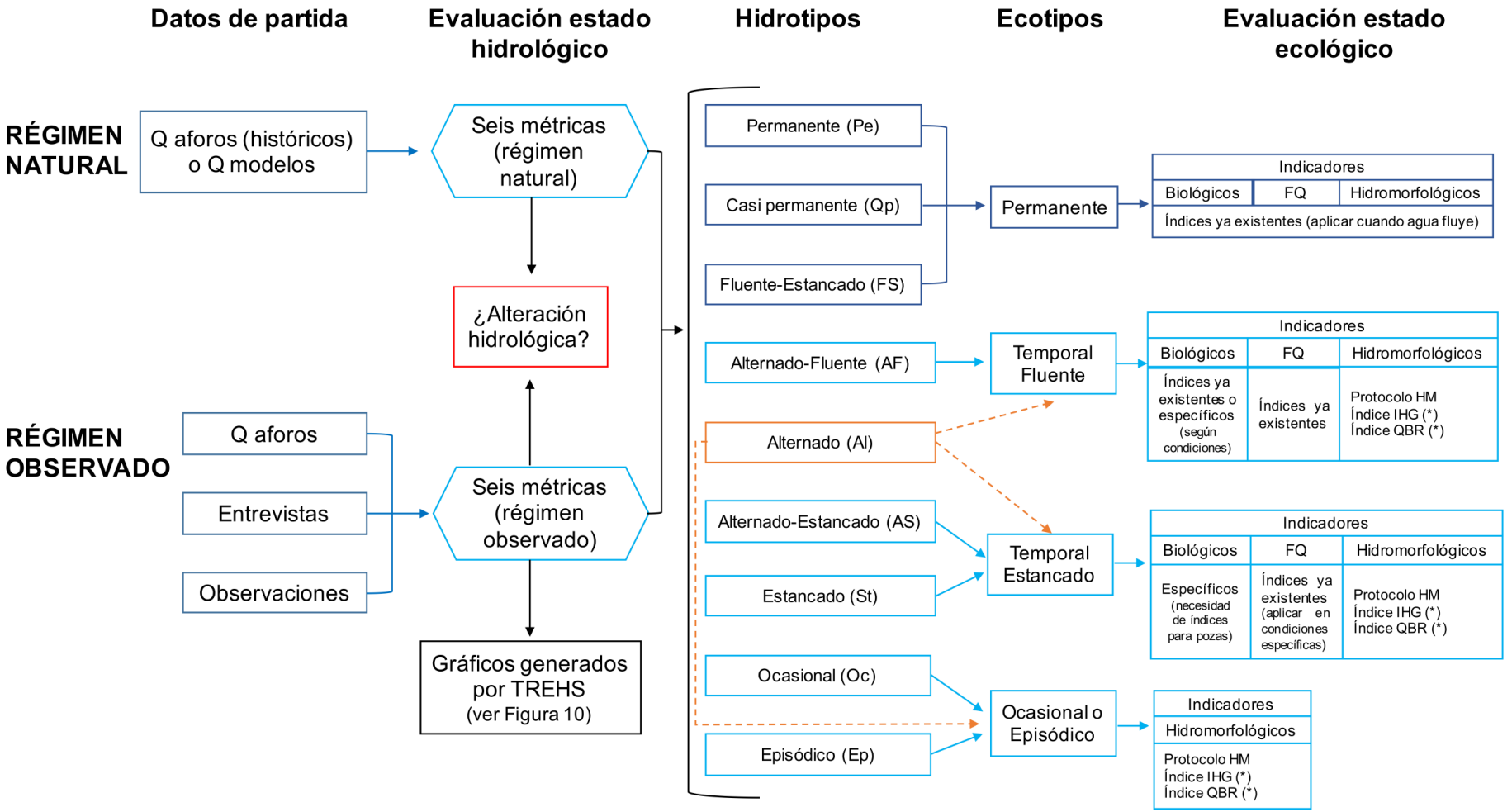


Fig. 14. Propuesta sobre los pasos a seguir para la correcta evaluación del estado ecológico en un RT. Q: cauce. FQ: indicadores fisicoquímicos. HM: protocolo hidromorfológico (MITECO, 2019). IHG (*): índice hidrogeomorfológico adaptado para RTs (Ollero et al., 2007, 2011). QBR (*): índice de calidad del bosque de ribera (Munné et al., 1998), pero adaptado para RTs (Suárez-Alonso & Vidal-Abarca, 2000; Suárez-Alonso et al., 2002).

Primer paso: caracterización del régimen hidrológico de los ríos temporales

Como comentamos anteriormente, el primer paso debe ser la caracterización del régimen hidrológico del río. Mediante TREHS, se puede realizar dicha clasificación mediante el análisis del régimen hidrológico observado *versus* el natural y, así, determinar sus posibles alteraciones (Fig. 15). Pueden usarse las métricas calculadas con ambos regímenes y hacer la evaluación mediante TREHS, o bien el método que se considere más adecuado para identificar los casos en qué se ha pasado de una masa de agua permanente a temporal o al revés. Con las métricas obtenidas con TREHS se obtiene una nueva clasificación del régimen hidrológico diseñada específicamente para los RTs, obteniendo ocho hidrotipos (Fig. 14 y Tabla 2): permanente (Pe), casi permanente (Qp), alternado-fluente (AF), fluente-estancado (FS), estancado (St), alternado-estancado (AS), alternado (Al), ocasional (Oc), episódico (Ep).

Segundo paso: asignación de los ecotipos

A partir del hidrotipo calculado con TREHS y para el régimen natural, se asignará un nuevo ecotipo en aquellos casos en los que la temporalidad de los ríos requiera de una metodología de evaluación del estado diferente a la utilizada para los ríos permanentes. Como resultado, se obtienen cuatro ecotipos: permanente, temporal fluente, temporal estancado y temporal ocasional o episódico (Fig. 14, Tabla 3). El ecotipo permanente consiste en ríos permanentes (Pe) ya considerados por la DMA (con sus ecotipos correspondientes) pero incluyendo, además, RTs fluyendo la mayor parte del año, como es el caso de los RTs casi permanentes (Qp) y fluentes-estancados (FS) (Fig. 14, Tabla 2). Así, los hidrotipos que corresponden a los RTs quedan agrupados dentro de alguno de estos cuatro ecotipos, excepto el hidrotipo alternado (Al) que, debido a la elevada variabilidad de la permanencia de flujo y pozas de este grupo, se debería analizar según las condiciones de cada año para clasificarlo en un ecotipo concreto (Fig. 14).

Tab. 3. Propuesta de ecotipos determinados a partir de los hidrotipos que ofrece TREHS.

Ecotipo	Descripción	Hidrotipos asociados
Permanente	Permanencia del flujo elevada, de al menos 300 días/año (0.99 < *Mf* ≤ 0.40) y baja permanencia de pozas (0.00 ≤ *Mp* ≤ 0.10).	Permanente (Pe), Casi permanente (Qp) y Fluente-Estancado (FS).
Temporal fluente	Permanencia del flujo considerable, de 100 a 300 días/año (0.40 < *Mf* ≤ 0.90) y una permanencia de pozas considerable (0.00 ≤ *Mp* ≤ 0.50), por lo que pueden permanecer hasta el 90% del tiempo con agua (ya sea con flujo o pozas desconectadas).	Alternado-Fluente (AF) y, según las condiciones, Alternado (Al) (*).
Temporal estancado	Permanencia de pozas es considerable (0.40 ≤ *Mp* ≤ 1.00), mientras que la permanencia del flujo es escasa (0.00 < *Mf* ≤ 0.40).	Estancado (St), Alternado-Estancado (AS) y, según las condiciones, Alternado (Al) (*).
Ocasional episódico	Sólo lleva flujo de agua o mantiene pozas durante episodios de lluvia u ocasionalmente, permaneciendo seco el cauce la mayoría del tiempo (0.60 ≤ *Md* ≤ 1.00).	Ocasional (Oc), Episódico (Ep) y, según las condiciones, Alternado (Al) (*).

(*): Se deberá analizar según las condiciones de cada año para clasificarlo en un ecotipo temporal concreto.

Tercer paso: evaluación del estado ecológico en función de los ecotipos

La evaluación del estado ecológico de los RTs se hará mediante la evaluación de la calidad biológica, fisicoquímica y hidromorfológica, siguiendo las directrices de la DMA (Box 2). No obstante, los indicadores a utilizar en cada caso dependerán del ecotipo, tal y como se desglosa en la Tab. 4.

Los ríos de ecotipo permanente mantendrán su actual ecotipo definido por el órgano de cuenca competente (p.ej. ríos de cabecera calcáreos; Real Decreto 817/2015 del 11 de septiembre), sean permanentes (Pe), casi permanentes (Qp) o fluente-estancado (FS), y serán evaluados con los indicadores ya existentes para los ríos permanentes (Fig. 14). Así mismo, los ríos con un régimen natural temporal pero que actualmente son permanentes (p.ej., aquellos RT que reciben efluentes de depuradora de manera continuada), serán evaluados conforme a los ecotipos actualmente existentes para ríos permanentes dada la dificultad de definir el hidrotipo que les correspondería en ausencia de la alteración hidrológica. Los ríos con un régimen natural permanente, pero que actualmente presentan un régimen temporal debido a alteraciones hidrológicas, también serán evaluados conforme a los ecotipos actuales. Este hecho puede comportar muestreos sin agua, con lo que la masa de agua tendrá un estado ecológico en mal estado. En función de cada caso, y según la DMA, podrá valorarse la posibilidad de declarar la masa de agua como muy modificada y, en tal caso, no se exigirá el buen estado ecológico sino el máximo potencial ecológico. El resto de RTs serán evaluados según su hidrotipo y ecotipo correspondiente (Tab. 3 y 4).

Tab. 4. Indicadores a utilizar para determinar el estado ecológico según los ecotipos. Cuando para un mismo ecotipo de RT exista más de un indicador para el elemento de calidad, se aplicará, como mínimo, uno de ellos. HM: protocolo hidromorfológico (MITECO, 2019). IHG: índice hidrogeomorfológico, también adaptado para RTs (Ollero et al., 2007,2011). QBR: índice de calidad del bosque de ribera (Munné et al., 1998). QBR-efímeros: adaptado para RTs (Suárez-Alonso & Vidal-Abarca, 2000; Suárez-Alonso et al., 2002).

Ecotipo	Indicadores biológicos	Indicadores fisicoquímicos	Indicadores hidromorfológicos
Permanente	Cuando fluye el agua, aplicar indicadores ya existentes para ríos permanentes en relación a los ecotipos ya existentes (1).	Cuando fluye el agua, aplicar indicadores ya existentes para ríos permanentes.	Aplicar indicadores ya existentes para ríos permanentes, como el Protocolo HM, el índice IHG o el índice QBR.
Temporal fluente	Aplicar indicadores ya existentes cuando fluye el agua (1). No obstante, para los índices basados en macroinvertebrados, se deberá estudiar más detenidamente si diferencian realmente los efectos de los impactos antrópicos de la temporalidad del flujo (Soria et al., 2020). Además, se propone desarrollar un nuevo índice de peces para este ecotipo.	Aplicar indicadores ya existentes cuando fluye el agua.	Aplicar indicadores específicos como el protocolo HM, el índice IHG o el índice QBR-Efímeros.
Temporal estancado	Se propone desarrollar indicadores específicos para pozas, ya que su permanencia es elevado, al contrario que el flujo del agua. Los peces no serán evaluados dada la variabilidad del flujo.	Aplicar indicadores ya existentes, pero considerar que pueden existir procesos de eutrofización naturales, asociados a la desecación de las pozas.	Aplicar indicadores específicos como el protocolo HM, el índice IHG o el índice QBR-Efímeros.
Temporal ocasional o episódico	No se podrán evaluar con los indicadores ya existentes (2).	No se podrán evaluar (2).	Serán claves en su evaluación dada la imposibilidad de aplicar otros indicadores. Aplicar indicadores específicos como el protocolo HM, el índice IHG o el índice QBR-Efímeros.

(1) Indicadores ya existentes: composición y abundancia de fauna y flora acuática (macroinvertebrados, peces y diatomeas).

(2) Estos indicadores están vinculados directamente a la existencia de agua (fluyente o pozas), por lo que a día de hoy no se podrán aplicar. Existen líneas de investigación en relación a la flora o fauna terrestre asociada a este tipo de ríos, que podrían ser útiles en un futuro.

Finalmente, cabe mencionar que, si bien algunos de los indicadores biológicos, fisicoquímicos y hidromorfológicos ya existentes podrían ser aplicados en determinados ecotipos (Tabla 4), para otros es necesario desarrollar algunos específicos que, como ya hemos dicho anteriormente, podrían estar basados en técnicas de *metabarcoding* para tener una resolución taxonómica más fina (en el caso de los macroinvertebrados) o en índices funcionales.

CONCLUSIONES

La principal problemática cuando se quiere incorporar los RTs en los programas de monitoreo es que, en la mayoría de los casos, falta de una metodología que integre su variabilidad hidrológica y ecológica. Así, para una correcta evaluación del estado de los RTs, en este capítulo se propone un protocolo donde el primer paso debe ser la caracterización del régimen hidrológico y la evaluación de la alteración hidrológica. En los últimos años se han desarrollado métodos alternativos para la caracterización del régimen hidrológico de los RTs, como el mapeo húmedo-seco, la teledetección, sensores, métricas hidrológicas, modelos o datos provenientes de ciencia ciudadana. No obstante, en lo que refiere a la evaluación de la alteración hidrológica, existen algunas dificultades como la falta de registros de caudales por falta de estaciones de aforo o que, cuando se dispone de datos de caudal, no se dispone de información sobre la presencia y/o permanencia de las pozas desconectadas. Al no disponer de muchos de estos datos, es necesario el desarrollo de herramientas alternativas como, por ejemplo, el programa TREHS que, mediante datos de caudales, encuestas y observaciones, permite caracterizar los RTs en diferentes hidrotipos y determinar el grado de alteración hidrológica comparando el régimen hidrológico observado y el natural. A partir de estos hidrotipos (y siempre para el régimen natural), se propone asignar un nuevo ecotipo en aquellos casos en los que la temporalidad de los ríos requiera de una metodología específica de evaluación del estado ecológico diferente a la utilizada para los ríos permanentes. Todo ello permitiría poder definir unos objetivos ambientales adecuados al régimen hidrológico de los RTs. No obstante, todavía no disponemos de indicadores que nos permitan determinar el

estado ecológico en cada uno de estos ecotipos, por lo que es imprescindible investigar indicadores alternativos (p.ej. invertebrados terrestres y semiacuáticos, biomarcadores microbianos, invertebrados del hiporreo), métodos novedosos como la taxonomía basada en ADN (*metabarcoding*) o índices basados en aproximaciones funcionales (p.ej. diversidad o redundancia funcional).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acuña, V., Datry, T., Marshall, J., Barceló, D., Dahm, C.N., Ginebreda, A., McGregor, G., Sabater, S., Tockner, K., Palmer, M.A., 2014. Why should we care about temporary waterways? Science 343, 1080–1082.

Alba Tercedor, J., Jáimez-Cuéllar, P., Álvarez, M., Avilés, J., Bonada, N., Casas, J., Mellado, A., Ortega, M., Pardo, I., Prat, N., Rieradevall, M., Robles, S., Sáinz-Cantero,C.E., Sánchez-Ortega, A., Suárez, M.L., Vidal-Abarca, M.R., Vivas, S., Zamora-Muñoz, C., 2002. Caracterización del estado ecológico de ríos mediterráneos ibéricos mediante el índice IBMWP (antes BMWP'). Limnetica 21, 175–185.

Andersen, A.N., 1999. My bioindicator or yours? Making the selection. J. Insect Conserv. 3, 61–64.

Belletti, B., Rinaldi, M., Buijse, A.D., Gurnell, A.M., Mosselman, E. 2015. A review of assessment methods for river hydromorphology. Environ. Earth Sci. 73, 2079–2100.

Bogan, M.T., Chester, E.T., Datry, T., Murphy, A.L., Robson, B. J., Ruhi, A., Stubbington, R., Whitney, J.E., 2017. Resistance, resilience, and community recovery in intermittent rivers and ephemeral streams. In: Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA.

Bonada, N., Rieradevall, M., Prat, N., 2000. Biodiversitat i qualitat de l'aigua a la Riera de Sant Cugat (Collserola, Barcelona). I Jornades sobre la Recerca en els sistemes naturals de Collserola: aplicacions a la gestió del Parc. 45-49 pages.

Bonada, N., Prat, N., Resh, V.H., Statzner, B., 2006. Developments in aquatic insect biomonitoring: a comparative analysis of recent approaches. Annu. Rev. Entomol. 51, 495–523.

Bonada, N., Rieradevall, M., Prat, N., 2007. Macroinvertebrate community structure and biological traits related to flow permanence in a Mediterranean river network. Hydrobiologia 589, 91–106.

Bonada, N., Rieradevall, M., Dallas, H., Davis, J., Day, J., Figueroa, R., Resh, V., Prat, N., 2008. Multi-scale assessment of macroinvertebrate richness and composition in Mediterranean-climate rivers. Freshw. Biol. 53, 772–788.

Bonada, N., Resh, V.H., 2013. Mediterranean-climate streams and rivers: geographically separated but ecological comparable freshwater systems. Hydrobiologia 719, 1–29.

Boulton, A.J., Suter, P.J., 1986. Ecology of temporary streams - an Australian perspective. Limnology in Australia, 313–327.

Boulton, A.J., Sheldon, F., Thoms, M.C., Stanley, E.H., 2000. Problems and constraints in managing rivers with variable flow regimes, in: Boon, P.J., Davies, B.R., Petts, G.E. (Eds.), Global perspectives on river conservation: science, policy and practice. John Wiley & Sons, London, pp. 415–425.

Boulton, A.J., 2003. Parallels and contrasts in the effects of drought on stream macroinvertebrate assemblages. Freshw. Biol. 48, 1173–1185.

Boulton, A.J., 2014. Conservation of ephemeral streams and their ecosystem services: what are we missing? Aquat. Conserv. Mar. Freshwat. Ecosyst. 24, 733–738.

Brown, C.A., Joubert, A.R., Beuster, J., Greyling, A., King, J.M., 2013. DRIFT: DSS Software Development for Integrated Flow Assessments. WRC Report

Bruno, D., Gutiérrez-Cánovas, C., Velasco, J., Sánchez-Fernández, D., 2016. Functional redundancy as a tool for bioassessment: A test using riparian vegetation. Sci. Total Environ. 566, 1268–1276.

Buck, J.L., McInnis, E., Randolph, C., 2013. The New Frontier of Education: The Impact of Smartphone Technology in the Classroom. Paper presented at the ASEE Southeast Section Conference (pp. 1–11). Macon, GA: American Society for Engineering Education.

Buytaert, W., Zulkafli, Z., Grainger, S., Acosta, L., Alemie, T.C., Bastiaensen, J., De Bièvre, B., Bhusal, J., Clark, J., Dewulf, A., Foggin, M., Hannah, D.M., Hergarten, C., Isaeva, A., Karpouzoglou, T., Pandeya, B., Paudel, D., Sharma, K., Steenhuis, T., Tilahun, S., Van Hecken, G., Zhumanova, M., 2014. Citizen science in hydrology and water resources: opportunities for knowledge generation, ecosystem service management, and sustainable development. Front. Earth Sci. 2, 1–21.

Chiu, M., Leigh, C., Mazor, R., Cid, N., Resh, V., 2017. Anthropogenic threats to intermittent rivers and ephemeral streams. In: Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA.

Cid, N., Verkaik, I., García-Roger, E.M., Rieradevall, M., Bonada, N., Sánchez-Montoya, M.M., Gómez, R., Suárez, M.L., Vidal-Abarca, M.R., Demartini, D., Buffagni, A., Erba, S., Karaouzas, I., Skoulikidis, N., Prat N., 2016. A biological tool to assess flow connectivity in reference temporary streams from the Mediterranean Basin. Sci. Total Environ. 540, 178–190.

Cid, N., Bonada, N., Carlson, S.M., Grantham, T.E., Gasith, A., Resh, V.H., 2017. High variability is a defining component of Mediterranean-climate rivers and their biota. Water 9, 1–24.

Cipriani, T., Tilmant, F., Branger, F., Sauquet, E., Datry, T., 2014. Impact of climate change on aquatic ecosystems along the Asse River network. In: Daniell, T. (Ed.), Hydrology in a Changing World: Environmental and Human Dimensions. Proceedings of FRIEND-Water 2014, Hanoi, Vietnam, IAHS Publication 363, pp. 463–468.

Costigan, K.H., Kennard, M.J., Leigh, C., Sauquet, E., Datry, T., Boulton, A.J. 2017. Flow regimes in intermittent rivers and ephemeral streams. In: Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA.

Datry, T., Larned, S.T., Fritz, K.M, Bogan, M.T, Wood, P.J. Meyer, E.I., Santos, A.N., 2013. Broad-scale patterns of invertebrate richness and community composition in temporary rivers: effects of flow intermittence. Ecography 36, 001–011.

Datry, T., Larned, S.T., Tockner, K., 2014. Intermittent rivers: a challenge for freshwater ecology. BioScience 64 (3), 229–235.

Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J., 2017. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA.

Deiner, K., Bik, H.M., Mächler, E., Seymour, M., Lacoursière-Roussel, A., Altermatt, F., Creer, S., Bista, I., Lodge, D.M., de Vere, N., Pfrender, M.E., Bernatchez, L., 2017. Environmental dna metabarcoding: transforming how we survey animal and plant communities. Mol. Ecol. 26 (21), 5872–5895.

Döll, P., Schmied, H.M., 2012. How is the impact of climate change on river flow regimes related to the impact on mean annual runoff? A global-scale analysis. Environ. Res. Lett. 7, 14–37.

Eng, K., Wolock, D.M., Dettinger, M.D., 2016. Sensitivity of intermittent streams to climate variations in the USA. River Res. Appl. 32, 885–895.

European Commission, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy. Off. J. Eur. Communities 43 (L327), 1–75.

Feio, M.J., Aguiar, F.C., Almeida, S.F.P., Ferreira, J., Ferreira, M.T., Elias, C., Serra, S.R.Q., Buffagni, A., Cambra, J., Chauvin, C., Delmas, F., Dörflinger, G., Erba, S., Flor, N., Ferréol, M., Germ, M., Mancini, L., Manolaki, P., Marcheggiani, S., Minciardi, M.R., Munné, A., Papastergiadou, E., Prat, N., Puccinelli, C., Rosebery, J., Sabater, S., Ciadamidaro, S., Tornés, E., Tziortzis, I., Urbanič, G., Vieira, C., 2014. Least disturbed condition for European Mediterranean rivers. Sci. Total Environ. 476–477, 745–756.

Fritz, K. M., Dodds, W. K., 2002. Macroinvertebrate assemblage structure across a tallgrass prairie stream landscape. Fundam. Appl. Limnol. 154, 79–102.

Fritz, K., Cid, N., Autrey, B., 2017. Governance, legislation, and protection of intermittent rivers and ephemeral streams. In: Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA.

Gallart, F., Prat, N., García-Roger, E.M., Latron, J., Rieradevall, M., Llorens, P., Barberá, G.G., Brito, D., De Girolamo, A.M., Lo Porto, A., Buffagni, A., Erba, S., Neves, R., Nikolaidis, N.P., Perrin, J.L., Querner, E.P., Quiñonero, J.M., Tournoud, M.G., Tzoraki, O., Skoulikidis, N., Gómez, R., Sánchez-Montoya, M.M., Froebrich, J., 2012. A novel approach to analysing the regimes of temporary streams in relation to their controls on the composition and structure of aquatic biota, Hydrol. Earth Syst. Sci. 16, 3165–3182.

Gallart F., Llorens P., Latron J., Cid N., Rieradevall M., Prat, N., 2016. "Validating alternative methodologies to estimate the regime of temporary rivers when flow data are unavailable". Sci. Total Environ. 565, 1001–1010. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.116

Gallart, F., Cid, N., Latron, J., Llorens, P., Bonada, N., Jeuffroy, J., Jiménez-Argudo, S-Mª., Vega, R-Mª., Solà, C., Soria, M., Bardina, M., Hernández-Casahuga, A.J. Estrela, T., Munné, A., Prat, N., 2017. "TREHS: An open-access software tool for investigating and evaluating temporary river regimes as a first step for their ecological status assessment". Sci. Total Environ. 607, 519–540. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.209.

Gassman, P., Reyes, M., Green, C., Arnold, J., 2007. The soil and water assessment tool: historical development, applications, and future research directions. Trans. Am. Soc. Agric. Biol. Eng. 50, 1211–1250.

Gómez, R., Arce, M.I., Baldwin, D.S., Dahm, C.N., 2017. Water physicochemistry in intermittent rivers and ephemeral streams. In: Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA.

Guillemot, N., Kulbicki, M., Chabanet, P., Vigliola, L., 2011. Functional Redundancy Patterns Reveal Non-Random Assembly Rules in a Species-Rich Marine Assemblage. PLoS ONE 6(10), e26735. DOI: 10.1371/journal.pone.0026735

Gutiérrez-Cánovas, C., Sánchez-Fernández, D., Velasco, J., Millán, A., Bonada, N., 2015. Similarity in the difference: changes in community functional features along natural and anthropogenic stress gradients. Ecology 96(9), 2458–2466.

Hawkins, C.P., Olson, J.R., Hill, R.A., 2010. The reference condition: predicting benchmarks for ecological and water quality assessments. J. N. Am. Benthol. Soc. 29, 312–343.

Hirsh-Pasek, K., Zosh, J. M., Golinkoff, R.M., Gray, J. H., Robb, M.B., Kaufman, J., 2015. Putting education in "Educational" Apps: lessons from the science of learning. Psychol. Sci. in the Public Interest 16, 3–34. DOI: 10.1177/1529100615569721.

Hooper, D.U., Chapin, F.S., Ewel, J.J., Hector, A., Inchausti, P., Lavorel, S., Lawton, J.H., Lodge, D.M., Loreau, M., Naeem, S., Schmid, B., Setälä, H., Symstad, A.J., Vandermeer, J., Wardle, D.A., 2005. Effects of biodiversity on ecosystem functioning: a consensus of current knowledge. Ecol. Appl. 75, 3–35. DOI: 10.1890/04-0922.

Ivkovic, K.M., Croke, B.F.W., Kelly, R.A., 2014. Overcoming the challenges of using a rainfall–runoff model to estimate the impacts of groundwater extraction on low flows in an ephemeral stream. Hydrol. Res. 45, 58–72.

Jacobsen, D., 2004. Contrasting patterns in local and zonal family richness of stream invertebrates along an Andean altitudinal gradient. Freshwater Biol. 49, 1293–1305.

Koundouri, P., Andrew J. Boulton, A.J., Datry, T., Souliotis, I., 2017. Ecosystem services, values, and societal perceptions of intermittent rivers and ephemeral streams. In: Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA.

Lake, P.S., 2003. Ecological effects of perturbation by drought in flowing waters. Freshw. Biol. 48, 1161–1172.

Laliberté, E., Legendre, P., 2010. A distance-based framework for measuring functional diversity from multiple traits. Ecology 91, 299–305.

Larned, S.T., Datry, T., Arscott, D.B., Tockner, K., 2010. Emerging concepts in temporary-river ecology. Freshwater Biol. 55, 717–738.

Leigh, C., Stubbington, R., Sheldon, F., Boulton, A.J., 2013. Hyporheic invertebrates as bioindicators of ecological health in temporary rivers: a meta-analysis. Ecol. Indic. 32, 62–73.

Leigh, C., Boulton, A.J., Courtwright, J.L., Fritz, K., May, C.L., Walker, R.H., Datry, T., 2016. Ecological research and management of intermittent rivers: an historical review and future directions. Freshwater Biol. 61, 1181–1199.

Luthy, R.G., Sedlak, D.L., Plumlee, M.H., Austin, D., Resh, V.H., 2015. Wastewater-effluent-dominated streams as ecosystem-management tools in a drier climate. Front. Ecol. Environ. 13, 477–485.

Lytle, D., Poff, N.L., 2004. Adaptation to natural flow regimes. Trends Ecol. Evol. 19, 94–100.

Macher, J.N., Salis, R.K., Blakemore, K.S., Tollrian, R., Matthaei, C.D., Leese, F., 2016. Multiple-stressor effects on stream invertebrates: DNA barcoding reveals contrasting responses of cryptic mayfly species. Ecol. Indic. 61, 159–169. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.08.024.

Martínez Santa-María, C., Fernández Yuste, J.A., 2010. IAHRIS 2.2. Indicators of Hydrologic Alteration in Rivers. Methodological reference manual. Spanish Ministry of the Environment. Polytechnic University of Madrid. http://www.ecogesfor.org/pdf/METH_REF_MANUAL_IAHRIS_v2_2.pdf (accessed 8 Jan. 2019).

Mazor, R.D., Stein, E.D., Ode, P.R., Schiff, K., 2014. Integrating intermittent streams into watershed assessments: applicability of an index of biotic integrity. Freshw. Sci. 33, 459–474.

MITECO, 2019. Protocolos caracterización y cálculo de métricas en hidromorfología de los ríos. https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/aguas-superficiales/programas-seguimiento/Protocolos-caracterizacion-y-calculo-metricas-en-hidromorfologia.aspx.

Munné, A., Solà, C., Prat, N., 1998. QBR: Un índice rápido para la evaluación de la calidad de los ecosistemas de ribera. Tecnología del Agua, 175, 20–37.

Munné, A., Part, N., 2009. Use of macroinvertebrate-based multimetric indices for water quality evaluation in Spanish Mediterranean rivers: an intercalibration approach with the IBMWP index. Hydrobiologia 628, 203–225.

Munné, T., Prat, N., 2011. Effects of Mediterranean climate annual variability on stream biological quality assessment using macroinvertebrate communities. Ecol. Indic 11, 651–662.

Nikolaidis, N.P., Demetropoulou, L., Froebrich, J., Jacobs, C., Gallart, F., Prat, N., Lo Porto, A., Campana, C., Papadoulakis, V., Skoulikidis, N., Davy, T., Bidoglio, G., Bouraoui, F., Kirkby, M., Tournoud, M.G., Polesello, S., Barberá, G.G., Cooper, D., Gomez, R., Sánchez-Montoya, M.M., Latron, J., De Girolamo, A.M., Perrin, J.L., 2013. Towards sustainable management of Mediterranean river basins: policy recommendations on management aspects of temporary streams. Water Policy 15, 830–849.

Ollero, A., Ballarín, D., Díaz, E., Mora, D., Sánchez, M., Acín, V., Echeverría, M., T., Granado, D., Ibisate, D.M., Sánchez, L., Sánchez, N., 2007. Un Índice Hidrogeomorfológico (IHG) Para la evaluación del estado ecológico de sistemas fluviales. Geographicalia 52, 113–141.

Ollero, A., Ibisate, A., Gonzalo, L.E., Acín, V., Ballarín, D., Díaz, E., Domenech, S., Gimeno, M., Granado, D., Horacio, J., Mora, D., Sánchez Fabre, M., 2011. The IHG index for hydromorphological quality assessment of rivers and streams: updated version. Limnetica 30(2), 255–262.

Pawlowski, J., Kelly-Quinn, M., Altermatt, F., Apothéloz-Perret-Gentil, L., Beja, P., Boggero, A., Borja, A., Bouchez, A., Cordier, T., Domaizon, I., Feio, M.J., Filipe, A.F., Fornaroli, R., Graf, W., Herder, J., van der Hoorn, B., Jones, J.I., Sagova-Mareckova, M., Moritz, C., Barquín, J., Piggott, J.J., Pinna, M., Rimet, F., Rinkevich, B., Sousa-Santos, C., Specchia, V., Trobajo, R., Vasselon, V., Vitecek, S., Zimmerman, J., Weigand, A., Leese, F., Kahlert, M., 2018. The future of biotic indices in the ecogenomic era: Integrating (e)DNA metabarcoding in biological assessment of aquatic ecosystems. Sci. Total Environ. 637–638, 1295–1310.

Postel, S., Carpenter, S.R., 1997. Freshwater ecosystem services. In Nature's Services: Societal Dependence on Natural Ecosystems, Daily GC (ed). Island Press: Washington, D.C; 195–214.

Prat, N., Gallart, F., Von Schiller, D., Polesello, S., García-Roger, E.M., Latron, J., Rieradevall, M., Llorens, P., Barberá, G.G., Brito, D., De Girolamo, A.M., Dieter, D., Lo Porto, A., Buffagni, A. Erba, S. Nikolaidis, N.P., Querner, E.P., Tournoud, M.G., Tzoraki, O., Skoulikidis, N., Gómez, R., Sánchez-Montoya, M.M., Tockner, K., Froebrich, J., 2014. The MIRAGE toolbox: an integrated assessment tool for temporary streams. River Res. Appl. 30, 1318–1334.

Reyjol, Y., Argillier, C., Bonne, W., Borja, A., Buijse, A.D., Cardoso, A.C., Daufresne, M., Kernan, M., Ferreira, M.T., Poikane, S., Prat, N., Solheim, A.L., Stroffek, S., Usseglio-Polatera, P., Villeneuve, B., van de Bund, W., 2014. Assessing the ecological status in the context of the European Water

Framework Directive: where do we go now? Sci. Total Environ. 497–498, 332–344. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.119.

Reynolds, L.V., Shafroth, P.B., Poff, N.L., 2015. Modeled intermittency risk for small streams in the Upper Colorado River Basin under climate change. J. Hydrol. 523, 768–780.

Richter, B.D., Baumgartner, J.V., Powell, J., Braun, D.956 P., 1996. A method for assessing hydrologic alteration within ecosystems. Conserv. Biol. 10, 1163–1174.

Rieradevall, M., Bonada, N., Prat, N., 1999. Community structure and water quality in the Mediterranean streams of a natural park (St. Llorenç del Munt, NE Spain). Limnetica 17, 45–56.

Romaní, M.A., Chauvet, E., Febria, C., Mora-Gómez, J., Risse-Buhl, U., Timoner, X., Weitere, M., Zeglin, L., 2017. The biota of intermittent rivers and ephemeral streams: prokaryotes, fungi, and protozoans. In: Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA.

Rosenfeld, J.S., 2002. Functional redundancy in ecology and conservation. Oikos 98, 156–162.

Rossouw, L., Avenant, M.F., Seaman, M.T., King, J.M., Barker, C.H., du Preez, P.J., et al., 2005. Environmental water requirements in non-perennial systems. Water Research Commission Report No. 1414/1/-05, Water Research Commission, Pretoria.

Ruhí, A., Datry, T., Sabo, J.L. 2017. Interpreting beta-diversity components over time to conserve metacommunities in highly dynamic ecosystems. Conserv. Biol. 31(6), 1459–1468.

Sánchez-Montoya, M.M., Vidal-Abarca, M.R., Suarez, M.L., 2010. Comparing the sensitivity of diverse macroinvertebrate metrics to a multiple stressor gradient in Mediterranean streams and its influence on the assessment of ecological status. Ecol. Indic. 10, 896–904.

Sánchez-Montoya, M.D.M., Schiller, D., Ruhí, A., Pechar, G.S., Proia, L., Miñano, J., Vidal-Abarca, M.R., Suárez, M.L., Tockner, K., 2016. Responses of ground-dwelling arthropods to surface flow drying in channels and adjacent habitats along Mediterranean streams. Ecohydrology 9, 1376–1387.

Serrana, J.M., Miyake, Y., Gamboa, M., Watanabe, K., 2019. Comparison of DNA metabarcoding and morphological identification for stream macroinvertebrate biodiversity assessment and monitoring. Ecol. Ind. 101, 963–972.

Skoulikidis, N. T., Sabater, S., Datry, T., Morais, M.M., Buffagni, A., Dörflinger, G., Zogaris, S., Sánchez-Montoya, M.M., Bonada, N., Kalogianni, E., Rosado, J., Vardakas, L., De Girolamo, A.M., Tockner, K., 2017. Non-perennial Mediterranean rivers in Europe: status, pressures, and challenges for research and management. Sci. Total Environ. 577, 1–18.

Snelder, T.H., Datry, T., Lamouroux, N., Larned, S.T., Sauquet, E., Pella, H., Catalogne, C., 2013. Regionalization of patterns of flow intermittence from gauging station records. Hydrol. Earth Syst. Sci. 17, 2685–2699.

Soria, M., Leigh, C., Datry, T., Bini, L.M., Bonada, N., 2017. Biodiversity in perennial and intermittent rivers: a meta-analysis. Oikos 126, 1078–1089.

Soria, M., Gutiérrez-Cánovas, C., Bonada, N., Acosta, R., Rodríguez-Lozano, P., Fortuño, P., Burgazzi, G. Vinyoles, D., Gallart, F., Latron, J., Llorens, P., Prat, N., Cid, N. 2020. Natural disturbances can produce misleading bioassessment results: Identifying metrics to detect anthropogenic impacts in intermittent rivers. J. Appl. Ecol. 57(2), 283–295.

Stubbington, R., Bogan, M.T., Bonada, N., Boulton, A.J., Datry, T., Leigh, C., Vander Vorste, R., 2017. The biota of intermittent rivers and ephemeral streams: aquatic invertebrates, in: Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA.

Stubbington, R., Chadd, R., Cid, N., Csabai, Z., Miliša, M., Morais, M., Munné, A., Pařil, P., Pešić, V., Tziortzis, I., Verdonschot, R.C.M., Datry, T., 2018. Biomonitoring of intermittent rivers and ephemeral streams in Europe: Current practice and priorities to enhance ecological status assessments. Sci. Total Environ. 618, 1096–1113.

Stubbington, R., Paillex, A., England, J., Barthès, A., Bouchez, A., Rimet, F., Sánchez-Montoya, M.D.M., Westwood, C.G., Datry, T., 2019. A comparison of biotic groups as dry-phase indicators of ecological quality in intermittent rivers and ephemeral streams. Ecol. Ind. 97, 165–174.

Suárez-Alonso, M.L., Vidal-Abarca, M. R., 2000. Aplicación del índice de calidad del bosque de ribera, QBR (Munné et al., 1998) a los cauces fluviales de la cuenca del río Segura. Tecnologia y ciencias del agua 201, 33–45.

Suárez-Alonso, M.L., Vidal-Abarca, M.R., Sánchez-Montoya, M.D.M., Alba-Tercedor, J., Álvarez, M., Avilés, J., Bonada, N., Casas, J., Jáimez-Cuéllar, P., Munné, A., Pardo, I., Prat, N., Rieradevall, M., Salinas, Mª.J., Toro, M., Vivas, S., 2002. Las riberas de los ríos mediterráneos y su calidad: el uso del índice QBR. Limnetica 21, 135–148.

Sweeney, B.W., Battle, J.M., Jackson, J.K., Dapkey, T., 2011. Can DNA barcodes of stream macroinvertebrates improve descriptions of community structure and water quality? J. N. Am. Benthol. Soc. 30, 195–216.

Tautz, D., Arctander, P., Minelli, A., Thomas, R.H., Vogler, A. P., 2003. A plea for DNA taxonomy. Trends Ecol. Evol. 18, 70–74.

Tornés, E., Ruhí, A., 2013. Flow intermittency decreases nestedness and specialisation of diatom communities in Mediterranean rivers. Freshw. Biol. 58, 2555–2566.

Turner, D.S., Richter, H.E., 2011. Wet/dry mapping: using citizen scientists to monitor the extent of perennial surface flow in dryland regions. Environ. Manag. 47, 497–505.

Uys, M.C., O'Keeffe, J.H., 1997. Simple words and fuzzy zones: early directions for temporary river research in South Africa. Environ. Manag. 21, 517–531.

Villéger, S., Mason, N.W.H., Mouillot, D., 2008. New multidimensional functional diversity indices for a multifaceted framework in functional ecology. Ecology 89, 2290– 2301.

Von Schiller, D., Bernal, S., Dahm, C.N., Martí, E., 2017. Nutrient and organic matter dynamics in intermittent rivers and ephemeral streams. In: Datry, T., Bonada, N., Boulton, A.J. (Eds.) Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: Ecology and Management. Elsevier Inc., Cambridge, MA

Wilkes, G., Brassard, J., Edge, T.A., Gannon, V., Jokinen, C., Jones, T.H., Marti, R., Neumann, N.F., Ruecker, N.J., Sunohara, M., Topp, E., Lapen, D.R., 2013. Coherence among different microbial source tracking markers in a small agricultural stream with or without livestock exclusion practices. Appl. Environ. Microbiol. 79, 6207–6219.

Williams, D.D., 2006. The Biology of Temporary Waters. Oxford University Press, Oxford.

SEÇÃO 2

QUÍMICA AMBIENTAL

CAPÍTULO XII

Aspectos analíticos para a determinação de contaminantes ambientais no contexto da ecotoxicologia

*Cassiana C. Montagner, Cristiane Vidal, Beatriz De Caroli Vizioli, Luiz Eduardo Thans Gomes

Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

*ccmonta@unicamp.br

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-12

RESUMO

O objetivo deste capítulo é apresentar ao leitor as três perguntas sobre contaminantes que são feitas com maior frequência para os químicos ambientais – “O que tem?”, ”O quanto tem?” e “O que fazem?” - e que representam a intersecção entre química analítica e a ecotoxicologia, onde a primeira é a responsável por identificar, a segunda, por quantificar os poluentes químicos, e a terceira traz o aspecto interdisciplinar desta área, relacionando através da avaliação do risco, a exposição (dada pela ocorrência) com o perigo (mensurado pelos testes ecotoxicológicos), a fim de indicar os possíveis efeitos sobre a fauna, a flora ou aos seres humanos diante da presença dos poluentes químicos. Como se trata de um campo do conhecimento que contempla uma vasta gama de áreas e subáreas, o texto terá um caráter informativo/orientativo, principalmente de fornecer os requisitos, do ponto de vista técnico, necessários para se poder empregar um método analítico de maneira correta e confiável – empregando os parâmetros necessários para validação e quais as técnicas mais comumente utilizadas nas determinações químicas dos contaminantes, sejam em amostras ambientais ou em testes ecotoxicológicos.

Palavras-chave: Compostos Emergentes; Cromatografia; Ecotoxicologia; Química Ambiental; Validação Analítica

INTRODUÇÃO

Ao nos depararmos com um copo de água, limpa e cristalina, temos a impressão de que ela é a mais pura das substâncias. Mas, infelizmente, pode haver um perigo invisível mesmo em águas claras e límpidas, sejam de rios ou de abastecimento público, porque algumas substâncias podem estar presentes na água em quantidades insuficientes para serem percebidas em atributos sensoriais (cor, odor, sabor, etc.), mas suficientes para ocasionarem algum efeito danoso aos organismos ou ao homem. Assim, para entender mais profundamente a qualidade de um rio com relação à estas substâncias imperceptíveis a olho nu, é necessário olhar para dois aspectos: a exposição e a toxicidade.

Neste capítulo, abordaremos o que são essas substâncias invisíveis, qual a ordem de grandeza que elas ocorrem, como se faz para medir essa ordem de grandeza a fim de obter dados de ocorrência, para, enfim, realizar uma avaliação de risco empregando os testes ecotoxicológicos mensurando o perigo.

Substâncias invisíveis: os contaminantes emergentes

Contaminantes orgânicos podem ser definidos como sendo substâncias químicas de origem sintética ou natural que estão presentes no meio ambiente em diferentes níveis de concentrações desde mg L^{-1} a ng L^{-1} ou menores (Luo et al., 2014). Alguns milhares deles têm chamado a atenção da comunidade científica nas últimas décadas e classificados como contaminantes emergentes, pois apresentam potencial de causar efeitos crônicos em concentrações traços (da ordem de ng L^{-1}), e não estão inseridos nas regulamentações vigentes. Algumas classes bastante populares estão listadas a seguir cuja evidências mostram capacidade de causarem efeitos nos sistemas endócrino e neurológico ou carcinogenicidade:

- Fármacos (antibióticos, analgésicos, antidepressivos)
- Pesticidas (herbicidas, inseticidas, acaricidas)
- Fenóis (bisfenol, octilfenol, nonilfenol)

- Produtos de higiene e beleza (filtros solares, antimicrobianos como o triclosan)
- Retardantes de chama (polifenilas bromadas, éter dificílimos bromados)
- Hormônios naturais e sintéticos (estrona, estriol, estradiol e etinilestradiol)

A fonte majoritária destas substâncias para o ambiente são os efluentes domésticos e industriais, além das atividades agropecuárias. Como as estações de tratamento de esgoto (ETE) não foram projetadas para remover tais contaminantes, elas, juntamente com o aporte ilegal *in natura*, se tornam os principais meios de acesso destas substâncias ao meio ambiente (Montagner et al., 2017; Alves et al., 2017; Bolong et al., 2009).

Qual a ordem de grandeza que encontramos os contaminantes emergentes no ambiente?

A exposição de organismos aos contaminantes emergentes está relacionada com a quantidade da substância no compartimento ambiental. Em termos técnicos, quando consideramos a quantidade de uma substância presente em uma determinada massa de sedimento ou volume de água, ela é avaliada em termos de *concentração* dessa substância na amostra, ou seja, a *razão entre quantidade da substância e a massa ou o volume da amostra*. Em rios, a concentração dessas substâncias é muito pequena e os próximos parágrafos trarão uma reflexão da ordem de grandeza desse número e quão trabalhoso é na prática a obtenção de um resultado confiável.

Concentrações podem ser expressas, por exemplo, como gramas por litro (g L^{-1}) ou gramas por quilograma (g kg^{-1}). Quando as concentrações são consideradas altas, elas podem ser expressas em termos de porcentagens (%). Quando expressas em porcentagem, é preciso observar se a relação é mássica (massa/massa, % m/m), volumétrica (volume/volume, % v/v) ou massa por volume (% m/v). Essa informação sobre a relação mássica ou volumétrica é importante porque a densidade do meio influencia. Por exemplo, a densidade da água oceânica é diferente da densidade da água de uma lagoa ou de um rio, assim, a comparação de resultados deve ser feita com cautela. Para enfatizar a importância das *unidades* dos parâmetros medidos, apresentaremos um

exemplo usando a substância açúcar. Ela não é considerada um contaminante, mas será utilizada por ser uma substância do dia a dia. Imaginemos uma colher de chá de açúcar (consideremos 10 g de açúcar nessa colher) adicionada a uma jarra contendo 1 litro de água. A porcentagem resultante de açúcar na água é de 1% m/v. Para a finalidade do exemplo, consideremos a densidade da água a 1,00 g cm^3 (1000 kg m^3), assim, a porcentagem mássica resultante também é 1,00% m/m. Mas se a mesma quantidade de açúcar (1 colher de chá, 10 g) for adicionada à 1 litro de óleo de soja, a concentração 1,00% m/v se mantém, porém, a porcentagem mássica é 1,12% m/m, considerando a densidade do óleo a 0,89 g cm^3. Assim, a padronização das *unidades* na expressão de uma concentração é essencial.

Se a mesma quantidade de açúcar (10 g) fosse adicionada agora a uma piscina infantil contendo 1.000 L (mil litros) de água, a concentração resultante do açúcar na água seria 0,001% m/v (~0,001 % m/m). Para estas concentrações menores, torna-se mais prático expressá-las em termos de *partes* ou utilizando os prefixos mili (m, 10^{-3}), micro (µ, 10^{-6}) ou nano (n, 10^{-9}). Assim, essa mesma concentração pode ser expressa como 10 partes (a unidade de "parte" neste exemplo é o grama, considerando os 10 g de açúcar) em 1 milhão de partes de água (1.000 L ~ 1.000 kg = 1.000.000 g = $1x10^6$ g). Assim, a concentração de 0,001% m/m pode ser expressa simplesmente como 10 ppm, ou seja, 10 partes por milhão (ppm). Observa-se que é importante manter as unidades das "partes" constantes, por isso a conversão de litros em gramas. Em soluções em que a densidade é 1 g/cm^3, a unidade *ppm* é equivalente a miligrama por litro (mg L^{-1}).

Apesar de parecer pouco (uma colher de açúcar em 1.000 L de água), essa concentração ppm ou mg L^{-1} é considerada relativamente alta para fins de ocorrência ambiental de alguns contaminantes em águas. Na área ambiental, é comum relacionar que as substâncias ocorrem em nível traço, ou seja, ainda menores que ppm. Alguns contaminantes ocorrem em níveis de partes por bilhão (ppb). Para fornecer ao leitor uma noção da concentração na ordem de ppb, seria como dissolver a quantidade da colher de chá de açúcar em uma piscina olímpica completamente cheia de água, de dimensões (50 x 25 x 2) m. Nos casos de soluções infinitamente diluídas com densidade 1 g/cm^3, podemos aproximar ppb como microgramas por litro (µg L^{-1}). Outros contaminantes

ocorrem em concentrações ainda menores: em partes por trilhão (ppt), em geral também expresso como nanogramas por litro (ng L^{-1}). Neste caso, seriam os mesmos 10 g de açúcar em mil piscinas olímpicas.

São concentrações tão baixas que é difícil de dimensionar. Naturalmente surgem muitas dúvidas: Como é possível medir? Como confiar nos resultados? E a mais intrigante pergunta: uma concentração tão baixa assim “faz mal” aos organismos aquáticos ou ao homem?

As respostas para estas perguntas não são triviais e são necessários anos de estudos analíticos e ecotoxicológicos para respondê-las. Suponhamos que um rio esteja contaminado com um fármaco em nível de 20 ppb ou 20 µg L^{-1} (é uma concentração considerada pouco provável de acontecer na prática, mas poderia acontecer). Suponhamos ainda que esse rio seja um manancial e que o tratamento na Estação de Tratamento de Água (ETA) não seja eficiente para remover este fármaco. Ao ser distribuída às casas, essa água pode ser ingerida por um cidadão. Ao ingerir 1 litro de água, a pessoa terá ingerido uma massa de 20 microgramas do fármaco. Se pensarmos que existem medicamentos que são formulados com essa quantidade de ingrediente ativo, ou seja, microgramas da substância em um único comprimido, faz-se a reflexão de que essa pequena concentração (ppb) é suficiente para provocar um efeito em um humano. Por analogia, seria como ingerir o equivalente a um comprimido de fármaco para cada litro de água ingerido. Estendendo o raciocínio, essa concentração no rio também poderia causar um efeito adverso a organismos aquáticos e por isso deveria ser investigado com mais detalhes.

A seguir abordaremos os conceitos para responder às perguntas de como medir, como confiar na medida, para, por fim, entender se faz mal, que seria o aspecto ecotoxicológico.

Como é feita a investigação dos contaminantes presentes na água?

A ocorrência de contaminantes emergentes em corpos aquáticos é preocupante mesmo em baixas concentrações e tem sido extensivamente estudada nos últimos anos. As substâncias possuem comportamentos diferentes, o que faz com que algumas só causem efeitos adversos em nível ppm, enquanto que outras apresentem efeitos em nível ppt. A discussão sobre

esses efeitos e como eles são avaliados está descrita em detalhes nos outros capítulos deste livro.

Uma vez entendido que o perigo existe, como fazer para encontrar, isolar e medir essas concentrações tão baixas? Para isso, é necessária a aplicação do que se chama *método analítico*, o qual pode ter dois escopos: quantitativo e qualitativo. A aplicação de um método analítico para calcular uma concentração é o que se denomina *quantificação* ou *determinação*. Uma vez que se deseja saber o "quanto tem" de uma substância numa amostra, trata-se de uma *análise quantitativa*. Mas muitas vezes o interesse é saber "o que" tem numa amostra, sem necessariamente quantificar, ou seja, sem determinar quanto tem daquela substância. A identificação de uma substância é obtida por meio de uma *análise qualitativa*.

Independentemente de se tratar de uma análise quantitativa ou qualitativa, o método analítico apresenta três etapas principais: a amostragem, o processamento da amostra para torná-la adequada à medição que será realizada em um determinado equipamento e, por fim, a análise instrumental em si.

A amostragem deve ser representativa para se obter a resposta do cenário objeto do estudo (estudo pontual, sazonal, temporal, etc.). Por exemplo, para estudar a concentração instantânea de um contaminante num rio, pode-se realizar a amostragem em diferentes pontos do rio e avaliá-las separadamente. Esta amostragem é do tipo discreta. É também possível coletar em vários pontos do rio e unir todo o volume coletado em uma única amostra para obtenção de uma concentração média, assim como coletar várias vezes um mesmo local em função da vazão ou tempo. A amostra resultante é denominada de composta. A teoria de amostragem é muito importante, abrangente e considera aspectos estatísticos para representatividade, assim, uma discussão mais aprofundada não está no escopo deste capítulo. Para tanto, o leitor é convidado a consultar literatura específica sobre amostragem (Cetesb, 2011; Parron et al., 2011).

No entanto, ainda com relação à amostragem e sabendo que o interesse neste capítulo será a análise de traços de compostos orgânicos em matrizes aquáticas, é importante destacar que o volume de amostra a ser coletada em cada ponto deve ser suficiente para conter uma quantidade instrumentalmente

mensurável da substância de interesse ao final do preparo de amostra, considerando todas as etapas e as possíveis perdas envolvidas em cada processo. Já foi apresentada a ordem de grandeza em que estes contaminantes ocorrem, em mg L^{-1}, µg L^{-1} ou ng L^{-1}, assim, a escolha do volume amostrado deve considerar o processamento da amostra e o equipamento disponível para a análise quali ou quantitativa.

Foi visto que 1 L de água coletada de um corpo aquático pode conter microgramas ou nanogramas do contaminante que se deseja estudar e, por se tratar de uma amostra ambiental, vários outros constituintes também estarão presentes nesse volume em concentrações maiores: material particulado em suspensão, microorganismos, metais, sais, nutrientes e outros contaminantes orgânicos que não serão de interesse para a análise requerida. Estes constituintes são o que compõem a *matriz* da amostra e ela pode interferir na análise química dos contaminantes de interesse. Assim, após a amostragem, tem-se a etapa de preparo de amostras, que tanto visa isolar os compostos de interesse, quanto diminuir a interferência da matriz e, ao final, obter uma quantidade mensurável do analito (composto ou substância) que possa ser analisada pelo equipamento escolhido com o mínimo de interferentes possíveis.

Existem diversas técnicas de preparo de amostras e a escolha delas depende da matriz, da natureza do analito (a qual está relacionada com as propriedades físico-químicas dos mesmos), do nível de concentração em que se encontra na amostra, bem como a maneira em que os analitos de interesse devem estar disponibilizados para a análise instrumental, etc. Assim, todas as etapas do método analítico devem ser pensadas em conjunto para garantir a confiabilidade dos resultados e a representatividade diante do cenário que está sendo estudado.

A última etapa do método analítico, a análise instrumental, utiliza poucos microlitros de amostra, que precisam representar a amostra ou a população (ambiente) de onde a amostra foi coletada. Desta forma temos o preparo de amostras como uma ponte entre a amostragem e a detecção. De um lado, a amostragem deve ser representativa, mas em geral coleta-se cerca de mL ou poucos litros de amostra. Por outro lado, um volume muito pequeno é utilizado no final. Assim, é comum relacionar o preparo de amostras como a etapa de tornar a amostra mais concentrada em termos do analito, ou seja, existe uma

pré-concentração da amostra para a análise instrumental. Esta ponte do preparo de amostra é uma etapa crucial, que se não realizada de maneira adequada, pode comprometer todos os resultados.

Existem diversas técnicas analíticas, clássicas ou modernas, para a etapa de pré-concentração de compostos orgânicos: extração líquido líquido (LLE, do inglês *liquid liquid extraction*), extração por *headspace,* extração em fase sólida (SPE, *do inglês solid phase extraction*), QuECHeRS (do inglês *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*), técnicas miniaturizadas (*e.g.* microextração em fase sólida, microextração sortiva em barra de agitação, microextração em sorvente empacotado), extração por fluído supercrítico, dentre outros. Por muitos anos a extração líquido-líquido, que emprega o princípio da partição entre uma fase orgânica e a água, foi a mais empregada para análise de compostos orgânicos, mas atualmente, as mais comuns são a SPE e a SPME, que se mostraram mais versáteis, empregando menos solventes orgânicos e, devido à grande variedade de fases extratoras comercializadas, trouxe ao preparo de amostras maior seletividade, o que facilitou a remoção de inúmeros interferentes que não eram facilmente separados por LLE, por exemplo. Detalhes sobre essas técnicas podem ser obtidos em literatura específica sobre o assunto (Borges et al., 2015; Moldoveanu and David, 2015; Simpson, 2000; Skoog et al., 2015, 2009).

Em seguida ao preparo de amostra, seguem-se as análises instrumentais, qualitativas ou quantitativas. Nas quantitativas, as concentrações dos analitos são determinadas por meio de curvas analíticas (regressão entre resposta instrumental em função da concentração de uma solução padrão, ou seja, uma solução preparada com concentração conhecida – a regressão será detalhada na próxima seção), de acordo com a Fig. 1. As soluções padrão podem ser preparadas em solvente ou na própria matriz (*matrix-matched standard*). O método de quantificação pode ser por padronização externa, padronização interna (em geral com uso de padrão isotopicamente marcado), adição de padrão, além do uso da curva na matriz. Para uma leitura sobre estratégias de quantificação, é sugerida ao leitor literatura específica (Čelić et al., 2017; Robards et al., 2004).

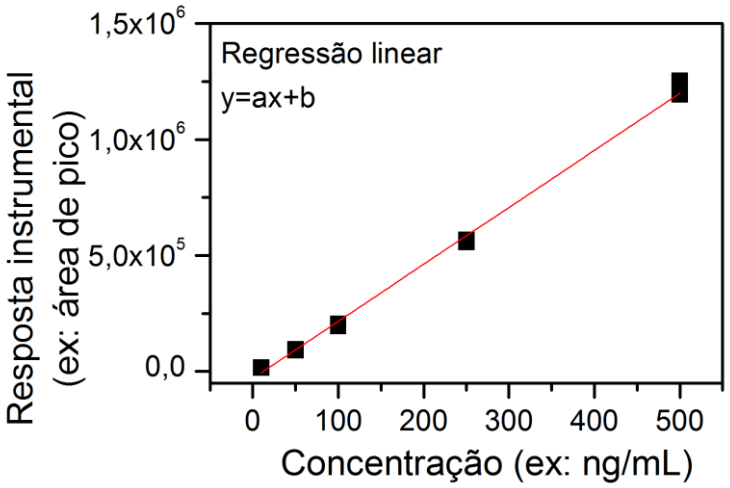


Fig.1. Exemplo de curva analítica. Sua obtenção se inicia pelo preparo de soluções padrão (de concentrações conhecidas e crescentes do composto de interesse) que são analisadas pelo equipamento na mesma condição da amostra e as respostas instrumentais são registradas. A curva analítica é a equação obtida pela regressão dos pontos de um gráfico que representa a resposta instrumental para cada uma das soluções-padrão em função da concentração do composto. No caso da cromatografia, utiliza-se como resposta a área do pico referente ao composto de interesse.

As técnicas instrumentais analíticas mais utilizadas para a determinação de compostos orgânicos em nível traço são as cromatográficas acopladas à espectrometria de massas (MS). Citam-se a cromatografia líquida (LC) e gasosa (GC), acopladas à MS sequencial ou não.

Cromatografia

A cromatografia é uma técnica analítica que está entre as mais usadas mundialmente, com sua aplicação abrangendo diversas áreas (farmacêutica, alimentícia, médica, agrícola, etc.). Seu princípio consiste em fazer a amostra de interesse passar através de uma fase estacionária imiscível (coluna cromatográfica), arrastada por uma fase móvel (que pode ser líquida ou gasosa), separar os componentes desta amostra devido as interações com a fase estacionária, e então detecta-los e quantifica-los através de alguma propriedade intrínseca à estes componentes, tais como absorção de luz ultravioleta, índice de refração, propriedades eletrônicas, espectro de massas, etc.

Atualmente existe uma vasta gama de colunas cromatográficas com características especificas para a análise de um determinado grupo de

compostos. O advento dos sistemas de alta e ultra pressão (próprios da cromatografia líquida) e a automação dos sistemas de injeção de amostra no sistema tornaram as análises mais rápidas, viabilizando o aumento do número de amostras.

Aliado a tudo isso e mais especificamente na área ambiental, a integração da cromatografia à espectrometria de massas, conferiu à parte analítica um alto grau de especificidade, característica essencial quando se lida com matrizes complexas, como águas superficiais e subterrâneas.

Cromatografia Liquida de Alta Pressão (ou Performance) - HPLC

É o mais difundido e, devido à evolução tecnológica, o mais sofisticado sistema cromatográfico disponível. Suas principais vantagens são a versatilidade e a possibilidade de muitas alternativas de fases móveis e estacionárias, as quais combinadas oferece uma variedade de configurações para a separação dos compostos.

A instrumentação básica de um cromatógrafo líquido (comercialmente conhecido por sua sigla em inglês, HPLC, de *High Pressure Liquid Cromatography*, alguns definem como *High Performance Liquid Chromatography*) está sumarizada na figura 2, que representa um esquema geral desse sistema cromatográfico. O acoplamento com a espectrometria de massas, trouxe a nomenclatura mais simples de cromatografia líquida (do inglês, LC, *Liquid Chromatography*). O emprego de pressões maiores que as usualmente empregadas, conferiu ainda a alguns sistemas o nome de HRLC, do inglês, *High Resolution Liquid Chromatography*. Porém todos com o mesmo princípio básico descrito na Fig. 2.

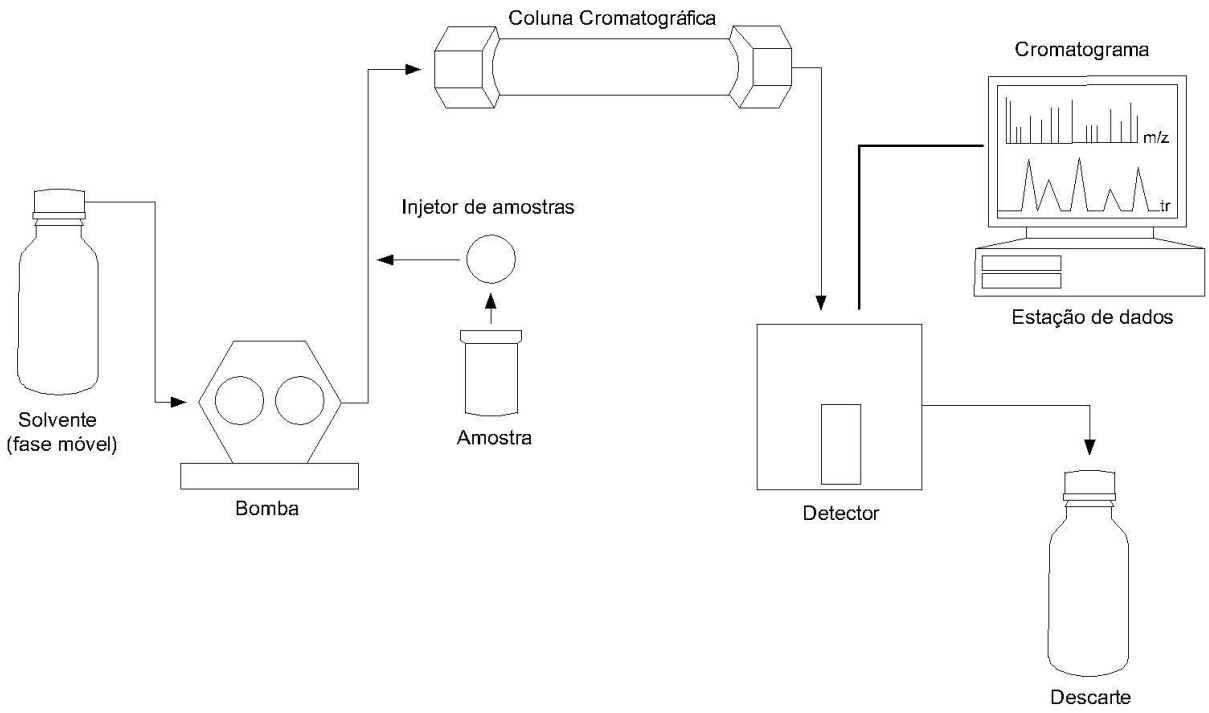


Fig. 2. Representação esquemática de um sistema de HPLC.

O sistema consiste em uma bomba capaz de gerar altas pressões (podem chegar a 10000 psi) que impulsiona a fase móvel pelo sistema. A amostra, que estará dissolvida/diluída em um solvente apropriado (muitas vezes a própria fase móvel) é introduzida neste percurso através do injetor e consequentemente na coluna cromatográfica (fase estacionária) onde os seus componentes serão separados e depois direcionados para um detector, o qual produzirá um sinal que será captado por um *software*.

Importante mencionar que na maioria dos tipos de cromatografia liquida (fase reversa, fase normal, troca iônica) a separação ocorrerá devido a interações dos componentes da amostra (também chamados analitos) tanto com a coluna quanto com o solvente. Dependendo por quem o analito tiver uma maior afinidade, ele terá um tempo de retenção maior ou menor. Como o solvente da fase móvel tem essa propriedade de “retirar” ou eluir um analito da coluna, ele também é chamado de eluente.

Cromatografia Gasosa

Como o próprio nome já sugere, este tipo de cromatografia tem um gás inerte (os mais comuns são Hélio e Nitrogênio) como fase móvel (também chamada de gás de arraste), mas ao contrário da maioria dos casos da cromatografia líquida, este gás só tem função de transportar as moléculas dos analitos através do sistema cromatográfico, sem nenhuma participação na separação. A Fig. 3 mostra uma representação esquemática simplificada da cromatografia gasosa.

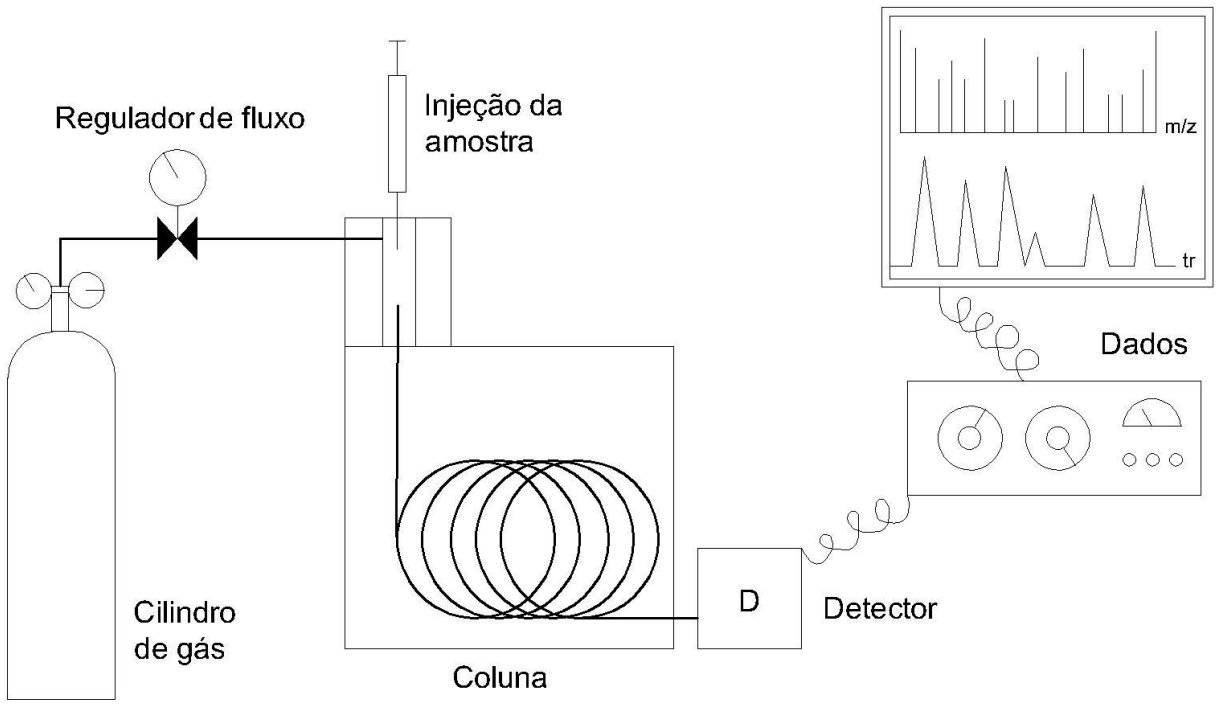


Fig. 3. Representação esquemática de um sistema de cromatografia gasosa

Existem muitas similaridades operacionais entre a cromatografia gasosa e líquida: amostra é injetada no sistema, arrastada pela fase móvel, tem seus componentes separados na coluna cromatográfica e monitorados por um detector apropriado.

Porém, cada etapa apresenta diferenças conceituais. A amostra é injetada no estado gasoso ou líquido (sendo vaporizada posteriormente), o que já aponta uma exigência da técnica – os analitos de interesse da amostra devem ser voláteis ou passíveis de serem transformados, através de reação química, em compostos com tais características. Os analitos são separados não só devido as interações com a coluna cromatográfica, mas também devido a sua volatilidade e pressão de vapor, através da aplicação de um gradiente de temperatura durante a corrida cromatográfica – esta também é a razão da coluna estar fixada dentro de um forno no cromatógrafo a gás (Lanças, 2009, 1993).

Cromatografia acoplada à espectrometria de massas

Todos os tipos de detectores utilizados na cromatografia, seja ela líquida ou gasosa, devem apresentar uma boa sensibilidade, o que lhe permite detectar e quantificar concentrações baixas do analito de interesse, e a máxima seletividade possível, o que evitará que analitos interferentes sejam analisados no lugar do analito de interesse. Como mencionado anteriormente, muitos contaminantes ambientais estão presentes nas matrizes aquáticas, que por si só são consideradas matrizes complexas e dinâmicas (podem conter um número grande de interferentes), em concentrações de nível traço, ou seja, na faixa de ppb (µg L^{-1}) e ppt (ng L^{-1}), o que torna mandatório a utilização de um detector extremamente sensível e seletivo para que os resultados tenham confiabilidade. Atualmente, o detector que supre tais necessidades da química ambiental é o espectrômetro de massas.

A espectrometria de massas é uma técnica analítica muito utilizada para a caracterização/identificação de compostos orgânicos, cujo princípio está fundamentado em medir a propriedade denominada relação massa e carga (m/z) de uma substância, a qual se fragmenta em outros íons moleculares característicos oriundos do composto precursor de interesse. Estes fragmentos iônicos também são separados em função de *m/z*. Como cada composto apresenta uma fragmentação própria, caracterizada pelos fragmentos formados e a abundância dos mesmos, isto acaba funcionado como uma impressão digital do composto analisado. Com a união da cromatografia e a

espectrometria de massas, foi possibilitada a confirmação da identidade dos compostos analisados, bem como detectá-los e quantificá-los em concentrações de nível traço (Moldoveanu and David, 2017).

Para análise de traço de compostos orgânicos, o analista pode optar pela análise *target* ou *non-target*. Em geral se utiliza uma estratégia chamada de *análise target* (com tradução livre para análise alvo), quando de antemão o analista sabe o composto que ele quer procurar na matriz e ele utiliza um padrão de referência para confirmação. Assim, escolhe-se uma condição instrumental em que o equipamento é configurado a procurar um composto específico (de acordo com seu padrão de referência) e a análise responde a pergunta *"tem esse composto na amostra?"*. Se a resposta desejada for apenas "sim" ou "não", ela é uma análise qualitativa, apesar de ser *target*. Entretanto, na maioria das vezes, o interesse do analista numa *análise target* é saber a quantidade ou concentração dessa substância. Então, é necessário fazer uma *curva analítica* utilizando este padrão de referência para que seja possível quantificar o composto. Entretanto, as matrizes ambientais podem conter diversas substâncias, bem como seus produtos de transformação no ambiente. Neste caso, quando se deseja responder à pergunta "quais compostos podem ter na amostra", de maneira qualitativa, a análise é referida como "*non-target*". Isso significa que o analista, de antemão, não conhece a amostra e busca saber os possíveis compostos daquela amostra. Assim, o instrumento é configurado para fazer uma varredura (*scan* ou *screening*) e a resposta é comparada a bibliotecas do próprio equipamento. Para estas análises, é necessário o uso de espectrometria de massas de alta resolução. Em casos em que a comparação com a biblioteca sugere a alta probabilidade da presença de um composto, uma outra análise chamada de *"suspect screening"* pode ser realizada para investigar a ocorrência do composto suspeito, ainda sem o padrão de referência, por comparação de biblioteca. Uma vez que o padrão de referência é adquirido para se *confirmar* a presença do composto, a análise passa a ser *target* e pode ser realizado por espectrometria de massas tanto de alta quanto de baixa resolução (Gago-Ferrero et al., 2016; Sander et al., 2017).

Para a confiabilidade dos resultados obtidos, principalmente de análise quantitativa, uma série de parâmetros normatizados devem ser estudados, como descrito a seguir.

Como confiar nos resultados? A validação

O objetivo de qualquer análise química é obter dados consistentes, confiáveis e precisos, para que possam ser interpretados de maneira correta. Contudo, todo resultado de uma análise é influenciado por diversos erros e incertezas inerentes ao processo que produzem uma dispersão de resultados, ou seja, provocam uma variação nos valores experimentais obtidos. Por conta disso, é impossível realizar uma análise química totalmente livre de erros ou incertezas. Isto significa que nunca será possível garantir condições perfeitamente idênticas para cada análise. Assim, se o mesmo método for repetido inúmeras vezes para uma mesma amostra, diferentes resultados serão obtidos no final, isto se refere aos chamados erros aleatórios das análises químicas.

Uma vez que os erros e incertezas nunca poderão ser completamente eliminados, os dados obtidos podem fornecer apenas uma estimativa do valor verdadeiro. A aceitação dos resultados dependerá de tratamentos estatísticos que confirmarão (ou não) sua confiabilidade. Embora nem sempre seja fácil estimar a confiabilidade de dados experimentais, é sempre importante fazê-lo, pois dados com qualidade desconhecida tornam-se improdutivos.

Neste sentido, a validação torna-se uma ferramenta necessária na química analítica para demonstrar o desempenho do método e a confiabilidade dos resultados obtidos. Portanto, antes que um método seja implementado, ele deve ser validado para demonstrar que é adequado para a finalidade a qual se destina, e que os resultados compõem uma sequência aleatória, ou, que o método está em condições de controle estatístico.

Segundo a definição da *International Organization for Standardization* (ISO), validação é a "confirmação, através de evidência objetiva, de que os requisitos para o uso específico pretendido ou para uma aplicação foram atendidos". A validação é tida como o processo de garantir que um procedimento analítico seja confiável e possa atender às expectativas de uma aplicação específica, de modo a garantir que todos os resultados experimentais obtidos estejam de acordo com o valor verdadeiro (e desconhecido) do analito na amostra, além de estabelecer as limitações de desempenho do método e de identificar fatores que possam influenciá-las.

Validação de um método

Os resultados da validação do método podem serão utilizados para avaliar a qualidade, confiabilidade e a consistência dos resultados analíticos, portanto, é parte integrante de boas práticas analíticas. Atualmente, existem várias organizações nacionais e internacionais que fornecem diretrizes sobre validação. Como exemplo podemos citar: Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO), Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), *International Organization for Standardization* (ISO), A*ssociation of Official Agricultural Chemists* (AOAC), *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), *International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use* (ICH), *Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry* (CITAC), entre muitos outros. Apesar da vasta literatura disponível sobre validação, há ainda muitas divergências entre os guias. Embora exista um consenso geral entre as diretrizes de validação, a diversidade prevalece em termos de nomenclatura, metodologia empregada e critérios de aceitação. No Brasil, a Resolução 169 da Anvisa (ANVISA, 2017) e o guia DOQ-CGCRE-008 do Inmetro (Inmetro, 2016), são documentos que podem servir de guia na execução da validação de um método.

A validação de método é um processo longo e muitas vezes complexo. Ela inicia quando um método é implementado e termina quando ele é descontinuado. A validação implica não apenas em definir e avaliar os parâmetros mais importantes de desempenho do método, mas também deve ser um protocolo detalhado sobre como operar e transferir métodos analíticos e procedimentos envolvidos.

O primeiro passo em um procedimento de validação deve ser a identificação do problema analítico e dos requisitos necessários para solucioná-lo. Em seguida deve-se definir o motivo da validação, os parâmetros (figuras de mérito) a serem avaliados e seus experimentos associados e os requisitos que precisam ser atingidos. Assim, a validade de um método deve ser comprovada em sua documentação, que deve descrever como o método foi realizado, quais parâmetros foram investigados durante o processo de validação e quais foram os resultados do estudo de validação. O método será considerado totalmente

validado quando todos os requisitos forem atendidos e todo o processo estiver documentado.

Após a definição dos parâmetros de desempenho, sua metodologia associada e a realização dos experimentos necessários, uma decisão deve ser tomada sobre a qualidade dos resultados. Como, no entanto, o valor "*verdadeiro*" ou "*correto*" do resultado nunca poderá ser determinado exatamente, devido aos erros aleatórios, a questão principal será: a partir de que ponto os resultados podem ser considerados válidos? Ou, qual é a maior incerteza que se pode tolerar neste resultado?

Quando os métodos são retirados de leis ou diretrizes, os requisitos devem ser obrigatoriamente seguidos de acordo com o estipulado e a decisão de validação deve basear-se neles. Quando a decisão sobre a adequação da validação é baseada em guias, cada parâmetro poderá ter uma decisão separada. Por fim, se não houver requisitos externos, o analista poderá estabelecer seus próprios requisitos com base em seu conhecimento e experiência.

Figuras de mérito

A escolha dos parâmetros a serem avaliados pode variar de acordo com o problema analítico; cada técnica analítica empregada possui características próprias e, portanto, indicam quais parâmetros de validação precisam ser investigados. No entanto, as principais figuras de mérito para a validação de um método analítico são apresentadas a seguir.

Robustez

A robustez é uma medida da capacidade do método analítico em permanecer inalterado sob pequenas variações internas. Ela avalia a constância dos resultados quando variáveis inerentes ao método (parâmetros operacionais) variam deliberadamente, fornecendo uma indicação da confiabilidade do método durante seu uso.

O teste de robustez determina a influência que cada parâmetro operacional tem sobre os resultados da análise e, se a influência estiver dentro de uma tolerância especificada, diz-se que o parâmetro está dentro da faixa de

robustez do método. Desse modo, o estudo da robustez também auxilia a avaliar a necessidade de revalidação do método quando um ou mais parâmetros precisam ser alterados.

Para realizar o estudo da robustez há duas abordagens possíveis; o procedimento de um fator por vez (OFAT, *one factor at a time*) e o procedimento de planejamento experimental.

O procedimento OFAT avalia o efeito na resposta com a variação de um único fator, enquanto os outros fatores são mantidos fixos. Esta abordagem univariada, embora frequentemente adotada, não é a mais recomendada para o estudo da robustez, pois além de exigir um número maior de experimentos, não leva em consideração a possibilidade de interação entre fatores. Portanto, a maneira mais conveniente de determinar a robustez de um método é usando procedimentos de planejamento experimental que variam todos os fatores estudados simultaneamente. Não obstante, avaliação da robustez é geralmente complexa e laboriosa dado que o número de parâmetros a serem estudados costuma ser grande, portanto, é interessante considerar o estudo da robustez durante a fase de desenvolvimento do método analítico.

Seletividade/Especificidade

Obter um sinal livre da influência de outras espécies contidas em uma amostra e, assim, inequivocamente atribuí-lo ao analito de interesse, sempre foi um grande desafio na química analítica. As amostras quase sempre contêm compostos (que não são de interesse para a análise), porém com propriedades semelhantes às do analito; esses compostos são chamados de interferentes. Portanto, a identidade de um sinal presumivelmente pertencente ao analito deve ser, antes de tudo, confirmada. A busca por seletividade ou especificidade é de grande importância principalmente em amostras em que o analito encontra-se em baixas concentrações, pois interferentes em potencial podem estar presentes em concentrações mais altas que o analito de interesse.

Um interferente pode tanto agir como o analito e produzir um sinal indistinguível do sinal do analito, como suprimir ou aprimorar o sinal do analito de interesse. Nesse sentido, a seletividade ou a especificidade do método devem fornecer um discernimento sobre sua confiabilidade.

Embora possuam significados diferentes, é muito comum ver ambos os termos serem utilizados sem distinção. Seletividade refere-se à extensão em que um método pode determinar vários analitos em uma mistura complexa sem a interferência de outros componentes. A especificidade, por sua vez avalia a capacidade do método em produzir um sinal que dependa quase exclusivamente de um analito em questão.

Essa definição é frequentemente usada de maneira equivocada como equivalente à especificidade. Contudo, especificidade deve ser considerada a seletividade perfeita, ou a ausência absoluta de interferentes; significa que nenhuma interferência deve ocorrer. Por definição, a especificidade é a capacidade de avaliar inequivocamente o analito na presença de componentes que possivelmente encontram-se na amostra.

A seletividade só pode ser descrita para um sistema matriz-analito em particular, pois o mesmo método pode ter diferentes seletividades para o mesmo analito em matrizes distintas.

A avaliação de seletividade pode tornar-se um processo longo e várias estratégias podem ser adotadas, as quais dependerão das técnicas envolvidas e do tipo de sinal fornecido.

Uma das estratégias mais utilizadas para a avaliação da seletividade é o estudo experimental sistemático da interação do analito com seus possíveis interferentes. A seletividade é avaliada através da comparação de análises de amostras branco (sem o analito) contendo os interferentes, em relação a análises de amostras contendo tanto o analito quanto os interferentes. Assim, deve-se certificar a ausência de sinal de interferentes onde espera-se o sinal do analito nas amostras branco demonstrando que o analito não será falsamente identificado e que sua quantificação não será prejudicada.

Por fim, a validação deve demonstrar que é possível confirmar a identidade do analito corretamente, porém, a confirmação de identidade nas amostras reais deve ser feita durante o uso contínuo do método. Isso pode ser realizado através da análise constante de uma amostra de controle adequada contendo concentrações conhecidas do analito e interferentes.

Estabilidade

Outro desafio encontrado no início do desenvolvimento de método é garantir a estabilidade do analito. Os compostos químicos podem se decompor antes ou durante as análises, comprometendo seu resultado. Assim, a estabilidade passa a ser um parâmetro de validação importante, mas que ainda não é suficientemente avaliado, visto que não é universalmente incluído nas diretrizes dos guias de validação. Este parâmetro pode ser definido como a estabilidade química de um analito em uma determinada matriz, sob condições específicas para determinados intervalos de tempo. Perguntas como: "*Quanto tempo é possível armazenar uma amostra até a análise química?*", ou "*É preciso mantê-la refrigerada?*" podem ser respondidas por testes de estabilidade.

A estabilidade do analito durante todo o procedimento analítico é importante para uma quantificação confiável e, a menos que dados sobre a estabilidade estejam extensivamente discutidos e disponíveis na literatura, a validação completa de um método deveria incluir experimentos de estabilidade para várias etapas do método. A instabilidade do analito é essencialmente um erro sistemático, porém pode ser fortemente dependente de detalhes experimentais como o tipo de matriz, pH, temperatura, luz, etc. Desse modo, é importante realizar testes de estabilidade para o analito em amostras reais e em soluções padrão, levando em consideração os parâmetros de maior importância. O teste de estabilidade é importante não apenas para estimar o intervalo de tempo permitido entre a coleta e a análise da amostra, como verificar a melhor maneira de conservação da amostra e do padrão.

Acurácia, precisão e exatidão

Embora todas as etapas da validação analítica sejam importantes, a precisão e a exatidão podem ser consideradas a essência de um método analítico. Estes dois parâmetros além de guiar a realização dos outros testes da validação, representam a confiabilidade do método.

A precisão avalia a proximidade de resultados de preparações independentes provenientes da mesma amostra e sua realização não compreende apenas uma etapa. Os testes que são feitos são:

Repetibilidade: avalia a capacidade do método de emitir resultados concordantes quando preparações independentes da mesma amostra são analisadas no mesmo equipamento, pelo mesmo analista, no mesmo local e em um mesmo momento.

Precisão intermediaria: avalia a capacidade do método de emitir resultados concordantes quando preparações independentes da mesma amostra são analisadas nas mesmas condições da repetibilidade, porém por analistas diferentes.

Reprodutibilidade: avalia a capacidade do método de emitir resultados concordantes quando preparações independentes da mesma amostra são analisadas em laboratórios diferentes, em equipamentos diferentes (aqui pode-se variar o fabricante e o modelo) por analistas diferentes em um período de tempo que não necessita ser pequeno. É um teste realizado em estudos interlaboratoriais quando se está padronizando metodologias).

Precisão instrumental (quando aplicável): avalia a capacidade do instrumento utilizado em dar respostas iguais para uma mesma preparação da amostra.

Já a exatidão avalia a proximidade de um resultado analítico experimental fornecido pelo método com o valor esperado em uma amostra de concentração conhecida. O teste de exatidão é realizado através da fortificação de amostras - adição do(s) analito(s) de interesse em pelo menos 3 níveis (baixo, médio, alto) de concentrações conhecidas diretamente na matriz que será investigada.

Uma importante observação é que a fortificação deve ser feita idealmente em uma matriz livre do(s) analito(s) que estão sendo estudados, algo que muitas vezes não é possível quando se trata de amostras ambientais, onde o objetivo será estudar possíveis contaminantes e por isso já presentes na matriz. Para contornar esta limitação, pode-se adotar a utilização de uma amostra branco - uma amostra que não será fortificada e o valor da concentração dos analitos presentes será descontada das amostras fortificadas. (Esta *amostra branco* fará parte do mesmo grupo das amostras que serão fortificadas, ou seja, coletadas na mesma hora e local). Outras opções são: a utilização de *surrogate*, que seria um composto com estrutura química similar ao analito de interesse e que teria comportamento semelhante na execução de

um método analítico (é requisito que o *surrogate* escolhido não esteja presente na matriz ambiental), ou o emprego de padrão isotopicamente marcado, que é o próprio analito mas com pelo menos um hidrogênio substituído por um isótopo deutério (^{2}H) ou um carbono 12 (^{12}C substituído por um isótopo carbono 13 (^{13}C).

Limites de detecção e quantificação (LD e LQ)

Entender sobre os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método analítico ainda é um grande desafio entre os "*não químicos*" e, por ser muito importante para se planejar um ensaio toxicológico ou a análise de uma amostra ambiental, deve ser entendido com clareza de forma a evitar falsos positivos ou interpretações erradas dos resultados finais de uma análise.

Para iniciarmos, é importante lembrar que há diferenças importantes entre os limites de detecção e quantificação instrumentais (aqui denominados LDI e LQI, respectivamente) e os limites de detecção e quantificação do método analítico (denominados então como LD e LQ, respectivamente). O LDI e LQI consideram apenas as incertezas associadas às medidas instrumentais, normalmente obtidas pela curva analítica ou curva de calibração e não consideram a natureza ou o preparo de amostras. O LD e LQ, por sua vez, são parâmetros que consideram as incertezas envolvidas em todas as etapas do método analítico, desde o preparo de amostras até a análise instrumental. Há diferentes maneiras de se calcular LDI e LQI e estão apresentadas as seguir. O LD e LQ do método, por sua vez, considera etapas do preparo de amostras como concentração ou diluição dos analitos, volume de amostra empregado em cada análise, além dos efeitos causados pela complexidade das matrizes. Sendo assim, podemos ter um mesmo método instrumental com LDI e LQI definidos pelas incertezas associadas às curvas analíticas obtidas pelo uso de padrões de referências, sendo aplicado à amostras que passaram por diferentes preparos desde a amostragem até a análise instrumental, nesses casos, os LDI/LQI serão os mesmos, mas os LD/LQ do método como um todo podem variar significativamente e devem ser reportados separadamente. Por exemplo, se uma amostra de efluente bruto foi preparada por SPE empregando 100 mL de amostra e obtendo 1 mL de extrato final (o qual será destinado a

análise instrumental) e, uma outra amostra, agora de água de abastecimento público, para a qual a SPE empregou 1 L de amostra da qual os analitos foram concentrados em 1 mL de extrato final. Teremos uma variação no fator de concentração de 10 vezes entre a análise da amostra de efluente e da amostra de água de abastecimento público. Se o mesmo método instrumental está sendo usado para quantificar os analitos de interesse no extrato final, teremos o mesmo LDI/LQI para ambas determinações, porém o LD e LQ do método analítico considerará o LDI/LQI e os fatores relacionados ao preparo de amostras e, neste exemplo será 10 vezes menor para a análise de água de abastecimento público, uma vez que o fator de concentração associado ao volume de amostra extraído foi 10 vezes maior (100 mL de amostra → 1 mL de extrato, fator de concentração para a amostra de efluente foi igual a 100 vezes, enquanto que para a amostra de abastecimento público obteve-se um fator de concentração de 100 vezes a partir de 1 L de amostra → 1 mL de extrato).

O limite de detecção instrumental (LDI) é a menor quantidade detectável do analito de forma confiável e distinta de zero ou de ruídos do sistema, porém estatisticamente, ainda não é passível de quantificação. Os LDI são muito úteis em análises qualitativas. Já o limite de quantificação instrumental (LQI) é a menor quantidade de analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis. LDI é o ponto em que um valor medido é maior que a incerteza associada a ele, enquanto LQI é um parâmetro de ensaios quantitativos para baixas concentrações e utilizado para a quantificação do analito. A quantificação abaixo do LQ do método é, portanto, evidentemente inaceitável. Abaixo do LQ, um método poderá produzir apenas dados semiquantitativos ou qualitativos.

Para a determinação do LDI e do LQI, diferentes abordagens podem ser utilizadas. A técnica mais simples para determinação do LDI seria a inspeção visual; o limite de detecção é determinado pela análise de amostras com concentrações conhecidas, estabelecendo o nível mínimo no qual o analito pode ser detectado com segurança. Já a técnica mais simples para a determinação do LQ seria definir valores de precisão e exatidão aceitáveis e encontrar a menor concentração do analito que se adequa a estes parâmetros.

Uma abordagem também muito comum é a determinação com base na relação sinal/ruído (S/N), calculado como a razão entre a altura do pico do

analito (sinal) e a amplitude entre o ponto mais alto e o mais baixo da linha de base (ruído), em uma determinada área ao redor do pico do analito. Para o LDI, geralmente é necessário que a razão seja igual ou superior a 3 e para o LQI, igual ou superior a 10.

Por fim, o LDI e o LQI podem ser determinados através da razão *s/b* em que *b* é o coeficiente angular da regressão e *s* é o desvio padrão que pode ser obtido de três maneiras: desvio padrão do intercepto com o eixo y de curvas de calibração construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação; desvio padrão residual da linha de regressão; desvio padrão dos brancos da amostra. Assim, o LDI e o LQI são calculados como 3 e 10 vezes o valor da razão obtida, respectivamente.

Faixa de trabalho

A faixa de trabalho de um método analítico é o intervalo entre as concentrações mínima e máxima do analito em que o método fornece resultados quantitativos com precisão, exatidão e linearidade adequadas. O limite inferior da faixa equivale ao limite de quantificação. Já o limite superior deve ser testado com concentrações sucessivamente mais altas até que a precisão, exatidão e/ou a linearidade não se mantenham dentro do esperado.

Linearidade

A linearidade de um método é a capacidade de obter uma relação proporcional entre a resposta analítica e a concentração do analito, dentro de um determinado intervalo que deve abranger a faixa de trabalho na qual a concentração esperada do analito seja contemplada. Este parâmetro é determinado pela análise de uma série de réplicas de diversos níveis de concentração do padrão, que devem cobrir toda a faixa de trabalho e ser uniformemente espaçadas. É necessário ter um número suficiente de níveis de concentração do analito para definir o perfil de resposta em relação à concentração, além de ter um número suficiente de réplicas para um mesmo ponto a fim de reduzir erros aleatórios e aumentar a precisão. Em geral, quanto mais pontos existirem na curva de calibração, melhor. Contudo, para fins

práticos, um valor entre 5 a 10 pontos com 3 a 6 réplicas cada é considerado satisfatório.

Em seguida, é necessário encontrar um modelo matemático que descreva adequadamente o grau de associação entre a concentração do analito (variável independente) e o sinal analítico obtido (variável dependente), chamado de modelo de regressão. Existem vários métodos de regressão, lineares ou não, que podem ser testados no conjunto de dados obtidos. Porém, o método mais comum é a regressão linear por mínimos quadrados, por ser um método simples e de fácil aplicação (vide figura 1: curva analítica obtida por esse método).

Existem duas técnicas de ajuste para o modelo método dos mínimos quadrados: método de mínimos quadrados ordinários (MMQO) e o método de mínimos quadrados ponderados (MMQP). Essa classificação é baseada no comportamento dos desvios ou variações padrão da resposta sobre a faixa de trabalho selecionada da curva de calibração. Portanto, é necessário analisar o comportamento da variância dos dados. Se a variância dos dados for constante, tem-se o fenômeno de homocedasticidade e o ajuste deverá ser realizado por MMQO. Caso contrário, os dados apresentam heterocedasticidade e o ajuste por MMQP é o mais apropriado.

Normalmente, a escolha do ajuste dependerá da faixa de trabalho de interesse. Quando a faixa é estreita, geralmente o modelo por MMQO é satisfatório, porém, quando a faixa cobrir concentrações com ordens de grandeza diferentes, o modelo pode exigir um ajuste ponderado ou mais complexo.

A adequação do modelo de calibração escolhido sempre deve ser confirmada. A aceitabilidade do modelo é frequentemente analisada através informações gráficas, parâmetros numéricos e testes estatísticos.

Normalmente o primeiro passo para a avaliação da linearidade é a inspeção visual do gráfico de dados experimentais com o modelo de regressão ajustado e do gráfico de resíduos. Esta inspeção inicial pode dar alguma noção de quão bem a curva se ajusta aos dados e identificar possíveis ocorrências de valores atípicos, que não estejam obedecendo o comportamento observado pelas outras medidas. Estes pontos também são conhecidos por *outliers*. Contudo, a linearidade não pode ser demonstrada pela simples observação

visual dos gráficos, pois é um processo um tanto subjetivo. Assim, faz-se necessário o cálculo de alguns parâmetros numéricos usados para avaliar a qualidade do ajuste. Os parâmetros numéricos mais relevantes são o coeficiente de determinação (R^2) e o desvio padrão residual da linha de regressão. Por fim, é necessário aplicar testes de significância da regressão para verificar se a equação que define a calibração é apropriada, como o teste de análise de variância, ANOVA.

Faz mal? Como medir os efeitos destas concentrações? Ecotoxicidade

O suporte que a química analítica oferece à ecotoxicologia é fundamental tanto pelo lado qualitativo (“o que tem”) quanto o lado quantitativo (“o quanto tem”). Porém, qual o significado real dos resultados obtidos? O contaminante identificado pode ser nocivo à fauna e flora do local onde ele está presente?

Ao responder tais perguntas, estamos realizando o que chamamos de avaliação do risco, para a qual tem-se a ecotoxicologia como a principal aliada da química ambiental. A ecotoxicologia por definição é o campo da ciência que estuda a interação entre os seres vivos e as substâncias químicas que podem ser potenciais poluentes ambientais. Estas interações são determinadas através da observação dos efeitos decorrentes da exposição destes seres vivos a amostras que tenham uma ou mais substâncias químicas. Estes efeitos podem ser a taxa de mortalidade de uma determinada população, alteração no padrão de reprodução, mudanças de comportamento, inibição da respiração celular, alterações hepáticas ou neurológicas, etc.

Neste contexto, é importante entender a diferença entre um contaminante e um poluente. Um contaminante se refere a uma substância que não deveria estar naquele compartimento ambiental ou está presente em concentrações acima das concentrações naturais, ou seja, o que chamamos de *background*. Um poluente, por sua vez, se refere a um contaminante presente em um determinado ambiente em concentrações que exercem efeitos adversos aos organismos.

Estes contaminantes são comumente classificados de acordo com a sua origem (natural ou antrópica), os efeitos causados nos organismos (como por exemplo, mutagenicidade, carcinogenicidade, interferência endócrina, etc.) ou

com relação às suas características físico-químicas (voláteis, persistentes, ou com capacidade de se acumularem nos organismos, etc.).

Diferentes abordagens e detalhes desta área estão sendo discutidos em outros capítulos deste livro e, portanto, apenas alguns aspectos mais importantes serão destacados aqui a fim de se entender melhor a atuação dos químicos na ecotoxicologia quando aplicada à avaliação do risco ambiental.

Os testes de toxicidade são largamente utilizados para avaliar efeitos adversos de uma substância química em organismos vivos sob condições padronizadas e reprodutíveis que permitam comparações entre diferentes organismos, substâncias e laboratórios. Devem seguir protocolos rigorosos de controle de qualidade e, dentre eles, a quantificação das concentrações reais das substâncias testadas tem aproximado ainda mais os ecotoxicologistas dos químicos analíticos. Como descrito anteriormente, a mesma técnica analítica pode ser empregada para a quantificação das concentrações de uma dada substância tanto em amostras ambientais como nas amostras dos testes toxicológicos. A principal diferença em termos de método analítico está no preparo de amostras. Em geral, as concentrações empregadas nos testes variam em uma grande escala de concentração, sendo que em alguns casos pode haver a necessidade de concentração dos analitos (como geralmente é feito com as amostras coletadas no ambiente em que os contaminantes estão em níveis traço), em outros, apenas a necessidade de um *clean-up* antes da análise instrumental e, em um terceiro cenário, pode haver ainda a necessidade de diluição das amostras. A escolha do melhor preparo de amostras para atender a essa demanda depende da faixa linear de trabalho construída para a análise instrumental. Uma vez que as concentrações dos analitos no extrato analisado deverá estar entre os limites mínimos (LQI) e máximos da curva analítica, para garantir um resultado confiável e reprodutivo.

Diferentes organismos e métodos são usados nos testes toxicológicos e, portanto, é de se esperar que diferentes efeitos de matriz possam interferir nas análises químicas, bem como o volume de amostra disponível para a análise, pH, salinidade, etc. Tais parâmetros precisam ser criteriosamente avaliados para se obter o melhor preparo de amostras de forma a garantir a exatidão, a precisão na determinação, sem causar danos significativos ao instrumento de

medida. A seguir, uma breve descrição sobre os testes toxicológicos para finalizarmos o conteúdo deste capítulo.

Organismos utilizados

A utilização de seres vivos para os testes de toxicidade se deve ao fato que as respostas só ocorrem no campo biológico. Os seres vivos mais comumente utilizados em testes de toxicidade são bactérias, microalgas, microcrustáceos e peixes. Eles serão diretamente responsáveis em sinalizar se uma amostra apresenta algum grau de toxicidade ou não, apontado pelo efeito (ou *endpoint*) que está sendo avaliado.

As características desejáveis para que um organismo seja escolhido em um teste de toxicidade são: disponibilidade, biologia e fisiologia conhecidas, estabilidade genética, facilidade de cultivo em laboratório e que, preferencialmente, esteja presente no local de onde a amostra é proveniente (este último quesito, apesar de importante, não é mandatório).

Nas avaliações de risco são considerados os testes de toxicidade realizados com organismos de diferentes níveis da cadeia trófica, pois os efeitos tóxicos de uma mesma substância podem ser observados de maneira diferente para diferentes organismos. Para tal, a derivação de um critério de qualidade considera dentre os testes toxicológicos realizados com diferentes organismos, aquele que apresentou efeitos em menor concentração, ou seja, o mais restritivo, de forma que o critério derivado seja protetivo para o organismo mais sensível e, consequentemente para os demais organismos.

Tipos de testes ecotoxicológicos

Os testes ecotoxicológicos empregados com maior frequência são os testes de toxicidade aguda e crônica. Como dito anteriormente, ambos têm com princípio básico a exposição de uma população de organismos vivos a amostras que contenham um ou mais contaminantes químicos e a observação dos efeitos.

Toxicidade Aguda

O teste de toxicidade aguda consiste em expor diretamente, por um tempo determinado (intervalos até 96 horas) uma população de organismos teste a uma amostra concentrada e/ou em várias diluições, que contenha supostos contaminantes químicos e observar um efeito que normalmente é a taxa de mortalidade desta população (para invertebrados também pode-se observar a taxa de imobilidade). É considerada uma metodologia rápida e as informações mais importantes que são extraídas deste teste é a Concentração Letal Média (CL_{50}), que também pode ser denominada Concentração Efetiva Média (CE_{50}), que seria a concentração da amostra necessária para causar uma taxa de letalidade de 50% em uma população no tempo especificado.

O teste de toxicidade aguda, quando aplicado às amostras ambientais complexas, com vários compostos presentes, na maioria das vezes não fornecerá um resultado diretamente conclusivo sobre a causa da toxicidade – se um contaminante, ou até mesmo um conjunto deles é responsável direto pela toxicidade da amostra. O teste só apontará se a amostra é tóxica ou não, e em quais concentrações, e indicará a possibilidade da existência de um efeito sinérgico entre os contaminantes presentes na amostra estudada. Uma das limitações do teste agudo é que muitas vezes um efeito pode ser observado em um período de tempo além do estipulado no teste (Silva et al., 2015).

Toxicidade Crônica

A toxicidade crônica de uma amostra é determinada através da exposição de uma população de organismos vivos a frações diluídas da amostra de interesse e por um tempo mais elevado que o utilizado na toxicidade aguda – pode compreender todo o ciclo de vida do organismo envolvido. A quantidade de efeitos observados também é mais ampla, envolvendo alterações fisiológicas, reprodutivas e comportamentais.

O teste de toxicidade crônica pode ser realizado de forma complementar ao de toxicidade aguda – através da utilização do valor de CL_{50} obtido com a realização deste último e assim calculam-se as diluições que a amostra deve sofrer para que as concentrações de trabalho não sejam demasiadamente letais, ou de forma conclusiva, se durante o teste de toxicidade aguda uma

amostra não apresentar indícios de toxicidade devido ao período curto de exposição, esses efeitos podem aparecer durante a exposição mais prolongada demandado pelo teste de toxicidade crônica (Magalhães and Ferrão-Filho, 2008).

Biomonitoramento Automático em Tempo Real

Os testes mencionados anteriormente, apesar de serem essenciais, têm uma limitação inerente a ambos: o fornecimento de dados contempla apenas um panorama momentâneo da situação e muitos efeitos causados pelos poluentes podem somente aparecer após intervalos de tempo maiores e causados por concentrações menores do que aquelas empregadas nos testes (Magalhães and Ferrão-Filho, 2008). Desta maneira, o biomonitoramento automático aparece como uma alternativa para um acompanhamento constante e geração de resultados imediatos.

O sistema de biomonitoramento consiste em acompanhar as reações dos organismos vivos empregados nos testes de maneira permanente através da aplicação de dispositivos com sensores eletrônicos automatizados que possibilitem isto. Alguns exemplos que ilustram este sistema são: (i) a utilização de fluorímetros para monitorar a produção de clorofila de uma população de fitoplâncton; (ii) sensores de movimento e câmeras para o monitoramento do padrão natatório de peixes; (iii) monitoramento da intensidade da luz produzida por bactérias luminescentes, etc.

Normas Técnicas

No Brasil, a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), é a responsável por emitir os documentos orientativos para a realização dos testes de toxicidade e desta maneira padronizá-los. A Tab. 1 mostra alguns destes documentos. Sempre é bom salientar que aqui no Brasil cada unidade da federação tem seu próprio órgão ambiental (por exemplo, CETESB em São Paulo, IPEA no Rio de Janeiro, etc.) e estes também emitem normas padrão sobre a realização destes testes.

Tab. 1. Normas ABNT referentes a ensaios ecotoxicológicos

Norma	Finalidade
NBR 15469:2007	Preservação e preparo de amostras
NBR 12713:2009	Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp*
NBR 13373:2010	Toxicidade Crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia spp*
NBR 15088:2011	Toxicidade Aguda – Método de ensaio com peixes
NBR 15499:2007	Toxicidade Crônica de Curta Duração – Método de ensaio com peixes
NBR 12648:2011	Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)
NBR 15470:2007	Toxicidade em sedimento – Método de ensaio com *Hyalella spp* (Amphipoda)
NBR 15308:2011	Método de ensaio com misídeos (Crustácea)

Fonte: modificada de Silva et al., 2015

Para uma melhor visualização dos caminhos a se tomar em um procedimento que conjuga química analítica e análise ecotoxicológica, o fluxograma apresentado na Fig.4, sintetiza as alternativas possíveis.

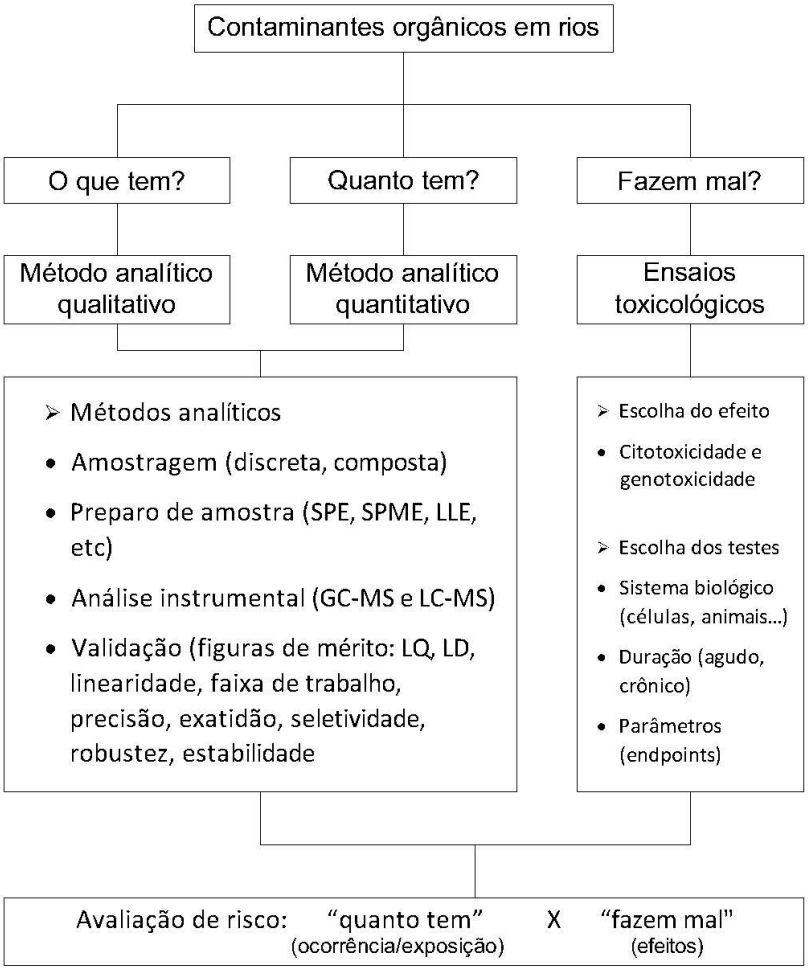


Fig. 4. Fluxograma com as etapas de um procedimento analítico/ecotoxicológico

CONCLUSÃO

Este capítulo buscou abordar de forma didática os aspectos analíticos para a determinação de contaminantes ambientais (sejam eles considerados contaminantes emergentes ou não), em concentrações traços nas amostras ambientais ou nos testes toxicológicos, buscando dentro do contexto da ecotoxicologia, aproximar químicos e biólogos para esta, que é uma área interdisciplinar tão importante para a preservação da vida no nosso planeta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves, T., Girardi, R., Pinheiro, A., 2017. Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação. Rev. Gestão Água da América Lat. 14, 1–20. https://doi.org/10.21168/rega.v14e1

ANVISA, 2017. RDC Nº 166, DE 24 DE JULHO DE 2017 [WWW Document]. URL

http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401 (accessed 6.6.19).

Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination 239, 229–246. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020

Borges, K.B., Figueiredo, E.C. de, Queiroz, M.E.C., 2015. Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos. LTC.

Čelić, M., Farré, M., Lopez de Alda, M., Perez, S., Barceló, D., Petrović, M., 2017. Environmental analysis: Emerging pollutants, in: Liquid Chromatography. Elsevier, pp. 451–477. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805392-8.00015-3

Cetesb, 2011. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras - Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos., Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. https://doi.org/C737g

Gago-Ferrero, P., Schymanski, E.L., Hollender, J., Thomaidis, N.S., 2016. Nontarget Analysis of Environmental Samples Based on Liquid Chromatography Coupled to High Resolution Mass Spectrometry (LC-HRMS), in: Comprehensive Analytical Chemistry. Elsevier B.V., pp. 381–403. https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.01.012

Inmetro, 2016. Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos [WWW Document]. URL http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf (accessed 9.2.20).

Lanças, F.M., 2009. Cromatografia Líquida Moderna: HPLC/CLAE. Editora Átomo, Campinas.

Lanças, F.M., 1993. Cromatografia em Fase Gasosa. Acta, São Carlos.

Li, X., Shang, X., Luo, T., Du, X., Wang, Y., Xie, Q., Matsuura, N., Chen, J., Kadokami, K., 2016. Screening and health risk of organic micropollutants in rural groundwater of Liaodong Peninsula, China. Environ. Pollut. 218, 739–748. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.070

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Sci. Total Environ. 473–474, 619–641. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065

Magalhães, D. de P., Ferrão-Filho, A. da S., 2008. A Ecotoxicologia Como Ferramenta No Biomonitoramento De Ecossistemas Aquáticos. Oecologia Aust. 12, 355–381. https://doi.org/10.4257/oeco.2008.1203.02

Moldoveanu, S., David, V., 2017. Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis. Elsevier, Boston. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803684-6.01001-5

Moldoveanu, S., David, V., 2015. Modern Sample Preparation for

Chromatography, 1st ed. Elsevier, Amsterdam. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-54319-6.01001-X

Montagner, C.C., Vidal, C., Acayaba, R.D., 2017. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. Quim. Nova 40, 1094–1110. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091

Parron, L.M., Muniz, D.H. de F., Pereira, C.M., 2011. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. Embrapa, Colombo.

Robards, K., Haddad, P.R., Jackson, P.E., 2004. Qualitative and Quantitative Analysis, in: Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods. Academic Press, Boston, pp. 457–490. https://doi.org/doi.org/10.1016/B978-0-08-057178-2.50012-1

Sander, L.C., Schantz, M.M., Wise, S.A., 2017. Environmental analysis: Persistent organic pollutants, in: Liquid Chromatography. Elsevier, pp. 401–449. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805392-8.00014-1

Silva, D.C.V.R. da, Pompêo, M., Paiva, T.C.B. de, 2015. A ecotoxicologia no Contexto atual no Brasil, in: Ecologia de Reservatórios e Interfaces. Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, pp. 340–353. https://doi.org/https://doi.org/10.11606/9788585658526

Simpson, N.. K., 2000. Solid-Phase Extraction. Principles, Techniques and Applications. Marcel Dekker, Nova Iorque.

Skoog, D.A., Holler, F., Crouch, S.R., 2009. Princípios de Análise Instrumental, 6th ed. Bookman, Porto Alegre.

Skoog, D.A., West, D.M., Crouch, S.R., Holler, F., 2015. Fundamentos De Química Analítica, 9th ed. Cengage, São Paulo.

CAPÍTULO XIII

Desenvolvimento e validação de método analítico para detecção e quantificação de bentazona em água superficial

*Teresa Cristina Brazil de Paiva, Paula Rodrigues de Souza, Flávio Teixeira da Silva

Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP

*teresapaiva@usp.br

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-13

RESUMO

O modelo produtivo da Revolução Verde, iniciado no pós-guerra, buscou elevar a produtividade agrícola, com o discurso de suprir as necessidades alimentares de uma crescente população mundial, instalando novas tecnologias que utilizam fertilizantes e pesticidas a fim de garantir elevada produção no campo. A cultura de arroz irrigado, desde o século XX, é a principal atividade agrícola da região do Vale do Paraíba, exibindo uso contínuo de pesticidas com o intuito de combater as pragas. Os recursos hídricos são os mais afetados devido à agricultura exigir elevado suprimento de água, conduzindo o desenvolvimento das riziculturas próximo aos rios. O comprometimento destes recursos naturais gera prejuízos às espécies aquáticas e a saúde humana, principalmente quando são utilizados para abastecimento público. Tal situação exige controle e estudos que possibilitem o monitoramento de pesticidas no ambiente e, que possibilitem conhecer e determinar os efeitos tóxicos que são causados aos organismos, em decorrência da exposição a estas substâncias químicas. Novos métodos analíticos com sensibilidade e robustez adequados, que correlacionem o desenvolvimento e a otimização de maneira lógica e organizada, devem ser desenvolvidos e validados, a fim de possibilitar a quantificação confiável destes compostos em água. Neste sentido, este trabalho propôs um estudo para o desenvolvimento e a validação de um método analítico cromatográfico para a determinação de bentazona em água. O método cromatográfico foi desenvolvido e validado seguindo os principais guias de validação analítica, INMETRO, ANVISA, EURACHEM e IUPAC. A faixa linear, obtida após a validação do método, encontra-se compreendida entre 0,12 a 6 mg L^{-1}. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) determinados foram de 0,08 e 0,12 mg L^{-1}, respectivamente. Aplicando o método cromatográfico desenvolvido, foi possível determinar resíduos de bentazona em amostras de água coletada do Rio Canas, obtendo concentrações que variaram de 0,199 a 5,524 mg L-1 durante os meses de outubro, novembro e dezembro de 2015.

Palavras-chave: Validação; Métodos Analíticos; Detecção e quantiticação; Bentazona; Água Superficial

INTRODUÇÃO

Os pesticidas são desenvolvidos visando potencializar suas características químicas de maneira especifica e tóxica a certos tipos de insetos, animais, plantas ou fungos. Embora esta letalidade seja direcionada, estes compostos químicos podem causar sérios danos a organismos não alvos (Ali et al., 2014; Veiga et al., 2006).

A contaminação por pesticidas ocorre tanto pontualmente como em áreas adjacentes as regiões de aplicação, podendo atingir locais distantes do ponto de partida. Analisando as propriedades físico-químicas destes compostos é possível, na maioria das vezes, estimar seu comportamento no meio ambiente, as interações com o solo, o transporte, as tendências de escoamento superficial quando dissolvidos em água ou associados ao sedimento (Spadotto, 2006).

Os recursos hídricos são os mais afetados com a contaminação por pesticidas devido à agricultura exigir elevado suprimento de água, conduzindo o desenvolvimento da rizicultura próximo a rios e lagos. Estudos (Sharma et al., 2014; Yadav et al., 2015; Nogueira et al., 2012) comprovam que a presença destes compostos nos sistemas hídricos é mais comum do que se imagina, principalmente, nos que estão localizados próximos de regiões agrícolas que empregam uso intenso e intermitente de pesticidas. O comprometimento destes recursos naturais gera graves prejuízos ao ambiente aquático e à saúde humana. Tal situação exige controle e estudos que possibilitem o monitoramento e análise de risco de pesticidas no ambiente, além de conhecer e determinar os efeitos tóxicos que são causados aos organismos em decorrência da exposição a estas substâncias químicas (Cerejeira et al., 2003; Mogensen and Spliid, 1995 apud Papadakis et al., 2015).

A descorberta de resíduos de pesticidas em vários compartimentos do ambiente tem levantado sérias preocupações relacionada à sua utilização. Sabendo disto e tendo conhecimento da periculosidade que os mesmos apresentam à saúde humana e à manutenção da biodiversidade torna-se necessário intensificar estudos que possibilitem o monitoramento eficiente de possíveis contaminações no ambiente, juntamente, a motivação do desenvolvimento de métodos analíticos visando a identificação e quantificação destes micropoluentes (Sharma et al., 2014).

A cultura de arroz irrigado é a principal atividade agrícola existente na região Vale do Paraíba, exibindo relevante importância econômica/social apresentando uso contínuo de pesticidas. O município de Canas – SP encontra-se localizado no o eixo Rio de Janeiro – São Paulo – Minas Gerais nessa região, entre os municípios de Lorena e Cachoeira Paulista as margens do Rio Paraíba do Sul (RPS). Possui dois rios que abastecem a cidade, Canas e Caninhas, que juntos somam uma área de 70 Km^2. A economia do município é diversificada com destaque a pecuária, horticultura e a rizicultura exibindo extensas áreas destinadas ao cultivo de arroz irrigado (Prefeitura Municipal de Canas, 2013).

A rizicultura presente no município de Canas apresenta o sistema de cultivo de polders utilizando água do Rio Canas, afluente do RPS, para realizar o alagamento e manter a lâmina d'água dentro das quadras de arroz. A drenagem da água do cultivo é continua e junto desta, resíduos de pesticidas e fertilizantes são liberados diretamente no Rio Canas. Esta dinâmica vem ocorrendo há décadas e muito pouco se sabe sobre a influência e os impactos que este evento ocasiona diretamente ao Rio Canas e indiretamente ao RPS. Diante disso foi necessário determinar a ocorrência dos herbicidas em uso na rizicultura, na água do Rio Canas.

Classificação dos Pesticidas

A classificação dos pesticidas pode ser expressa de acordo com alguns critérios, como: a peste alvo do controle podendo agir contra plantas (herbicidas), insetos (inseticidas), fungos (fungicidas), microrganismos de solo (nematicidas), moluscos (moluscicidas), entre outros; o grupo químico presente no composto, como, carbamatos, piretróides, organoclorados, organofosforados e triazínas; e o grau ou tipo de prejuízo ao meio ambiente e a saúde humana, estipulado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em 1995.

A avaliação e a classificação quanto ao Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) se baseia na toxicidade, nas características intrínsecas do composto e na capacidade da substância química causar danos aos organismos. Para isso são realizados no mínimo 82 estudos (físico-químicos, ecotoxicológicos) do produto técnico ou ingrediente ativo (I.A) e do produto formulado (comercialmente vendido). A partir da avaliação destes estudos é

possível caracterizar o produto e estimar o seu comportamento e destino ambiental, assim como, a sua toxicidade a diferentes organismos (“Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) - Qualidade Ambiental”, 2015).

A classificação do PPA é realizada pelo IBAMA através da avaliação dos relatórios obtidos por meio de todos os estudos realizados. A classificação se dá de I a IV, conforme Tab. 1, quanto menor a classe maior será o perigo de dano ambiental. Esta informação vem disponibilizada no rótulo das embalagens dos produtos e também nas bulas dos mesmos (“Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) - Qualidade Ambiental”, 2015).

Tab. 1. Classificação ambiental dos pesticidas

CLASSE I	Produto altamente perigoso ao meio ambiente
CLASSE II	Produto muito perigoso ao meio ambiente
CLASSE III	Produto perigoso ao meio ambiente
CLASSE IV	Produto pouco perigoso ao meio ambiente

Fonte: IBAMA/MMA, 2015

Pesticida Bentazona

O bentazona, 3-isopropyl-1H-2, 1,3-benzothiadiazin-4 (3H)-one 2,2-dioxide, $C_{10}H_{12}N_2O_3S$, é um herbicida seletivo de ação sistêmica que apresenta classificação toxicológica nível I e ambiental III. Pertencente à classe benzotiadiazinona e é utilizado no controle de plantas daninhas em culturas de soja, arroz e cereais. É estruturalmente composto por duplo anel, um aromático e o outro heterocíclico contendo átomos de nitrogênio e enxofre, Fig. 1 (Lima, 2003).

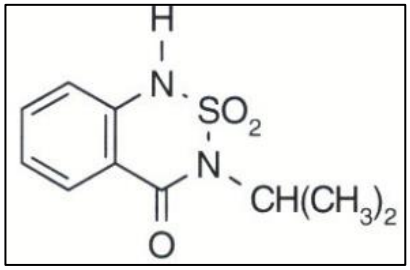


Fig. 1. Estrutura química do bentazona. Fonte: Lima, 2003.

O Basagran®, sintetizado e comercializado pela BASF, é o produto formulado que contém o bentazona como I.A. Este herbicida tem ação pós-emergente seletivo e é utilizado para controlar muitos infestantes de folha larga e ciperáceas principalmente pela ação de contato, apresentando pouco efeito sobre a germinação das sementes (Pourata et al., 2009). É perigoso se ingerido ou absorvido pela pele.

O bentazona é classificado como um inibidor da fotossíntese. Geralmente, os inibidores de fotossíntese são divididos em dois grupos distintos, os inibidores de fotossistema I (PSI) e os inibidores da fotossistema II (PSII). O bentazona encaixa-se neste último grupo onde ocorre a oxidação da água durante processo fotossintético.

A captura e o armazenamento de energia luminosa pelas folhas das plantas superiores são mediados por uma intricada associação entre os complexos pigmentosos captores de luz e um transporte sequencial de elétrons do PSII para o PSI (Barber, 1998).

Uma vez dentro das células das plantas, o bentazona atua bloqueando o fluxo de transferência de elétrons no PSII. O bloqueio do PSII induz efeitos secundários em várias vias metabólicas, tais como produção de singleto e tripleto de clorofila no estado energizado e formação de radicais superóxido. Estes compostos energizados promovem danos oxidativos as proteínas e as membranas dos cloroplastos (Asada, 2006).

As plantas absorvem e translocam o bentazona do local de sua aplicação, sendo que, o grau de translocação depende da espécie da planta. Este herbicida é metabolizado rapidamente, conjugado e incorporado aos constituintes naturais da planta. O metabolismo da bentazona envolve a

hidroxilação do carbono na posição 6 e 8 (C6 e C8) e subsequente conjugação com hidratos de carbono e incorporação em componentes naturais tais como proteínas e frações de polissacarídeos (amido, pectina, hemicelulose e celulose). A Fig. 2 ilustra os principais produtos da degradação do bentazona (Macedo et al., 2008).

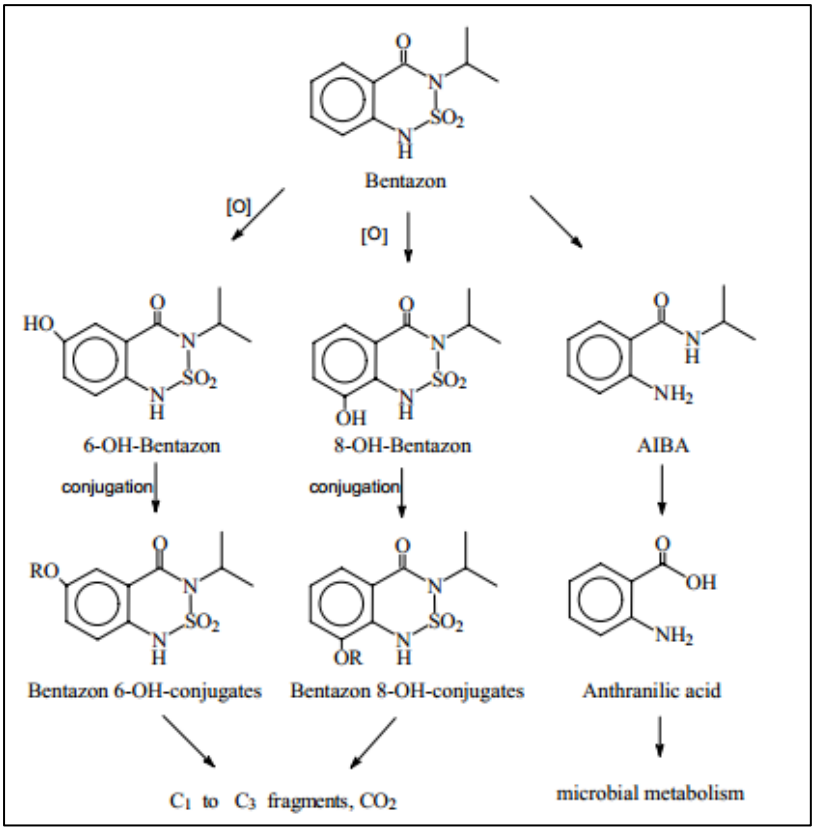


Fig. 2. Bentazona e seus principais metabolitos e produtos de degradação
Fonte: Macedo et al, 2008 adaptado de Huber e Otto, 1994.

No ambiente, mais precisamente no solo, a dissipação do bentazona é dependente de fenômenos como: degradação por micro-organismos, lixiviação e escoamento superficial. A capacidade de contaminar águas superficiais está diretamente associada ao baixo coeficiente de adsorção no solo (K_d 0,176 a 3,056) contribuindo para que resíduos do herbicida sejam facilmente arrastados para mananciais, águas superficiais e subterrâneas (Macedo et al., 2008).

Validação de método cromatográfico desenvolvido para detecção e quantificação de bentazona

Quando se pensa em detectar e quantificar analitos que podem estar presente em uma determinada matriz em níveis traços, por exemplo, fármacos, hormônios e pesticidas em água, há a necessidade de demonstrar a qualidade

das medições químicas, por meio da comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade do método que está sendo empregado na análise. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, esse deve sofrer uma avaliação denominada validação (Ribani et al., 2004).

A validação de um determinado método analítico é uma etapa obrigatória para verificar se o método que está sendo desenvolvido é capaz de fornecer resultados precisos para a sua aplicação de rotina, assegurando, resultados de qualidade e confiabilidade adequada para tomada de decisões (Rozet et al., 2011).

O processo de validação, uma vez bem definido e documentado, oferece às agências reguladoras evidências objetivas de que os métodos e os sistemas são adequados para o uso desejado. Assim, para o registro de novos produtos, os órgãos reguladores, do Brasil e de outros países, exigem a validação de metodologia analítica e, para isso, a maioria deles tem estabelecido documentos oficiais. Estes documentos são diretrizes a serem adotadas no processo de validação, tais como, o guia Codex Alimentarius, Comissão sobre métodos de análise e amostragem; Critérios para avaliação de métodos aceitáveis de análise para fins Codex, da Comissão Europeia; guia de orientação de métodos analíticos sobre resíduos de métodos analíticos, SANCO/825/00; Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008, do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), entre outros.

Os conceitos que definem validação de métodos estão em constante evolução e algumas definições podem ser transcritas como:

- Comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específicos pretendidos foram atendidos (INMETRO, 2011);
- A validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para tanto, deve apresentar especificidade, linearidade, intervalo, precisão, sensibilidade, limite de quantificação, exatidão, adequados à análise (ANVISA, 2012);

- Validação do método é basicamente o processo de definição de uma exigência analítica, e confirmatório de que o método em questão tem capacidades consistentes com o que é requerido (EURACHEM, 2014).

Há duas abordagens principais para a validação de métodos, a primeira, chamada de validação no laboratório (in house validation), que consiste das etapas de validação dentro de um único laboratório, seja para validar um método novo que tenha sido desenvolvido localmente ou, para verificar que um método adotado de outras fontes está bem aplicado. A validação no laboratório é utilizada nas etapas preliminares do desenvolvimento de uma metodologia e na publicação de artigos para revistas científicas, em que são avaliados todos os parâmetros de desempenho da validação da metodologia, porém sem verificar a reprodutibilidade (Thompson; Ellison; Wood, 2002).

A segunda abordagem, denominada interlaboratorial, além de avaliar todas as características de desempenho, está compreendida ainda, com a realização de um estudo interlaboratorial. Esse estudo é utilizado para verificar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz em vários laboratórios, estabelecendo a reprodutibilidade da metodologia e, a incerteza expandida associada à metodologia como um todo. Somente assim, a metodologia poderá ser aceita como oficial para uma aplicação específica. No Brasil, os estudos de comparações interlaboratoriais são coordenados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), através do Programa Brasileiro de Metrologia em Química (Ribani et al., 2004; Thompson; Ellison; Wood, 2002).

Características de desempenho do método

Durante a validação de um método alguns parâmetros analíticos são normalmente estudados como: seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, sensibilidade analítica, precisão, exatidão e robustez. Esses termos são denominados como parâmetros de desempenho analítico e, algumas vezes como, figuras analíticas de mérito. Esses critérios foram definidos e especificados pela Conferência Internacional sobre Harmonização (ICH) e agências regulatórias em todo o mundo (Araujo, 2009).

Seletividade

Qualquer método analítico pode estar sujeito a sofrer interferências analíticas. Assim, a seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de um método instrumental de separação e deve ser reavaliada continuamente durante a validação e, subsequente uso do método (Rozet et al., 2011).

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir na sua determinação em uma matriz. A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como, a presença de outro I.A, excipientes, impurezas e produtos de degradação, bem como, outros compostos de propriedades similares que possam estar, porventura, presentes na matriz (Ribani et al., 2004).

É crucial estabelecer que a propriedade medida, por exemplo, o pico de resposta, é exclusivamente devido ao analito de interesse e não de algo químico e/ou fisicamente semelhante, que causaria um viés no resultado mensurado (EURACHEM, 2014). Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas (Vessman et al., 2001 apud Ribani et al., 2004).

Interferências podem causar desvios, efeitos, que podem aumentar ou diminuir o sinal que é atribuído ao analito. Estes efeitos podem ser chamados de “proporcional ou rotacional” e “translacional ou fixo”. O primeiro é caracterizado quando o tamanho do efeito para uma dada matriz é geralmente proporcional ao sinal obtido, ocasionando mudança na inclinação da curva de calibração, sem alterar a sua interceptação. O segundo, “translacional ou fixo”, é devido a interferências presentes na solução de ensaio, sendo, no entanto, independente da concentração da substância a analisar. É referido como um “background” ou, interferência de “linha base” e atua afetando a interceptação da curva de calibração, mas não altera a inclinação (EURACHEM, 2014).

A seletividade pode ser obtida por meio de vários procedimentos analíticos, pode- se avaliar comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz com esta substância (padrão) presente. Nesse caso, nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção da substância de

interesse, que deve estar bem separada dos demais compostos presentes na amostra (Thompson; Ellison; Wood, 2002). Uma segunda maneira é através da avaliação com detectores modernos (arranjo de diodos, espectrômetro de massas), que comparam o espectro do pico obtido na separação com o de um padrão (RibanI et al., 2004; Thompson; Ellison; Wood, 2002).

Algumas vezes não é possível obter a matriz isenta do analito de interesse. Então, a seletividade é obtida através do método de adição de padrão. É construída duas curvas analíticas, uma com a adição da substância de interesse na amostra e, outra sem a presença da matriz. Ao comparar as duas curvas analíticas, caso as inclinações sejam paralelas, pode-se dizer que não há interferência da matriz na determinação da substância de interesse, garantindo a seletividade do método (Ribani et al., 2004).

Limite de detecção e Limite de quantificação

O Limite de detecção (LD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada. Porém, sem, no entanto quantificar, sob as condições experimentais estabelecidas. O LD é estabelecido por meio de análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito até o menor nível detectável (ANVISA, 2010).

Em cromatografia, o LD, é a quantidade de analito injetada que resulta na obtenção e um pico cromatográfico com uma altura, pelo menos, duas ou três vezes maior que o ruído de linha base do cromatografo. O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: pelo método visual, método sinal/ruído e pelo método baseado em parâmetros da curva analítica (Green et al., 2011).

No método visual, o LD é determinado utilizando a matriz com adição de concentrações conhecidas da substância de interesse, de tal modo, que se possa distinguir entre ruído e sinal analítico pela visualização da menor concentração visível (detectável). Este procedimento também pode ser feito através do instrumento, utilizando parâmetros de detecção no método de integração.

O método de relação sinal/ruído pode ser aplicado somente em equipamentos analíticos que mostram o ruído da linha de base. Para determinar a relação sinal-ruído, é realizada a comparação entre a medição dos

sinais de amostras em baixas concentrações conhecidas da espécie de interesse na matriz e um branco (matriz isenta do analito) destas amostras. Assim, é estabelecida uma concentração mínima na qual a substância pode ser facilmente detectada. A relação sinal-ruído pode ser de 3:1 ou 2:1, proporções geralmente aceitas como estimativas do LD (Green et al., 2011; Ribani et al., 2004).

No método baseado em parâmetros da curva analítica, o LD pode ser expresso pela Equação 1, onde: s é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco da equação da linha de regressão ou, do coeficiente linear da equação e, S é a inclinação (slope) ou coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004).

$$\mathbf{LD} = \frac{\mathbf{3{,}3} \times \mathbf{s}}{\mathbf{S}} \quad \textbf{Equação (1)}$$

Frequentemente, o LD é confundido com a sensibilidade do método analítico. A sensibilidade é a capacidade do método em distinguir pequenas diferenças na concentração ou massa do analito teste. Em termos práticos, a sensibilidade é o declive da curva de calibração que é obtido através da representação gráfica da resposta em função da concentração de analito (Green et al., 2011).

O Limite de Quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão, sob condições experimentais estabelecidas (EURACHEM, 2014). Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco de 6 a 15 replicatas mais 5, 6 ou 10 vezes os desvios-padrão (Inmetro, 2011).

Ribani e colaboradores (2004) e Rozet et al., (2011), relatam que os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, utilizando a relação 10:1. Ou seja, o LQ pode ser calculado utilizando o método visual, a relação sinal-ruído ou, ainda, a relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta(s) e a inclinação da curva analítica (S), em níveis próximos ao LQ, a partir da Equação 2:

$$\mathbf{LQ} = \frac{\mathbf{10} \times \mathbf{s}}{\mathbf{S}} \div \mathbf{S} \quad \textbf{Equação (2)}$$

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) determina um valor padrão para o fator multiplicador, k_Q, igual a 10 e, se o desvio padrão é aproximadamente constante em baixas concentrações, este fator aceita um desvio padrão relativo (RSD) igual a 10%. Fatores multiplicadores correspondentes a 5 ou 6 algumas vezes são utilizados com RSD igual a 20 e 17%, respectivamente (EURACHEM, 2014). Figura 3, ilustra a relação sinal/ruído para o LD e LQ.

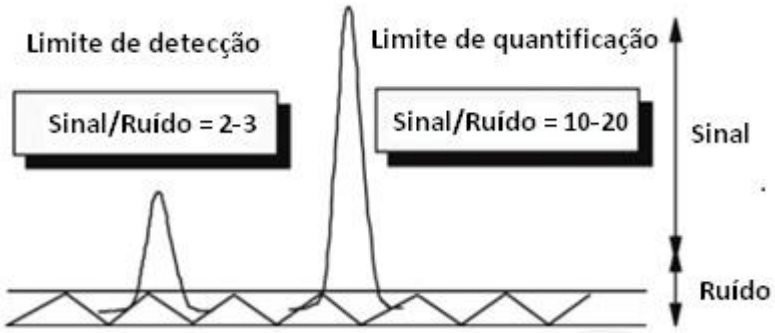


Fig. 3. Relação sinal/ruído para limite de detecção e quantificação
Fonte: Green et al., 1996

Linearidade e Faixa de trabalho

A capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado é definido como linearidade (ANVISA, 2010). A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito.

A linearidade pode ser obtida por meio da padronização interna ou externa e formulada matematicamente para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real (INMETRO, 2011). A regressão linear, Equação 3, relaciona duas variáveis, onde “x” é a concentração e “y” a resposta medida (absorvância, altura ou área do pico, etc). O parâmetro “a” representa a inclinação da curva de calibração e “b” significa a interseção com o eixo y, quando x = 0.

$$y = ax + b \quad \textbf{Equação (3)}$$

Além dos coeficientes de regressão a e b, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação “r”. Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva analítica obtida, pois quanto mais próximo da unidade, menor é a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (Ribani et al., 2004).

Para verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa podem ser efetuados testes como o ajuste do modelo linear. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. A Anvisa recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90 (ANVISA, 2012; INMETRO, 2007; Ribani et al., 2004).

Como os desvios da linearidade são muitas vezes difíceis de serem detectados visualmente, pode-se verificar a sua adequação por meio do cálculo dos resíduos entre os valores medidos e os valores calculados a partir da equação de regressão. Calcula-se o valor de t empregando a Equação 4.

$$t_{calculado} = \frac{resíduo}{s_r/\sqrt{n}} \quad \textbf{Equação (4)}$$

Onde, resíduo = $|x_{medido} - x_{calculado}|$ s_r = desvio padrão dos resíduos n = número de pontos. Se o valor de t calculado para um ponto duvidoso de uma curva de calibração for menor ou igual ao valor de t unilateral, para a confiança desejada e (n-1) graus de liberdade, considera-se que o ponto pertence à curva e a faixa até ele é linear: (RIBANI et al., 2004). O teste de significância deve ser avaliado em conjunto com o gráfico residual e a homocedasticidade deve ser assegurada (Thompson; Ellison; Wood, 2002).

Após um ajuste exploratório, com regressão linear simples, os resíduos devem ser examinados. A heterocedasticidade é bastante comum em uma calibração analítica sugerindo que os dados da calibração são melhor tratados por um regressão linear ponderada e a não utilização desta poderá ocasionar

erros exagerados na porção inferior da curva de calibração (Thompson; Ellison; Wood, 2002).

As diretrizes da ICH, ANVISA e GARP (Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas) especificam que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes que não incluam o ponto zero da curva que devem ser injetadas em ordem crescente de concentração, no mínimo três vezes cada, com estimativa de RSD entre as injeções inferior a 5%. Os guias (EURACHEM, 2014) e (INMETRO, 2011) mencionam que as injeções devem der realizadas de maneira randômicas.

Para qualquer método quantitativo existe uma faixa de concentrações do analito ou valores da propriedade no qual o método pode ser aplicado. A extremidade inferior da faixa de concentração é limitado pelo LQ e a extremidade superior dependerá do sistema de resposta do equipamento de medição. Durante a validação do método analítico é necessário confirmar que o método pode ser utilizado ao longo deste intervalo (EURACHEM, 2014).

Dentro da faixa de trabalho pode existir uma faixa de resposta linear e dentro desta, a resposta do sinal terá uma relação linear com o analito ou valor da propriedade. A extensão dessa faixa pode ser estabelecida durante a avaliação da faixa de trabalho. A faixa linear de trabalho de um método de ensaio é o intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito, no qual foi demonstrado ser possível a determinação com a precisão, exatidão e linearidade exigidas, sob as condições especificadas para o ensaio. A faixa linear é definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante (INMETRO, 2011).

Sensibilidade analítica

A sensibilidade analítica é vista como uma alteração na resposta do instrumento que corresponde a uma mudança na quantidade mensurada, por exemplo, na concentração do analito. É um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. A sensibilidade é influenciada pela natureza do analito e pela técnica de detecção que está sendo utilizada. Pode ser expressa pela inclinação da reta de regressão de calibração,

conforme a Equação 5 e é determinada simultaneamente com os testes de linearidade.

$$S = \frac{dx}{dc} \quad \textbf{Equação (5)}$$

Onde, S representa a sensibilidade analítica, dx a variação da resposta e dc a variação da concentração.

Precisão

A precisão é o grau de concordância entre resultados de testes independentes obtidos em condições estipuladas. Mede o erro aleatório ligado ao procedimento analítico, isto é, a dispersão dos resultados em torno do seu valor médio. (Rozet et al., 2011). É normalmente especificado em termos de desvio padrão ou desvio padrão relativo também conhecido como coeficiente de variação (CV) que é calculado a partir dos resultados obtidos por meio da realização de medições repetidas, normalmente maior que 20 (Thompson; Ellison; Wood, 2002).

Geralmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2% e métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. Uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas (Ribani et al., 2004).

A replicação é essencial para a obtenção de estimativas confiáveis de características de desempenho do método, tal como precisão. Experimentos envolvendo análise de replicação devem ser realizados para possibilitar avaliar as variações nas condições operacionais que podem ser esperados durante o uso rotineiro do método. O objetivo deve ser o de determinar a variabilidade típica e não variabilidade mínima (EURACHEM, 2014).

Para a validação analítica a precisão é considerada em três níveis diferentes: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade. O termo repetitividade é adotado pelo Vocabulário Internacional de Metrologia, sendo utilizado pelo INMETRO. Por outro lado, a ANVISA utiliza o mesmo conceito para o termo repetibilidade. (INMETRO, 2007).

A repetitividade é uma maneira de medir o grau de concordância dos resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurado efetuadas sob as

condições de repetitividade. Ou seja, a variabilidade dos resultados obtidos sob as mesmas condições de medição, realizadas pelo mesmo analista, no mesmo local e equipamento e durante um curto espaço de tempo (EURACHEM, 2014).

A repetitividade envolve várias medições da mesma amostra, em diferentes preparações e é, algumas vezes, denominada precisão intra-ensaio ou intra-corrida (Thompson; Ellison; Wood, 2002). Recomenda-se sete ou mais repetições para estimar o desvio padrão.

A precisão intermediária indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias, diferentes analistas, diferentes equipamentos ou uma combinação destes fatores. O objetivo da validação da precisão intermediária é o de verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados (RIBANI et al., 2004). Para determinar a precisão intermediária recomenda-se um mínimo de dois dias diferentes. Esta medida de precisão é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados em um laboratório e, como tal, mais aconselhável de usar (ANVISA, 2012).

A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição (mudança de operador, local, equipamento, etc). A reprodutibilidade refere-se aos resultados dos estudos de colaboração entre laboratórios e deve ser considerada em situações como a padronização de procedimentos analíticos a serem incluídos, por exemplo, em farmacopéias, procedimentos do CODEX, etc (ANVISA, 2010). A IUPAC não aconselha tirar conclusões com menos de cinco laboratórios e recomenda oito laboratórios em seu guia atual (Ribani et al., 2004).

Exatidão

A exatidão do método é definida como o grau de concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. A exatidão é afirmada quantitativamente em termos de "polarização", com viés menor indicando maior veracidade (Thompson; Ellison; Wood, 2002).

A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança (ou seja, aparece sempre associada a valores de precisão).

Estes limites podem ser estreitos em níveis de concentração elevados e mais amplos em níveis de traços. A definição de exatidão algumas vezes confunde-se com o conceito de precisão, mas isto deve ser evitado. É essencial distinguir a diferença entre um resultado e o valor médio, onde este, concede a localização central da distribuição dos resultados e não a posição de cada resultado individual. Por definição o viés ou recuperação irá fornecer o centro da distribuição dos resultados produzidos pelo método analítico em relação ao valor verdadeiro aceito (Rozet et al., 2011). Fig. 4.

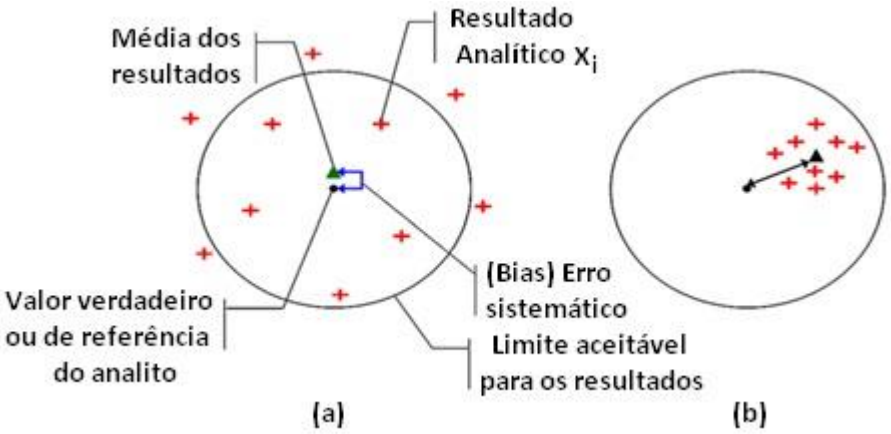


Fig. 4. Ilustração de erros sistemáticos (a) situação de pequeno erro sistemático com resultados fora da meta (b) situação de erro sistemático maior com resultados dentro da meta Fonte: Adaptado de Rozet et al., 2011.

Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, entre outros: uso de materiais de referência certificados (CRM), participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação. A exatidão, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos (INMETRO, 2007).

Os CRM são materiais de referência acompanhados de um certificado que possui o valor de concentração de uma dada substância, ou outra grandeza para cada parâmetro e uma incerteza associada. Os materiais de referência certificados são fornecidos por organismos reconhecidos e confiáveis, como NIST (“National Institute of Standards and Technology” - USA), LGC (“Laboratory of the Government Chemist” - UK), USP, FAPAS (“Food Analysis Performance Assessment Scheme” - UK), etc. Os valores obtidos pelo laboratório (a média e a estimativa do desvio padrão de uma série de replicatas)

da mesma amostra padrão devem ser comparados com os valores certificados do material de referência, para verificar a exatidão do método (Ribani et al., 2004).

O uso correto dos MRC consiste na sua análise para avaliar o desempenho do laboratório. Quando o valor obtido não estiver dentro do intervalo da região de aceitação para o valor certificado, o laboratório deve procurar as causas desse desvio e procurar eliminá-las (INMETRO, 2007).

A avaliação dos métodos consiste na comparação dos resultados obtidos empregando um método em desenvolvimento e os resultados obtidos por meio de um método de referência, avaliando o grau de proximidade entre os resultados obtidos pelos dois métodos, ou seja, o grau de exatidão do método testado em relação ao de referência. Esta abordagem assume que a incerteza do método de referência é conhecida.

A recuperação (ou fator de recuperação), R, é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada.

O analito deve ser adicionado a amostra em pelo menos três níveis diferentes de concentrações, por exemplo, próximo ao limite de detecção, próximo à concentração máxima permissível e em uma concentração próxima à média da faixa de uso do método. Para análises a nível de resíduos o (Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas) GARP recomenda que se trabalhe nos níveis de adição de 1, 2 e 10 vezes o valor de limite de quantificação. Para componentes em maiores concentrações, os níveis de adição podem ser 50, 75, 100, 125 e 150% do nível esperado para a substância (Ribani et al., 2004).

A limitação deste procedimento é a de que o analito adicionado não está, necessariamente, na mesma forma que o presente na amostra (INMETRO, 2007). Isso pode implicar, por exemplo, na presença de substâncias adicionadas em uma forma que proporcione melhor detecção, ocasionando avaliações otimistas da recuperação. Pelo fato de outros componentes da matriz poderem interferir na separação, detecção ou na quantificação da substância, efeitos dos componentes da matriz devem ser investigados (Ribani et al., 2004)

Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até ± 20%. Porém, dependendo da complexidade analítica e da amostra, este valor pode ser de 50 a 120%, com precisão de até ± 15% (Ribani et al., 2004).

Robutez

A robustez de um procedimento analítico mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Um método é considerado robusto se revelar ser praticamente insensível quando é submetido a pequenos desvios em seus parâmetros no momento em que está sendo executado (Thompson; Ellison; Wood, 2002).

O teste de robustez envolve fazer mudanças no método e verificar o efeito sobre o desempenho do mesmo. É possível identificar as variáveis do método que exibem um efeito mais significativo na eficácia do método e assim garantir que estas variáveis sejam estritamente controladas (EURACHEM, 2014).

A robustez de um método cromatográfico pode ser avaliada, por exemplo, pela variação de parâmetros como a concentração do solvente orgânico, pH e força iônica da fase móvel em HPLC, programação da temperatura, natureza do gás de arraste em GC, bem como o tempo de extração, agitação, etc. As mudanças introduzidas refletem as alterações que podem ocorrer quando um método é transferido para outros laboratórios, analistas ou equipamentos.

Em HPLC, a robustez pode ser avaliada, por exemplo, variando o conteúdo de metanol na fase móvel em ± 2%, o pH da fase móvel em 0,1 unidades de pH ou a temperatura da coluna em ± 5 ºC. Se estas mudanças estiverem dentro dos limites de exatidão, precisão e seletividade aceitáveis, então o método possui robustez e tais varia- ções podem ser incorporadas ao procedimento (Ribani et al., 2004).

MATERIAIS E MÉTODOS

Áreas de estudo

A dinâmica da plantação de arroz irrigado é observada no município de Canas que localiza-se a uma latitude 22º42'13" sul e longitude 45º03'19" oeste, às margens do RPS.

As amostras de água foram coletadas semanalmente durante os meses de outubro, novembro e dezembro de 2015, no Rio Canas, localizado no munícipio de Canas/SP. Este rio, após atravessar o município, contorna extensas áreas de cultivo de arroz localizadas na Rua do Meio (Fig. 5), mantendo-as inundadas, com lâmina d'água de aproximadamente 15 cm, continuamente ao longo do ciclo do arroz. Desta maneira, a captação da água para o alagamento das quadras de arroz e sua posterior drenagem ocorrem diretamente no Rio Canas.

Foram realizadas duas coletas por semana, totalizando dezesseis amostras durante estes três meses. A coleta e preservação das amostras foram realizadas seguindo o guia nacional de coleta e preservação de amostras, publicado pela Agência Nacional de Águas (ANA), em conjunto com a CETESB (AGÊNCIA, 2011).

Em campo, a amostragem foi realizada com precaução e técnica para evitar todas as fontes possíveis de contaminação, retardar a ação biológica e a alteração do composto químico. No momento da coleta os frascos âmbar, previamente limpos, foram ambientados tomando-se o cuidado de que, no momento da coleta, partículas e detritos não fossem acidentalmente armazenados junto às amostras. Os frascos âmbar contendo as amostras foram transportados em bolsas térmicas, previamente refrigeradas. Realizada a coleta, as amostras foram armazenadas ao abrigo da luz solar e mantidas refrigeradas a 4°C.

Fig. 5. Principais cultivos de arroz irrigado localizados no município de Canas
Fonte: Google Earth

Estudo das condições cromatográficas e extração em fase sólida para detecção e quantificação do herbicida bentazona

Visando a determinação do herbicida em água a metodologia analítica foi desenvolvida e validada empregando a cromatografia líquida de fase reversa. Foi utilizado o cromatografo líquido de alta eficiência da Metrohm®, equipado com o módulo 850 Professional IC, 858 Injetor Professional Sample Processor, 887 Detector Professional UV- VIS. Uma coluna Prontosil 120-5-C18 AQ – 150/4.0, substrato sílica gel C-18, porosidade de 5 µm foi utilizada neste método.

Preparo das soluções

A solução estoque de bentazona foi preparada em metanol (MEOH) PA – 99,9% na concentração de 1000 mg L^{-1}. A partir desta, soluções de trabalho nas concentrações de 100 e 10 mg L^{-1} foram preparadas, estocadas em frascos âmbar e reservadas a temperatura de 4°C na ausência de luz.

No método para detecção e quantificação de bentazona foi empregado um gradiente de eluição, composto por duas fases móvel constituída por (MEOH) PA – 99,9% e água mili-q nas proporções 35:65 e 90:10. O pH destas soluções foi ajustado em 2.4, utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) (Pinto; Jardim, 1999; Zanella et al., 2003).

Todas as soluções utilizadas no desenvolvimento deste estudo foram filtradas em membrana de vidro com porosidade 1,2 e 0,45 µm e as soluções de fases móveis foram degaseificadas utilizando o equipamento de ultrason.

Seleção do comprimento de onda da Bentazona

Foi realizado um estudo a fim de avaliar o comprimento de onda em que a bentazona apresenta maior absortividade. Para tanto estudou-se o comprimento de onda na faixa UV-VIS, utilizando padrão de bentazona, 1 mg L^{-1}. Foi empregado um espectrofotômetro, marca FEMTO; modelo 800 XL.

Preparo da amostra e Procedimento de extração em fase sólida (SPE)

As amostras, uma vez coletadas e corretamente armazenadas no laboratório foram processadas em um intervalo de 24 a 36 horas, garantindo a manutenção de suas características físicas e químicas. Inicialmente foi realizada a filtração da amostra com membrana de vidro de porosidade 1,20 e 0,45 µm. Em seguida, o pH das amostras foi ajustado a 2 empregando H3PO4. Neste ponto as amostras encontravam-se prontas para o procedimento de SPE.

A SPE foi realizada conforme Jardim et al. (1999) e Zanella et al. (2003) com algumas modificações/adaptações, visando a otimização do método. Neste procedimento foi utilizado cartucho de extração EuroAnalytical LTDA, fase C18 sílica octadecila, 500 mg de sorvente, capacidade para 3 mL e, um manifold vac elut da Agilent Technologies®.

Primeiramente, foi realizado o condicionamento do cartucho de extração passando 10 mL de metanol e 10 mL de água mili-q, pH 2, previamente acidificado com H3PO4. Em seguida, foi realizada a percolação da amostra, 1 L, através do cartucho com o auxílio de uma bomba de vácuo, controlando a vazão (3 mL Min-1). Após a percolação de todo o volume de amostra, foi realizado a etapa de clean up passando pelo cartucho 5 mL de água mili-q. O eluato foi descartado, secou-se o leito sorvente com a passagem de ar por 5 a 10 minutos. O analito foi eluido (ação da gravidade) com 1 mL de metanol. O eluato foi evaporado utilizando nitrogênio gasoso. Finalmente, o resíduo foi ressuspendido em 1 mL de água mili-q e, injetado no cromatógrafo.

Validação do método para determinação do herbicida em água

A validação do método desenvolvido para determinação da bentazona em água foi realizada seguindo alguns guias dentre estes, o Guia EURACHEM, INMETRO, ANVISA, IUPAC e, referências literárias, Zanella et al. (2003), Pinto et al. (1999), Green et al. (1996) e Ribani et al. (2004).

Uma vez estabelecido, as condições operacionais do método analítico, foi realizado o procedimento de validação onde foi verificado as seguintes figuras de mérito: limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, sensibilidade analítica, precisão, exatidão, e robustez. Com os parâmetros de validação e critérios de aceitação definidos, foi realizado o planejamento experimental da validação seguido de sua execução.

Após a validação do método, esse foi aplicado para detectar e quantificar bentazona em amostras de água do Rio Canas próximo ao deságue das culturas de arroz irrigado.

Limite de detecção e Limite de quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados pelo método da relação sinal-ruído (S/R), onde foi realizado a comparação entre, a medição dos sinais obtidos referente as concentrações conhecidas de bentazona em água deionizada e, um branco analítico. A relação sinal-ruído, geralmente aceitas, como estimativas para LD e LQ é de 3:1 e 10:1, respectivamente. Abaixo destes níveis a detecção e quantificação do analito tornam-se problemáticas e imprecisas.

Primeiramente foi realizada a injeção, em triplicata, do padrão de bentazona, concentração de 1 mg L^{-1}, para analisar qual seria a relação S/R. Após o tempo de corrida da amostra a relação S/R foi verificada e, a partir desta, injeções de amostras nas concentrações de 0,14; 0,12; 0,11 e 0,08 mg L-1 de bentazona foram realizadas, em triplicata e, os LD e LQ determinados.

Linearidade e Efeito Matriz

Para avaliação da linearidade as curvas analíticas foram preparadas de maneira independente, com solução padrão em diferentes níveis de

concentração, igualmente espaçados (0,12 a 6,00 ppm). O ponto zero (branco da curva analítica) foi utilizado como ferramenta de controle de qualidade e para ajustar o “zero instrumental”.

As curvas analíticas foram preparadas em triplicata, em balões volumétricos de 10 mL, adicionando o padrão bentazona em água deionizada de acordo com a concentração referente a cada nível pré-determinado. As injeções das amostras foram realizadas aleatoriamente no sentido de evitar o comportamento de tendência.

No estudo para avaliação do efeito matriz, curvas analíticas foram preparadas em água do Rio Canas e água de uma nascente localizada no município de Piquete/SP. Foram utilizados os mesmos níveis de concentração, espaçamento e, condições mencionadas acima. As inclinações das três curvas analíticas foram comparadas para avaliação de possíveis interferentes.

Uma vez definida a faixa linear, ao longo de todas as análise cromatográficas da validação analítica, assim como, da aplicação do método validado foram construídas curvas analíticas acatando todos os pontos da linearidade.

Sensibilidade analítica

A sensibilidade analítica é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito, logo pode ser determinada simultaneamente com os testes de linearidade, sendo expressa pela inclinação da reta de regressão de calibração, conforme Equação 6.

Exatidão

A exatidão do método analítico foi avaliada por meio de ensaios de recuperação, em três níveis de concentração diferentes, 1, 2 e 10 vezes o LQ, estimado anteriormente. O padrão de bentazona foi adicionado a 250 mL água deionizada, pH 2, nas concentrações 0,12; 0,24 e 1,20 mg L^{-1}. O procedimento foi realizado em 7 replicatas para cada nível, totalizando 21 determinações. As replicatas foram filtradas em membranas de vidro, 1,2 e 0,45 µm, seguido pelo procedimento de SPE, já descrito anteriormente (item 2.2.6).

A exatidão foi expressa pela relação entre a concentração determinada experimentalmente e a concentração teórica, conforme Equação 6.

$$\textbf{Exatidão} = \frac{\textbf{concentração experimental}}{\textbf{concentração teórica}} \times \mathbf{100} \quad \textbf{Equação (6)}$$

Seguindo os guias de validação analítica, ANVISA (2010); INMETRO (2011); ICH (2001), os intervalos geralmente aceitáveis de recuperação para análise de resíduos estão entre 90 e 110%, com precisão de até ± 10%.

Precisão

A precisão foi estudada considerando dois níveis, a repetitividade/repetibilidade e a reprodutibilidade, que são precisão intra-corrida e a inter-corrida, respectivamente.

Os ensaios de repetitividade foram realizados em 3 níveis de concentração, adicionando o padrão a 250 mL de água deionizada, pH 2, nos níveis de concentração 1; 2 e 10 vezes o LQ. Foram realizadas 7 repetições para cada nível, totalizando 21 determinações. As repetições ocorreram em um curto espaço de tempo, no mesmo local, com mesmo analista e pelo mesmo procedimento.

A reprodutibilidade interna foi realizada seguindo o ensaio de repetitividade, adicionando a variante tempo, onde os níveis de concentração de bentazona, 0,12; 0,24 e 1,20 mg L^{-1} foram preparados e analisados em 3 dias diferentes.

Nos ensaios para avaliar a precisão foram realizados os procedimentos de prepare da amostra e de SPE, conforme já descrito nos itens 2.2.1 e 2.2.3.

A precisão foi expressa por meio da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), ou seja, pelo coeficiente de variação (CV), conforme Equação 7, onde: s é o desvio padrão absoluto; $\bar{x}$ a média aritmética do número de medições.

$$\boldsymbol{RSD}\ (\%)\ \boldsymbol{ou}\ \boldsymbol{CV}\ (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times \mathbf{100} \quad \textbf{Equação (7)}$$

O RSD geralmente aceitável depende dos níveis de concentração da amostra. Quando se quantifica substâncias em macro quantidades, é requerido um RSD variando de 1 a 2 % e, em determinação de análises traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%. Porém, é sabido que quanto menor for o RSD mais criterioso e preciso será o método analítico (Ribani et al., 2004). Neste estudo trabalhou-se com CV de até ± 10%.

Robustez

Para avaliar a robustez do método alguns parâmetros analíticos foram selecionados para sofrerem pequenas variações, como, a proporção da composição da fase móvel, o pH da fase móvel e a temperatura da coluna.

No método desenvolvido é utilizado um gradiente composto pelas fases móvel A e B (MEOH : H2O), nas proporções 35:65 e 90:10, respectivamente, pH 2,4 e, coluna Prontosil C18 na temperatura de 45 ^{o}C. Com a finalidade de observar quais seriam, os efeitos ocasionados em decorrência a alteração na proporção da composição da fase móvel, no pH das fases e na temperatura da coluna, foram realizados os seguintes experimentos em triplicata:

- A fase móvel (MEOH : H2O) foi avaliada nas proporções 30:70/85:15 e 40:60/95:5;
- pH 2,3 e 2,5;
- Temperatura da coluna 42 e 48 ^{o}C.

O preparo das amostras e o procedimento de SPE (itens 2.2.1 e 2.2.3) foi realizado previamente as injeções das mesmas no equipamento. Nesta etapa trabalhou-se com bentazona na concentração 1 mg L-1, em 250 mL de água deionizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação do método cromatográfico desenvolvido

O método desenvolvido para determinação cromatográfica de bentazona em água foi validado seguindo alguns guias específicos para validação de métodos analíticos como, o guia ANVISA (2010), INMETRO (2011), guia harmonizado pela IUPAC (2002) e o EURACHEM (2014), e

algumas referências literárias, dentre as principais, Green et al. (1996), Pinto et al. (1999), Zanella et al. (2003) e Ribani et al. (2004).

Na literatura são mencionados alguns comprimentos de onda (λ) em que o bentazona apresenta absortividade, 220; 230 e 250 nm (Pinto; Jardim, 1999; Zanella et al., 2003). Após verificar a absortividade do composto nos λ da região UV-VIS, selecionou-se o λ referente a 230 nm para o desenvolvimento do método para determinação de bentazona em água, conforme Pinto et al. (1999). Uma vez que o detector UV-VIS é sensível a concentração do analito presente na amostra, a resposta detectada será proporcional a concentração de bentazona contida no meio. Assim, selecionando o λ de 230 nm aumenta-se a sensibilidade do método desenvolvido, pois a molécula de bentazona apresenta maior absortividade molecular neste λ.

O metanol apresenta absortividade no λ de 220 nm (Fig. 6), assim este λ não poderia ser selecionado, uma vez que o metanol é componente das fases móvel utilizadas no gradiente de eluição do método desenvolvido, podendo ocasionar um viés na resposta a ser mensurada.

Para o bom desenvolvimento de um procedimento de validação é preciso assegurar que, todo o sistema selecionado para o processo de análise, está apto a fornecer resultados com precisão e exatidão aceitáveis e confiáveis. Esta é a etapa inicial a ser estabelecida e é obtida, para os métodos cromatográficos, a partir de testes experimentais de conformidade do sistema (system suitability), que inclui a avaliação dos seguintes parâmetros: fator de retenção (k), fator de separação (α), resolução (Rs), número de pratos (N) e fator de assimetria (As) (Ribani et al., 2004).

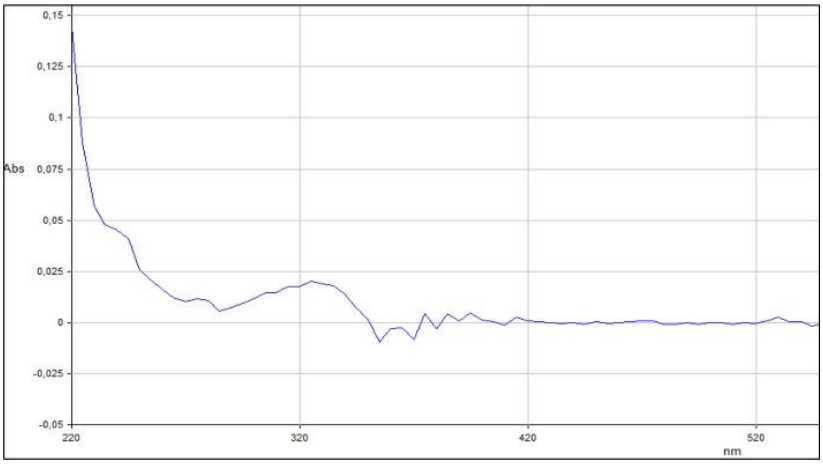


Fig. 6. Espectro referente a absorbância do bentazona, 1,00 mg L-1, na região do UV-VIS. Fonte: Arquivo próprio

A adequação do sistema foi avaliada durante a análise cromatográfica e os parâmetros observados foram N, As, K e a repetitividade avaliando o RSD. Realizou-se injeção do padrão, 1 mg L-1, respeitando um tempo de análise de 50 minutos.

De acordo com o recomendado pelo guia de orientação para procedimentos analíticos e métodos de validação, United States Food and Drug Administration (US-FDA) (2000,) Ribani et al. (2004) e Naves et al. (2014), o N em geral, deve ser > 2000; o k > 2; o As deve estar entre 0,95 e 1,15 e o RSD < 1% para n > 5. Os valores obtidos para os parâmetros avaliados encontraram-se dentro das especificações supracitadas e, o RSD obtido para n = 6 foi de 0,2 %

Faixa Linear e Efeito de Matriz

O primeiro parâmetro avaliado na validação analítica foi a faixa linear. Essa foi estudada por meio da estimativa dos parâmetros pelo Método dos Mínimos Quadrados Ordinários (MMQO), inspeção visual dos dados e tratamento de valores discrepantes. O MMQO parte da premissa que os resultados seguem a distribuição normal tem variância constante ao longo do eixo x e, são independentes. Assim, estas premissas devem ser constatadas verdadeiras nos dados trabalhados (Bomfim; Abrantes; Zamith, 2010).

Foram construídos e analisados gráficos de resíduos da regressão para verificar a presença de valores extremos, denominados de *outliers*, que são os pontos fora do intervalo **±*t*(1-α/2;n-2)*Sres***, sendo Sres o desvio

padrão dos resíduos da regressão (Bomfim; Abrantes; Zamith, 2010). Como o MMQO é muito sensível à presença de *outliers,* esses foram identificados e tratados aplicando o teste de resíduos padronizados de Jacknife (Souza; Junqueira, 2005). Este teste foi aplicado sucessivamente até que novos *outliers* não fossem detectados ou, até uma exclusão máxima de 22,2% no número original de resultados (Pinheiro et al., 2010).

Na Fig. 7 estão representados os gráficos exploratórios dos resíduos de regressão (resíduos da regressão versus níveis de concentração) de bentazona avaliados em três meios: branco analítico, água do Rio Canas e água da nascente. As linhas em pontilhado nestes gráficos correspondem a **$\pm t(1-\alpha/2;n-2)S_{res}$**, que é o intervalo de variação aceitável para os resíduos de regressão representados nos gráficos. Os perfis destes gráficos de resíduos mostram que não houve tendências visuais que demonstrassem heteroscedasticidade ou desvio de linearidade.

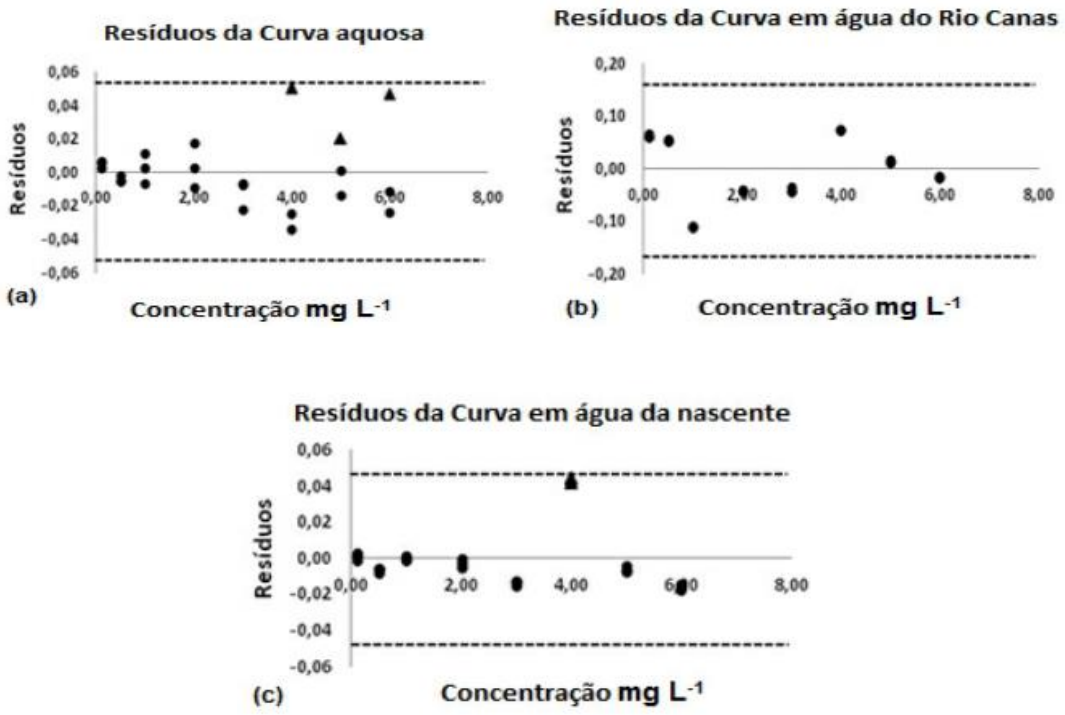


Fig. 7. Gráfico dos resíduos de regressão para bentazona nos três meios estudados ▲ = valores extremos ● = resíduos de regressão. Fonte: Arquivo próprio

Os intervalos de confiança dos resíduos **±*t*(1-α/2;n-2)*Sres***, observados na Fig. 7, sugerem a presença de três *outlier* em 4, 5 e 6 mg L^{-1}, na curva analítica em meio a água mili-q. Na curva analítica em meio à água da nascente observou-se comportamento similar, com três valores extremos em 4 mg L^{-1}. Já na curva analítica em meio a água do Rio Canas não foi observado qualquer *outlier*. Estes valores extremos indicados no formato de triângulo foram removidos após aplicação do teste de resíduos padronizados de Jacknife, respeitando um limite de 22,2% do número original dos dados (n = 24), conforme Pinheiro et al. (2010).

Realizada a avaliação e tratamento dos *outliers,* as premissas exigidas pelo MMQO, a normalidade (pelo teste de Ryan-Joiner), a homoscedasticidade das variâncias dos resíduos (pelo teste de Levene modificado por Brown e Forsythe) e a independência dos resíduos da regressão (pelo teste de Durbin & Watson) foram avaliadas. O teste F foi conduzido para verificar o ajuste ao modelo linear por meio da avaliação das significâncias da regressão e do desvio de linearidade avaliado contra o erro puro (Bomfim; Abrantes; Zamith, 2010). Os resultados constam na Tab. 2.

O teste de Ryan-Joiner avalia a correlação entre os resíduos de regressão para cada curva e os valores normais teoricamente esperados. É um teste similar ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Quando a correlação é próxima a 1, assume-se que os dados possuem distribuição normal e, quando o coeficiente de correlação de Ryan-Joiner (Req) é menor que o valor crítico apropriado (Rcrit), rejeita-se a hipótese nula de normalidade.

De acordo com este teste (α = 0,01), obteve-se um Req > Rcrit = 0,932 para as curvas em meio à água mili-q e água da nascente e Req > Rcrit = 0,939 para a curva em meio à água do Rio Canas (Tab. 2). Estes valores indicam que há uma correlação significativa entre os resíduos de regressão nos três meios avaliados. Assim, pode-se dizer que não há desvio da normalidade para as três curvas (Reis et al., 2015; Souza; Junqueira, 2005).

Na Fig. 8, estão representados os gráficos da normal QQ dos resíduos de bentazona em água mili-q, água da nascente e em água do Rio Canas, com seus respectivos coeficientes de correlação de Ryan-Joiner. Pode-se observar que os resíduos de regressão encontram-se centrados na média, apresentando pouca dispersão.

Tab. 2. Resultados das análises estatísticas aplicadas para verificar a normalidade, homoscedasticidade e independência dos resíduos de regressão

Parâmetros / **Curvas**	**Água Mili-q**	**Rio Canas**	**Nascente**
R_{eq} para Normalidade	0,989	0,958	0,976
d para Independência	1,91	0,586	1,37
t_L / T_{critic} for Homoscedasticidade	1,38 / 0,185	3,86 / 8,54 x 10^{-4}	2,02 / 0.574
F para significância da Regressão	1,42 x 10^6	5,20 x 10^4	9,17 x 10^6

Req = coeficiente de correlação de Ryan-Joiner; *t*L= estatística *t* de Levene; d = estatística de Durbin-Watson.

A estatística de Durbin-Watson analisa a autocorrelação, a dependência entre os resíduos de regressão. De acordo com esta estatística, os resíduos da regressão não apresentaram autocorrelação (D > dU = 1,16) (p < 0,01) para as curvas em meio à água mili-q e água da nascente, indicando a independência dos resíduos (Tab. 2). A curva obtida em meio à água do Rio Canas apresentou D < dU = 1,20, indicando dependência dos resíduos (Reis et al., 2015). Contudo, esse resultado indica apenas que as replicatas foram muito bem reproduzidas apresentando baixo CV, uma vez que são replicatas genuínas e as medidas foram realizadas de maneira aleatória, não inviabilizando assim aplicação do MMQO para estimar os parâmetros de regressão.

O Teste de Levene modificado por Brown & Forysthe analisa a igualdade das variâncias das variáveis de interesse para as populações envolvidas (Almeida; Elian; Nobre, 2008). Na avaliação da homoscedasticidade da variância dos resíduos de regressão por meio desse teste (Bomfim; Abrantes; Zamith, 2010), verificou-se que os resíduos não apresentaram variabilidade significativa para os três meios avaliados (tL>Tcrit) a um nível de confiança de 95% (Tab. 2). Neste sentido, pode-se inferir que a variabilidade foi constante ao longo das concentrações estudadas, ou seja, confirma-se a homoscedasticidade entre os resíduos de regressão. Este comportamento é

também confirmado nos gráficos dos resíduos (Fig. 8), onde observa-se a distribuição aleatória dos resíduos em torno da curva (Souza; Junqueira, 2005).

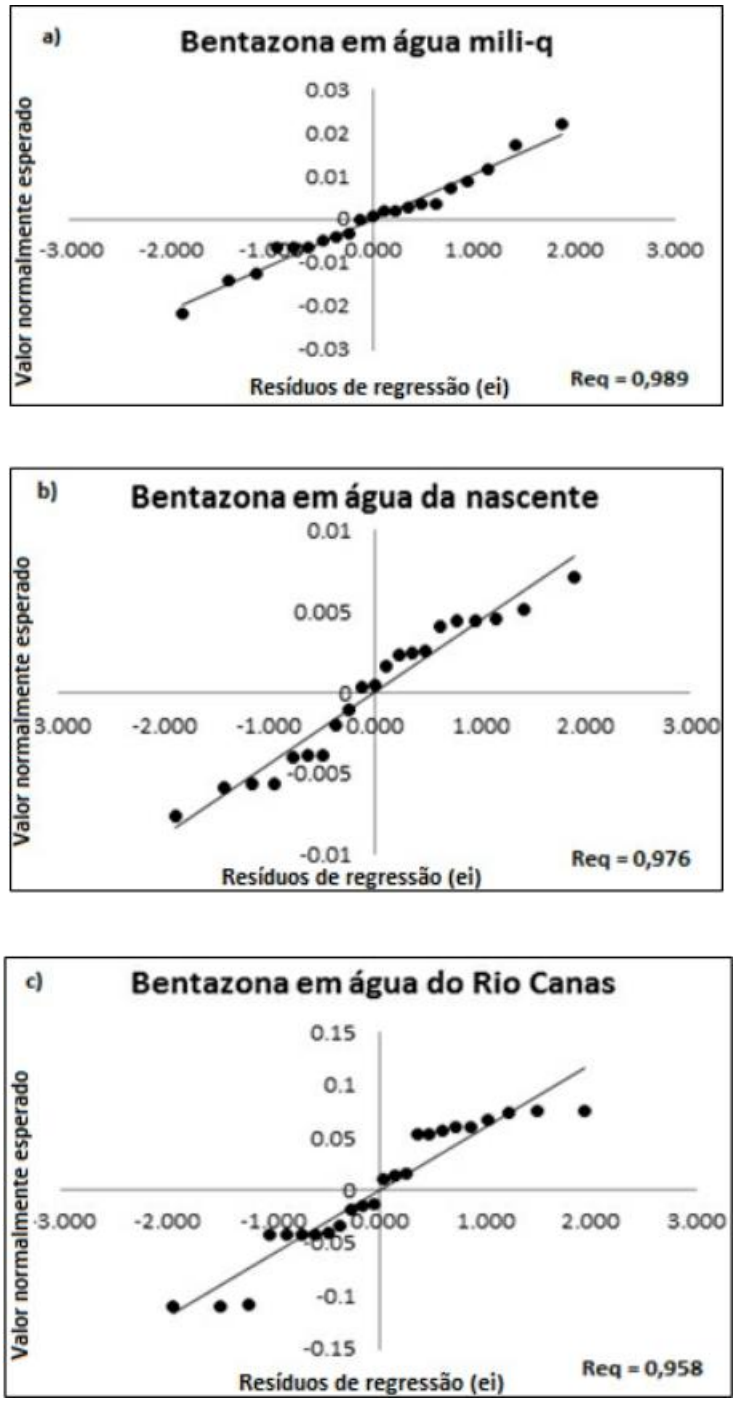


Fig. 8. Gráfico da normal QQ dos resíduos de regressão do bentazona no três meios estudados.

Depois de verificadas e confirmadas as premissas do MMQO, obteve-se as seguintes equações de regressão: Área = 1,4083 [Bentazona] – 0,0227

(R^2 = 1) para a curva em água mili-q, Área = 1,4235 [Bentazona] – 0,0875 (R^2 = 0,9996) para a curva em meio a água do Rio Canas e Área = 1,4107 [Bentazona] – 0,0249 (R^2 = 1) para a curva em meio a água da nascente (Figs. 9 a 11). De acordo com a ANOVA, as regressões para os três meios avaliados foram significativas com $p < 0,01$ ($F > Fcrit = 8,2$ para água mili-q e água da nascente e $F > Fcrit = 7,9$ para Rio Canas). Assim, pode-se dizer que o método desenvolvido para determinação de bentazona em água apresenta linearidade ou, faixa linear, compreendida entre 0,12 a 6 mg L^{-1}. O cromatograma referente à linearidade obtida para bentazona pode ser observado na Fig. 12.

Pode-se observar que não houve diferença significativa entre as inclinações das curva em meio à água mili-q e em meio à água da nascente, indicando a ausência de efeito de matriz. O mesmo comportamento foi observado ao comparar as inclinações da curva em meio à água mili-q e em meio à água do Rio Canas. Entretanto, pode-se observar que as intercessões são diferentes, indicando, possível efeito de matriz (Souza et al., 2014).

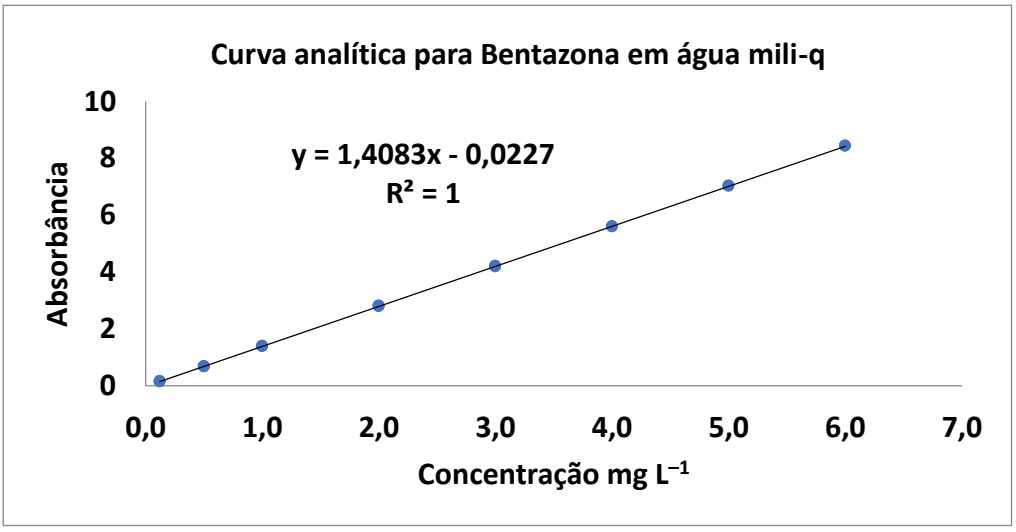


Fig. 9. Curva analítica para bentazona em água mili-q.

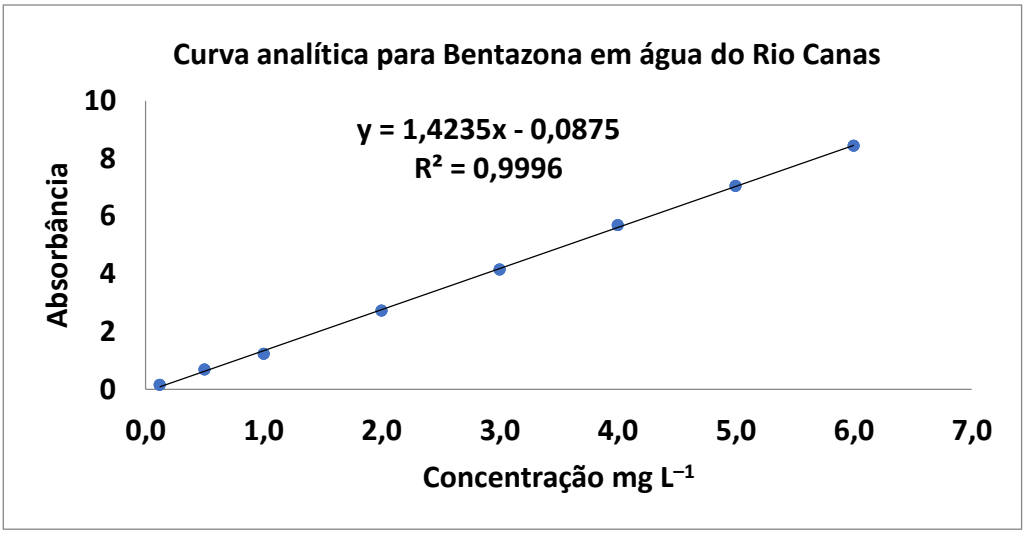


Fig. 10. Curva analítica para bentazona em água do Rio Canas

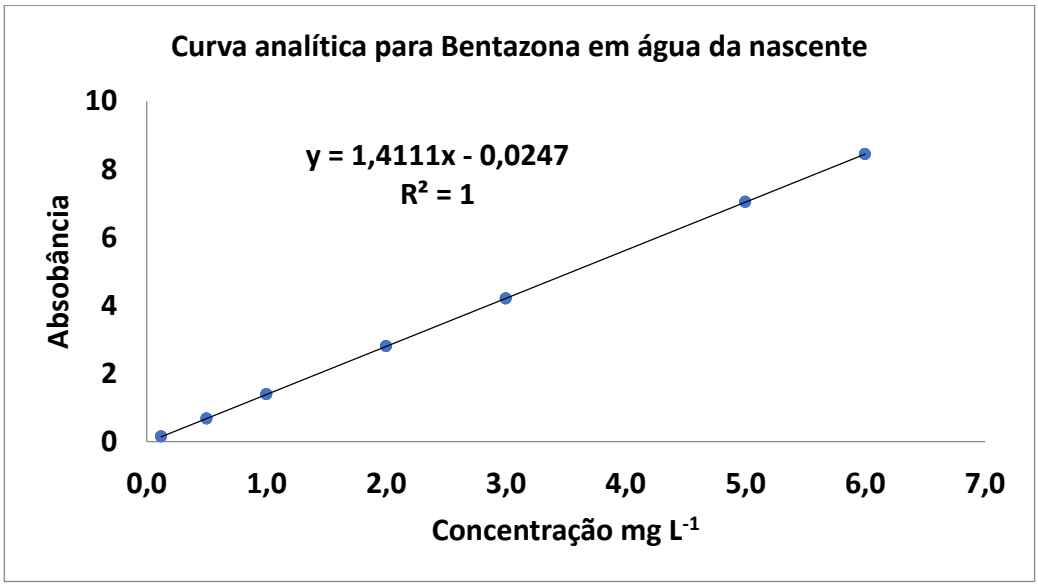


Fig. 11. Curva analítica para bentazona em água da nascente

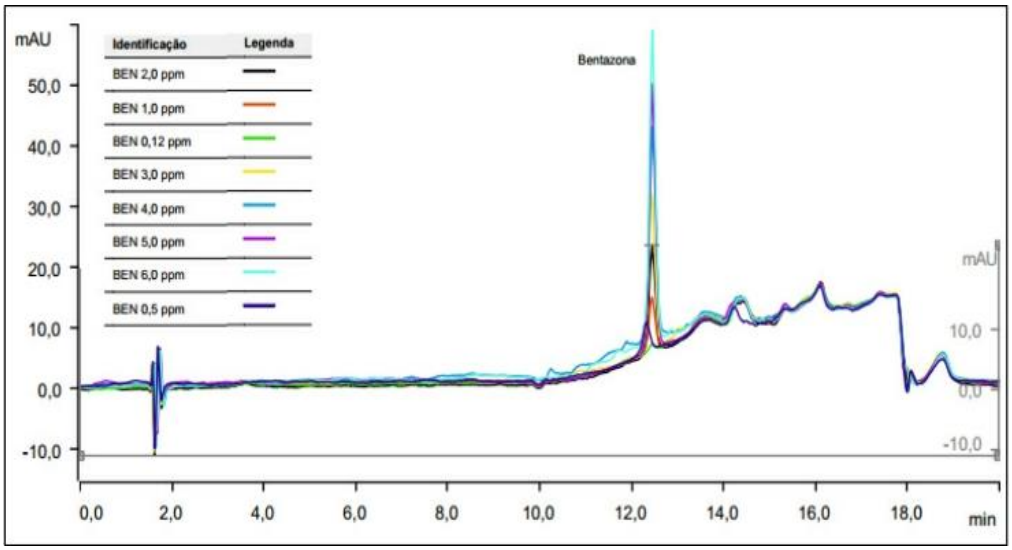


Fig. 12. Cromatograma referente a linearidade obtida para bentazona, com relação sinal/ruído acima de 3:1

Neste sentido, cromatogramas foram obtidos a partir das injeções, em triplicata, de amostras de água mili-q, do Rio Canas e da nascente fortificadas (1 mg L^{-1}) e não fortificadas. Foi possível observar que, nos cromatogramas referente as amostras não fortificadas, não houve nenhum pico de resposta cromatográfica no tempo de retenção (tR) do bentazona (12,45 minutos), não havendo evidências de que interferentes e contaminantes, possam coeluir com o analito no tR determinado. Nos cromatogramas referente as amostras fortificadas, observou-se um pico cromatográfico no tR de 12,45 minutos, referente a concentração de 1mg L^{-1} de bentazona, conforme Figs. 13 a 15.

Comparando as áreas dos picos cromatográficos obtidos, (μ = média ± DP = desvio padrão, n = 3), 1,034 ± 0,001; 1,035 ± 0,001 e 1,034 ± 0,001, em água mili-q, Rio Canas e nascente, respectivamente, observou-se que a pequena diferença verificada nos interceptos das curvas, não proporcionaram erros significativos na determinação do bentazona nos três meios avaliados. Uma vez que as áreas referente aos picos cromatográficos foram semelhantes, o tR do bentazona não sofreu alteração nos meios analisados e, houve adequada precisão (CV < 10%) e recuperação analítica (100%).

Desta maneira foi certificada a seletividade do método cromatográfico desenvolvido para determinação de bentazona em água, pois a resposta

mensurada, pico de resposta, é única e exclusivamente do analito de interesse, bentazona, e não de algum composto químico ou fisicamente semelhante, o que resultaria em um viés na resposta a ser mensurada.

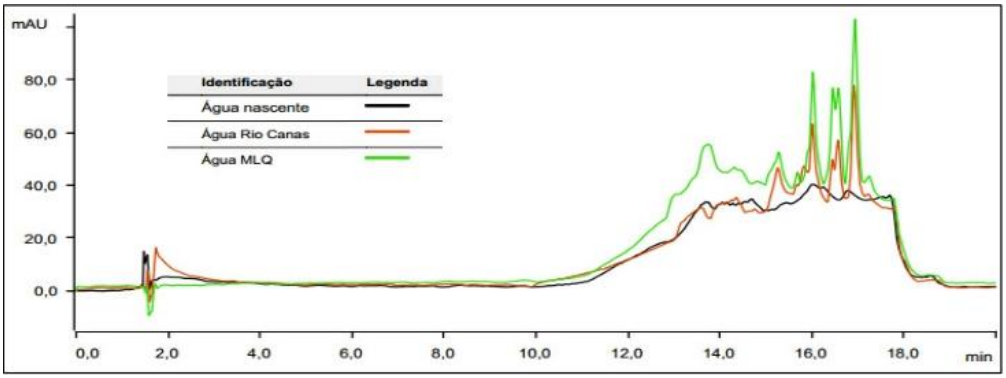


Fig. 13. Cromatograma referente as injeções de água mili-q, do Rio Canas e da nascente não fortificadas com bentazona, com relação sinal/ruído acima de 3:1

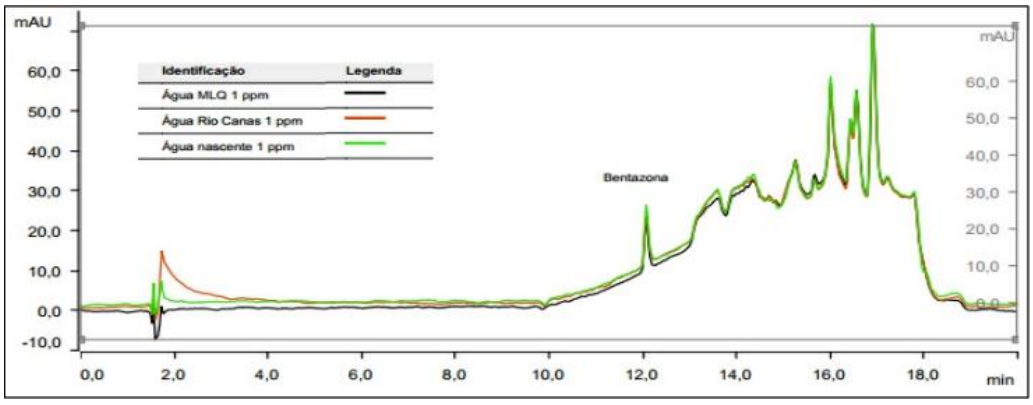


Fig. 14. Cromatograma referente as injeções de água mili-q, do Rio Canas e da nascente, fortificadas na concentração de 1 mg L-1 de bentazona, com relação sinal/ruído acima de 3:1

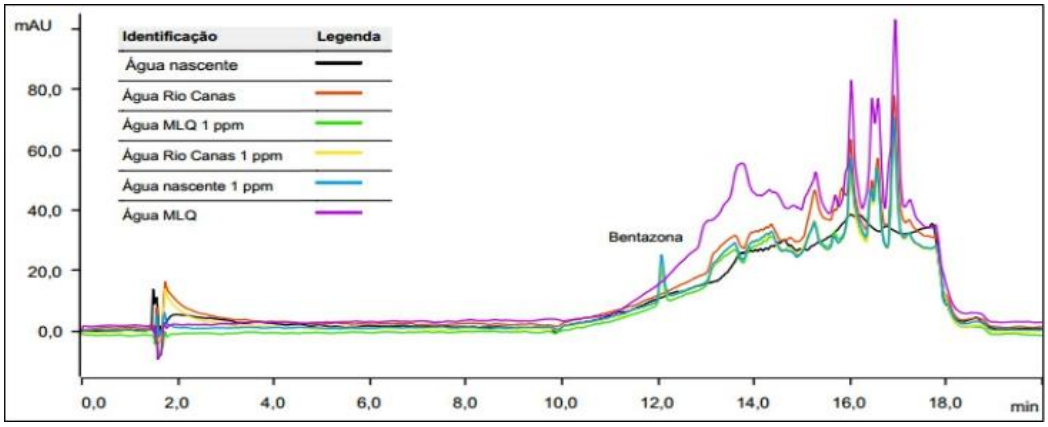


Fig. 15. Cromatograma referente a sobreposição das injeções de bentazona, 1 mg L^{-1}, nos três meios analisados, com relação sinal/ruído acima de 3:1

Limites de Detecção e Limites de Quantificação

Os Limites de Detecção e os Limites de Quantificação foram estimados a partir das relações sinal/ruído das seguintes concentrações de bentazona: 1,00; 0,14; 0,12; 0,11; 0,08 mg L^{-1}, respectivamente.

Padrões de bentazona foram injetados, em triplicata, no HPLC em ordem decrescente de concentração. Para cada amostra obteve-se um sinal, indicando a área ocupada pelo pico cromatográfico, e um ruído (linha base). Por meio destes, a relação sinal/ruído foi calculada e consta na Tab. 3.

Tab. 3. Limites de detecção e de quantificação para bentazona

Concentração (mg L^{-1})	Sinal (μ) / DP	Ruído (μ) / DP	Relação Sinal / Ruído
1	7,483 / 0%	0,108 / 0%	69,29 / 1%
0,14	1,307 / 1%	0,111 / 1%	11,82 / 7%
0,12	0,852 / 1%	0,102 / 1%	8,42 / 3%
0,11	0,636 / 1%	0,104 / 1%	6,17 / 3%
0,08	0,338 / 1%	0,110 / 1%	3,07 / 3%

μ = média da triplicada; DP = desvio padrão

As proporções sinal-ruído geralmente aceitas na validação de métodos analíticos para LD e LQ são de 3:1 e 10:1, respectivamente (INMETRO, 2007; Ribani et al., 2004). Nesse sentido, observando as relações sinal-ruído obtidas para cada uma das concentrações estudadas, determinou-se os valores de LD e LQ, 0,08 mg L^{-1} e 0,12 mg L^{-1}, respectivamente.

Precisão (Repetitividade e Precisão Intermediária) e Exatidão (recuperação)

Devido à inexistência de materiais de referência devidamente certificados para bentazona, os parâmetros recuperação e precisão (sob condições de repetitividade e precisão intermediária) foram pesquisados em ensaios com formulações em três níveis de concentração, 0,12; 0,24 e 1,20 mg L^{-1}, sendo sete replicatas independentes em cada nível.

A precisão foi obtida sob condições de repetitividade e precisão intermediária, expressa em termos de RSD e estimada por análise de

variância dos resultados de recuperação, obtidos para as sete replicatas de cada nível de concentração avaliado (INMETRO, 2011).

A exatidão do método foi investigada por meio da média de recuperação, obtida para as sete replicatas nos níveis de concentração avaliado. O critério de aceitabilidade adotado foi de média de recuperação entre 90 e 110%, conforme previsto pela ANVISA para análise de elementos a níveis traços (ANVISA, 2010).

Na Tab. 4, consta os resultados obtidos. Observa-se que a recuperação various de 97 a 100% para o nível 0,12 mg $^{L-11}$; de 96 a 98% para o nível 0,24 mg L^{-1}; de 92 a 100% para o nível de 1,20 mg L^{-1} e de 95 a 100% para a recuperação intra-dia. Estas porcentagens de recuperação obtidas encontram-se dentro do intervalo estipulado de recuperação para análise de resíduos. Os CV obtidos em todos os níveis foram inferiores a 6%, garantindo boa concordância das análises realizadas (ANVISA, 2010; INMETRO, 2007; RibanI et al., 2004). Os resultados obtidos, por meio da avaliação da repetitividade, precisão intermediária e recuperação, indicaram adequada precisão e exatidão do método analítico desenvolvido.

Tab.4. Resultados obtidos para repetitividade e precisão intermediária para bentazona

Concentração mg L^{-1}	Média ± Desvio	Recuperação (%)	CV (%)
0,120 1º Dia	0,117 ± 0,006	97,30	5,40
0,120 2º Dia	0,120 ± 0,007	99,80	5,50
0,120 3º Dia	0,121 ± 0,002	100,80	1,70
0,240 1º Dia	0,236 ± 0,016	98,20	5,30
0,240 2º Dia	0,232 ± 0,004	96,50	1,80
0,240 3º Dia	0,231 ± 0,011	96,10	4,60
1,20 1º Dia	1,108 ± 0,014	92,30	1,20
1,20 2º Dia	1,206 ± 0,027	100,5	2,20
1,20 3º Dia	1,184 ± 0,048	98,70	4,00
0,120 - Intra-dia	0,120 ± 0,01	100,00	4,54
0,240 - Intra-dia	0,230 ± 0,01	95,83	4,00
1,20 - Intra-dia	1,16 ± 0,05	95,83	4,59

Robustez do Método

A avaliação da robustez do método foi conduzida sob a variação da temperatura da coluna (± 3 °C) e composição da fase móvel (MEOH: H2O e

pH), utilizando padrão 1 mg L^{-1} de bentazona. Os dados obtidos podem ser observados na Tab. 5. A partir destes resultados verificou-se que, as áreas dos picos cromatográficos correspondente a cada injeção de bentazona não apresentaram variação significativa, a um nível de confiança de 95%. O percentual de recuperação foi superior a 90%, encontrando-se dentro do intervalo de recuperação para análise de resíduos. A conformidade do sistema, avaliando os parâmetros, K, N e As, encontraram-se dentro das especificações, conforme Ribani et al. (2004). Essas observações indicam que o método desenvolvido apresentou- se robusto diante das variações a que foi submetido.

Tab. 5. Resultados obtidos na avaliação da robustez do método para detecção e quantificação de bentazona (média ± desvio padrão relativo, n = 3)

Parâmetros	**Nível**	**Recuperação (%) ± RSD**
Temperatura	42 °C	102,8 ± 0,7
	45 °C	99,9 ± 1,1
	48 °C	102,4 ± 0,1
Composição da Fase móvel (Metanol:água)	30:70 / 85:15 pH = 2,3	98,1 ± 4,5
	30:70 / 85:15 pH = 2,5	93,1 ± 0,2
	35:65 / 90:10 pH = 2,3	99,6 ± 1,4
	35:65 / 90:10 pH = 2,5	93,1 ± 0,2
	40:60 / 95:5 pH = 2,3	100,0 ± 0,4
	40:60 / 95:5 pH = 2,5	97,4 ± 3,1

Aplicação do método desenvolvido para a determinação de Bentazona

O método foi desenvolvido e validado nas seguintes condições cromatográficas: sistema gradiente de eluição composto por duas fases

móvel, constituídas por MEOH : H2O nas proporções 35:65 e 90:10, pH 2.4 ajustado com H3PO4. Tempo total de análise cromatográfica de 20 minutos, volume de injeção 90 µL, fluxo variando em 1,00 e 1,20 mL Min-1 e, tR do analito definido em 12,45 minutos. A Fig. 16 é referente ao cromatograma obtido para bentazona após desenvolvimento e validação das condições operacionais do método.

Após desenvolvimento e validação, o método foi empregado para a determinação de bentazona em 16 amostras de água, coletadas semanalmente no Rio Canas durante os meses de outubro, novembro e dezembro de 2015. As amostras foram previamente preparadas conforme procedimentos descritos nos itens 4.2.3 e 4.2.4, empregando 1 L de água do Rio Canas em cada análise realizada.

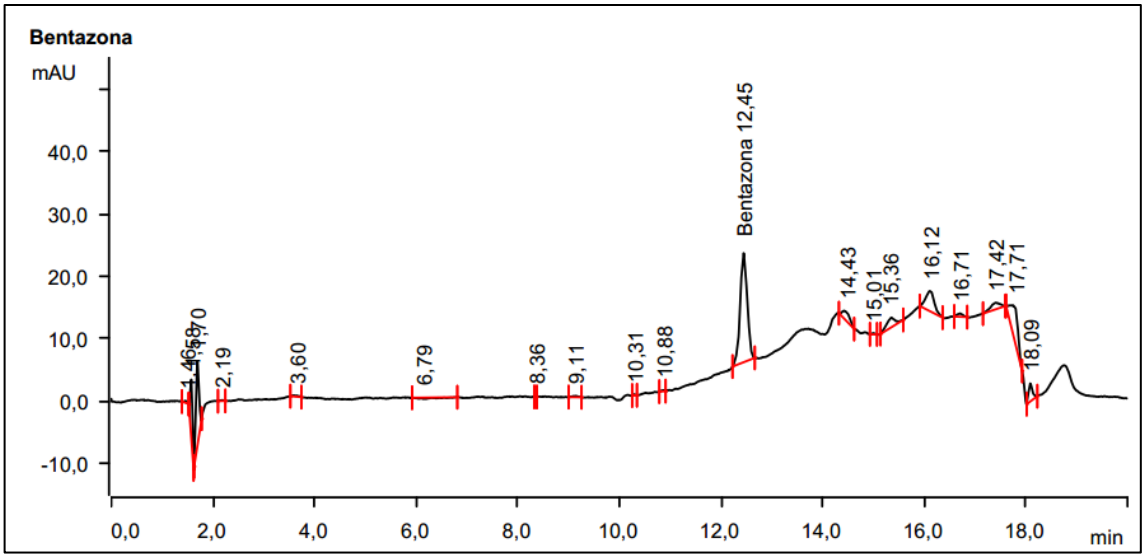


Fig. 16. Cromatograma referente a injeção de bentazona, 1 mg L^{-1}, com relação sinal/ruído acima de 3:1.

As coletas de amostras de água realizadas no Rio Canas ocorreram sob condições climáticas chuvosas (amostras 2; 13; 14; 15 e 16) e ensolaradas, demais amostras. Os teores de bentazona quantificados encontram-se na Tab. 6. As Figs 17 a 19, são referentes a cromatogramas obtidos das amostras 2, 7, e 9, respectivamente.

Tab. 6. Teores de bentazona obtidos em amostras de água coletadas no Rio Canas durante os meses outubro, novembro e dezembro de 2015 (média ± desvio padrão, n = 3)

Amostras	Concentração (mg L^{-1})	Mês	Clima
1	2,166 ± 0,006	Outubro	Sol
2	0,199 ± 0,002	Outubro	Chuva
3	3,606 ± 0,005	Outubro	Sol
4	3,642 ± 0,005	Outubro	Sol
5	3,423 ± 0,004	Novembro	Sol
6	3,415 ± 0,015	Novembro	Sol
7	3,560 ± 0,007	Novembro	Sol
8	3,717 ± 0,002	Novembro	Sol
9	5,542 ± 0,002	Novembro	Sol
10	4,886 ± 0,002	Novembro	Sol
11	2,608 ± 0,002	Novembro	Sol
12	3,597 ± 0,003	Novembro	Sol
13	D/NQ	Dezembro	Chuva
14	D/NQ	Dezembro	Chuva
15	D/NQ	Dezembro	Chuva
16	D/NQ	Dezembro	Chuva

D = Detectado NQ = Não Quantificado

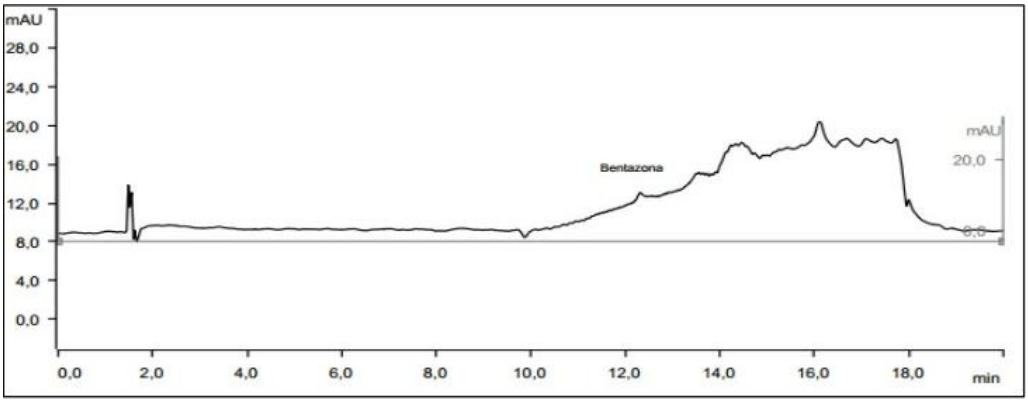


Fig. 17. Cromatograma referente a amostra 2, bentazona 0,199 mg L^{-1}, coletada no Rio Canas no mês de outubro/2015, com relação sinal/ruído acima de 3:1

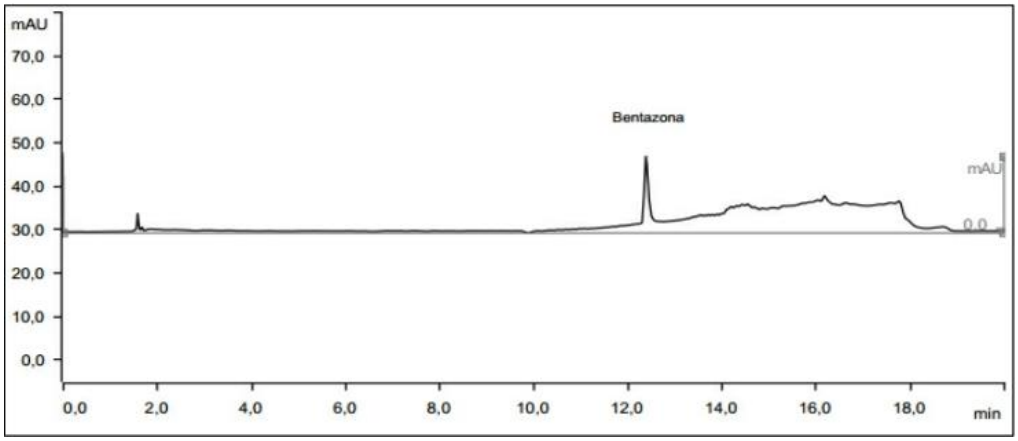


Fig. 18. Cromatograma referente a amostra 7, bentazona 3,560 mg L^{-1}, coletada no Rio Canas no mês de novembro/2015, com relação sinal/ruído acima de 3:1

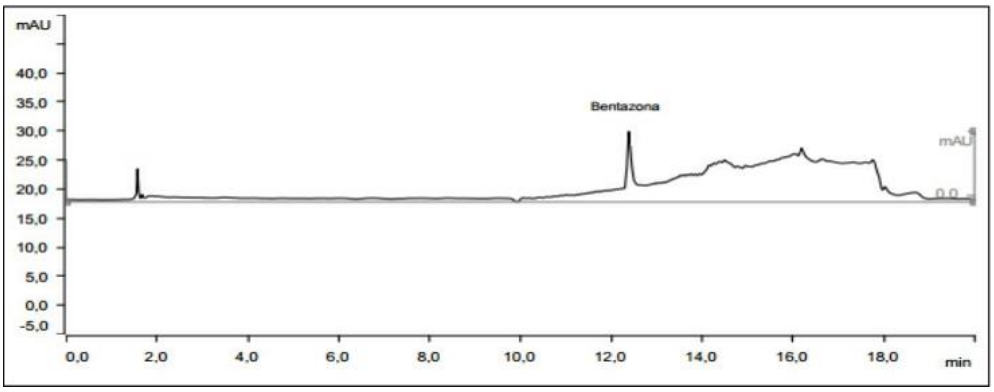


Fig. 19. Cromatograma referente a amostra 9, bentazona 5,524 mg L^{-1}, coletada no Rio Canas no mês de novembro/2015, com relação sinal/ruído acima de 3:1

Ao realizar a análise estatística pelo Teste de Tukey, observou-se que as concentrações de bentazona variaram significativamente a cada coleta realizada, exceto entre as amostras 3 e 12, realizadas nos meses de outubro e novembro, respectivamente, e entre as amostras 5 e 6, realizadas no mês de novembro.

O método predominante de aplicação do herbicida nas culturas de arroz no munícipio de Canas é por via líquida. Nesta aplicação, uma formulação é geralmente diluída em água, formando a calda que, via de regra, é aplicada na forma de gotas através de pulverização. Durante o 2º semestre de 2015, a aplicação de bentazona nas culturas ocorreu nos meses de setembro e novembro.

Após a aplicação do pesticida em uma cultura, por meio de diferentes métodos, vários processos, físicos, químicos e biológicos, determinam eu

comportamento. O destino dos pesticidas no ambiente é governado por processos de retenção (sorção, absorção), de transformação (degradação química e biológica) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial) (Spadotto, 2006). Sob influência da temperatura e luz solar, os pesticidas estão sujeitos a degradação química, bacteriana e a fotodegradação. A ocorrência desses processos podem ter contribuído para que diferentes concentrações de bentazona fossem obtidas durante as coletas realizadas nestes meses.

Spadotto (2006) menciona que as condições meteorológicas, localização da área na topografia e práticas de manejo agrícola podem, entre outros, afetar o destino dos pesticidas no ambiente. O volume, a intensidade e a frequência das chuvas têm grande influência no transporte e na perda de pesticidas, através do escoamento superficial e da percolação da água no solo.

A baixa concentração de bentazona obtida na amostra 2 (0,199 mg L^{-1}) e a não quantificação (somente detecção) de bentazona nas amostra 13 a 16, pode ser em decorrência ao período chuvoso observado nestas semanas dos meses de outubro e dezembro/2015. Além da chuva intensificar os processos supracitados, o aumento do volume de água favorece a diluição dos pesticidas e, consequentemente, menores concentrações foram quantificadas.

No período de chuva, grande parte da matéria orgânica presente no solo pode sofrer escoamento superficial. Esta matéria orgânica contida no solo e em águas naturais encontram-se como substâncias húmicas (SH). Essas substâncias são uma mistura complexa de moléculas, semelhantes entre si e formadas pela decomposição biológica e enzimática de vegetais no solo. São transportadas às águas naturais por processos de lixiviação, escoamento e/ou podem, também, ser formadas diretamente no meio aquático por decomposição de plantas e organismos aquáticos (Toscano; Ribeiro; Rocha, 2000).

As interações destas SH com compostos orgânicos antropogênicos, como os pesticidas, estão relacionadas com efeitos de adsorção, solubilidade, hidrólise, processos microbiológicos e fotossensibilizantes. O efeito solubilizante do material húmico sobre compostos orgânicos pode

desempenhar importante papel na dispersão, mobilidade e transporte desses produtos no ambiente aquático (Toscano; Ribeiro; Rocha, 2000).

O pesticida pode ser transportado pela água da chuva que escoa superficialmente e pelo solo erodido, sendo levado às partes mais baixas da topografia, podendo chegar até os rios, córregos, lagos e açudes. O pico de concentração de pesticidas em águas superficiais é registrado logo após períodos chuva (Spadotto, 2006). Pode-se dizer que esse evento é observado quando se analisa a diferença entre as concentrações de bentazona quantificadas nas amostras 2 e 3 (0,199 e 3,606 mg L^{-1}), respectivamente.

Entende-se que, possivelmente, no período pós-chuva, há um aumento na concentração de pesticidas em rios localizados próximo as plantações que recebem a água drenada das culturas. Assim, é possível inferir que a diferença não significativa (Teste de Tukey), obtida entre as concentrações de bentazona das amostras 3 e 12, seja em decorrência ao escoamento superficial. A chuva pode ter carreado uma maior quantidade de herbicida para o rio, aumentando a concentração de bentazona quantificada na amostra 3.

A aplicação do bentazona na cultura de arroz durante a 1ª semana de novembro de 2015, pode ter influenciado na obtenção de concentrações similares desse herbicida (amostras 5 e 6) e, no posterior aumento das concentrações obtidas (amostras 7; 8; 9; e 10). É recomendado manter estática a lâmina de água do cultivo, por um período mínimo de duas semanas após a aplicação do pesticida (Copatti; Garcia; Baldisserotto, 2009).

Nas culturas de arroz irrigado no município de Canas, a lâmina de água é mantida estática por aproximadamente 10 dias. Durante este período, a vazão de drenagem da água nas quadras de arroz diminui significativamente, aumentando a concentração do herbicida no interior das mesmas e, consequentemente, diminuindo-a ou mantendo-a constante na água do Rio Canas. Assim, quando a lâmina de água encontrava-se estática, obteve-se concentrações de bentazona similares (amostras 5 e 6) e, quando a vazão de drenagem da água foi normalizada nas quadras de arroz, obteve-se valores maiores de bentazona nas amostras coletadas posteriormente (amostras 7; 8; 9 e 10).

Conforme já mencionado, o Brasil carece de uma legislação mais eficiente que determine os limites de concentração máxima para a maioria dos

pesticidas comercializados. A legislação anterior, Portaria MS nº 518/2004, a Portaria atual do MS nº 2.914/2011, define VMP para bentazona sendo como 0,300 mg L^{-1}. Nesse sentido, o método desenvolvido neste estudo, pode ser aplicado para vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de qualidade, uma vez que atende ao VMP para bentazona estabelecido pelo ministério da saúde.

Ao analisar as concentrações de bentazona obtidas nas amostras de água coletadas no Rio Canas, foi possível observar que todos estes valores (Tab. 6) foram superiores ao VMP, exceto amostra 2, onde bentazona foi quantificado na concentração referente a 0,199 mg L^{-1}.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio do estudo realizado foi possível obter um levantamento das áreas de cultivo de arroz irrigado localizada no município de Canas, selecionando o Rio Canas localizado próximo a essas culturas, assim como, o herbicida bentazona, que nestes cultivos são aplicados no controle às ervas daninhas.

O método desenvolvido para detecção e quantificação de bentazona em água foi validado após a verificação e certificação de todas as figuras de mérito e premissas que são sugeridos na validação de um método analítico laboratorial (faixa linear e efeito matriz, limites de detecção e quantificação, precisão, exatidão e robustez).

No estudo das figuras de mérito foram obtidos níveis de recuperação do analito superiores a 90 %. Os CV observados em todas as análises foram inferiores a 6%, garantindo concordância entre os procedimentos realizados, indicando que o método desenvolvido apresentou adequada precisão e exatidão. Após a verificação e certificação de todas as premissas, foi possível validar o método para determinação de bentazona em água.

Aplicando o método desenvolvido foi possível quantificar resíduos de bentazona em amostras de água do Rio Canas, durante os meses de outubro, novembro e dezembro de 2015. As concentrações de bentazona em água variaram de 0,199 a 5,524 mg L^{-1}, valores são superiores ao VMP, 0,3 mg L^{-1},

estabelecido pelo Ministério da Saúde para estar presente em água de consumo humano.

A legislação, no que diz respeito à validação de metodologias, tem algumas vertentes e diferentes interpretações. A legislação brasileira tem sido mais bem definida por meio de resoluções e recomendações do INMETRO e ANVISA, inspiradas em diretrizes da ICH e do grupo EURACHEM. Para que um estudo de validação seja conduzido com sucesso é necessário que se tenha amplo conhecimento da legislação referente às substâncias em estudo (pesticidas) e das diretrizes propostas pelas agências reguladoras que atuam na(s) área(s) em questão.

Devido importância de se conhecer e determinar as concentrações de pesticidas em águas, mais estudos são necessários para determinar e entender os processos de dispersão, transporte, degradação, adsorção, hidrólise, entre outros, no ambiente. Novos métodos analíticos mais sensíveis e robustos que correlacionem o desenvolvimento e a otimização de maneira lógica e organizada devem ser desenvolvidos e validados a fim de facilitar a detecção e quantificação destes compostos em diferentes matrizes, como água e alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANA - Agência Nacional de Águas; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, Brasil, 2011.

Ali, U. et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in south asian region: A review. Science of The Total Environment, v. 476-477, p. 705–717, abr. 2014.

Almeida, A.D.E., Elian, S., Nobre, J. Modifications and alternatives to the tests of Levene and Brown & Forsythe for equality of variances and means. Revista Colombiana de Estadística, v. 31, n. 2, p. 241–260, 2008.

Andrade, A. S. et al. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em munícipio do Alto Paranaíba - MG. Quimíca Nova, v. 34, n. 7, p. 1129–1135, 2011.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. A Resolução RDC no 27 de 17 de maio de 2012 - Diário Oficial da União, 2012.

ANVISA - Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. D.O.U - Diário Oficial da União, Brasil, p. 1-15, 2010.

APHA - American public health association (AWWA), Water environmental federation (WEF). Standart methods for the examination of water and wastewater, 20 ed. Washington, 1999.

Araujo, P. Key. Aspects of analyticas method validation and linearity evaluation. Journal of Chromatography B, v. 877, n. 23, p. 2224–2234, ago. 2009.

Asada, K. Production and Scavenging of Reactive Oxygen Species in Chloroplasts and Their Functions. Plant Physiology, v. 141, n. 2, p. 391–396, 1 jun. 2006.

Avaliação do potencial de periculosidade ambiental (PPA) - Qualidade ambiental. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/avaliacao-do-potencial-de- periculosidade-ambiental-ppa>. Acesso em: 13 out. 2015.

Barber, J. Photosytem II. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics, v. 1365, n. 1-2, p. 269–277, jun. 1998.

Bomfim, M.V.J., Abrantes, S.M.P., Zamith, H.P.S. Validação de método analítico para determinar a migração de ε-caprolatama das embalagens para alimentos gordurosos. Quimíca Nova, v. 33, n. 5, p. 1114–1118, 2010.

Cerejeira, M. et al. Pesticides in portuguese surface and ground waters. Water Research, v. 37, n. 5, p. 1055–1063, mar. 2003.

Copatti, C. E., Garcia, L.D.O., Baldisserotto, B. Uma importante revisão sobre o impacto de agroquímicos da cultura de arroz em peixes. Biota Neotropica, v. 9, n. 4, p. 235–242, dez. 2009.

EURACHEM. Euachem guide: The fitness for purpose of analytical methods - A laboratory guide to method validation and related topics. Eurachem Guide, 2014. Disponível em: <http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>. Acesso 17 nov. 2015.

Green, J. et al. Analytical method validations. In: Analytical Chemistry News and Features. 2a ed. Amsterdam, NL, p. 1–532, July, 2011.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente Recursos Naturais e Renováveis. Requisito legal e competência do Ibama Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Renováveis. Disponível em: http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/avaliacao-do-potencial-de-ericulosidade-ambiental-ppa.pdf. Acesso em: 03 mar. 2015.

INMETRO - Instituto Nacioanal de Metrologia Qualidade e Tecnologia - Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008, 2011. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_04.pdf>. Acesso em: 9 dez. 2015.

Macedo, R.S. et al. Effects of the herbicide bentazona on growth and photosystem II maximum quantum yeil of the marine diatom *Skeletonema costatum.* Toxicology in Vitro, v. 22, n. 3, p. 716–722, 2008.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Consultas Pública. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/legislacaoconsultas-publicas>. Acesso em: 13 out. 2015. Disponível em: <http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>. Acesso17 nov. 2015.

MONSANTO. Ficha de informações de segurança de produtos químicos, 2014. Disponível em: <http://www.monsanto.com/globalbr/produto/documents/roundup-original- di-fispq.pdf>. Acesso em 23 ago. 2015.

Moraes, P.V.D., Rossi, P. Comportamento ambiental dos agrotóxicos. Scientia Agraria Paranaensis, v. 9, n. 3, p. 22–35, 2010.

Nogueira, E. N. et al. Currently used pesticides in water matrices in central-wersten Brazil. Journal Braz. Chem. Soc, v. 23, n. 8, p. 1476–1487, 2012.

Pinto, G.M.F., Jardim, I.C.S.F. Determination of bentazon residues in water by high- performance liquid chromatography. Validation of the method. Journal of chromatography A, v. 846, n. 1-2, p. 369–374, 1999.

Pourata, R. et al. Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO2 powders under irradiation of UV-C light. Desalination, v. 249, n. 1, p. 301–307, nov. 2009.

Primel, E.G. et al. Poluição da águas por herbicidas utilizados nos cultivo de arroz irrigado na região central do Rio Grande do Sul: Predição teórica e monitoramento. Química Nova, v. 28, n. 4, p. 605–609, ago. 2005.

Reis, M. A. et al. Determination of fenofenadine in hank's balanced salt solution by high-performance liquid chromatografy with ultraviolet detection: Application to caco-2 cell permeability studies. Biomedical chromatography : BMC, v. 29, n. 4, p. 537–544, abr. 2015.

Ribani, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

Ribeiro, M.L. et al. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: Avaliação preliminar. Quimica Nova, v. 30, n. 3, p. 688–694, 2007.

Rozet, E. et al. Advances in validations, risk and uncertanily assessment of bioanalytical methos. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 55, n. 4, p. 848–858, jun. 2011.

Scorza, R.P. Pesticidas, Agricultura e Recursos Hídricos. Embrapa Meio Ambiente, p. 1–9, 2006.

Sharma, B.M. et al. Environment and human exposure to persisten organic pollutantes (POPs) in India: A systematic review of recent and historical data. Environment International, v. 66, p. 48–64, maio 2014.

Silva, M.R., Campos, A.C.E., Bohm, F.Z. Agrotóxicos e seus impactos sobre ecossistemas aquáticos continentais. SaBios-Revista de Saúde e Biologia, v. 8, n. 2, p. 46–58, 2013.

Silva, E., Cerejeira, M.J. Avaliação do risco de pesticidas individuais e suas misturas em águas de superfície. Revista de Ciências Agrárias, v. 35, n. 2, p. 32–42, 2012.

Silva, I.P.D.F.E. et al. Photosystem II inhibitor herbicides. Brazilian Journal of Biosystems Engineering, v. 7, n. 1, p. 12–22, 2013.

Silva, M.F.D.O.E., Costa, L.M. A indústria de defensivos agrícolas. BNDS Setorial, v. 35, p. 233–276, 2010.

Souza, J.F. et al. Development and validation of spectrophotometric method for the determination of brimodine into ocular implants. World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, v. 3, n. 2, p. 927–941, 2014.

Souza, S.V.C., Junqueira, R.G. A produce to assess linearity by ordinary least squares method. Analytica Chimica Acta, v. 552, n. 1-2, p. 25–35, nov. 2005.

Spadotto, C.A. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar, v. 2, n. January, p. 1–9, 2006.

Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. Disponível em: <http://www.degruyter.com /view/j/pac.2002.74.issue-5/pac200274050835/pac200274050835.xml>. Acesso em 02 dez. 2015.

Toscano, I. A., Ribeiro, M.L., Rocha, J.C. Determination of carbaryl by elisa (enzym-linked immunosorbent assay) and HPLC with photodiode array detection. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 466–471, 2000.

Veiga, C.M.M. et al. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do sudeste do Brasil. Cad.Saúde Píblica, v. 22, n. 11, p. 2391–2399, 2006.

Yadav, I.C. et al. Currente statur of persisten organic pesticides residues in air, water, and soil, and theis possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. Science of The Total Environment, v. 511, p. 123–137, abr. 2015.

Zanella, R. et al. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters. Journal of Separation Science, v. 26, n. 9-10, p. 935–938, 1 jul. 2003.

Zanella, R. et al. Herbicides persistence in rice paddy water in southern Brazil.. In: Hasaneen, M. N. A. E. Herbicides - Mechanism and Mode of Action. 1ª ed; Rijeka, Croacia. p. 183–204, dez, 2011.

CAPÍTULO XIV

Qualidade das águas de três reservatórios para abastecimento público na região metropolitana de São Paulo (RMSP)

*Daniel C. V. R. Silva[1], Amrita K.K.C. Lopes[2], Sheila Cardoso-Silva[3,4], Lucas G. Queiroz [2], Douglas A. Alamino[5], Teresa C.B. Paiva[2], Marcelo L.M. Pompêo[6]

[1]Instituto de Estudos do Xingu, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, São Félix do Xingu-PA
[2]Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP
[3]Universidade Federal do Acre, Programa em Ecologia e Gestão de Recursos Naturais, Rio Branco-AC
[4]Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP
[5]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco-PR
[6]Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP

*daniel.clemente@unifesspa.edu.br

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-14

RESUMO

A região metropolitana de São Paulo (RMSP) é densamente povoada, necessitando de uma quantidade significativa de água para suprir as demandas de sua população. Os reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro são os mais importantes para o abastecimento público, mas têm passado por processos massivos de degradação de suas águas, reduzindo a qualidade das mesmas, tanto para a população, quanto para os organismos aquáticos que vivem no meio. Este capítulo visa apontar, baseado em um estudo realizado em 2013, e atualizado com dados de 2020, os principais aspectos físicos, químicos e toxicológicos das águas dos três reservatórios, comparando-os em função da qualidade de suas águas. Como resultado dessa pesquisa, podemos concluir que o reservatório Paiva Castro seria o menos impactado, em comparação com os outros dois corpos hídricos. Conclui-se também a necessidade de políticas mais pontuais e eficientes na gestão dos corpos hídricos em âmbito estadual.

Palavras-chave: Qualidade da Água; RMSP; Guarapiranga; Billings; Paiva Castro; IET

INTRODUÇÃO

Os corpos d'água, como rios, lagos, lagoas, mares e oceanos são receptores finais de fontes pontuais e difusas de poluição. As fontes pontuais são facilmente identificáveis e referem-se a lançamentos específicos e individualizados como efluentes domésticos (esgotos) e industriais. Nas fontes difusas, as encostas e outros planos geográficos que fazem parte das bacias hidrográficas são "lavadas" pela ação das chuvas, desta maneira aumentando as concentrações de diversas substâncias nas águas, interferindo diretamente em todos os processos físicos, químicos e biológicos do meio. Entre as fontes difusas estão aquelas proveniente de áreas agrícolas e de criação de animais.

As fontes de poluição podem afetar em maior ou menor grau o equilíbrio dinâmico dos ecossistemas aquáticos, e, para compreender tais processos, análises físicas, químicas e toxicológicas são imprescindíveis, fornecendo dados sobre o grau de contaminação e os possíveis efeitos na biota (Zagatto e Bertoletti, 2008). É importante ressaltar que o controle da poluição dos ecossistemas aquáticos é capaz de garantir o consumo de uma água de qualidade (potabilidade), além da manutenção dos serviços ecossistêmicos providos por estes corpos d'água, como fontes de alimentos, serviços culturais, educacionais e recreacionais, e também de serviços reguladores que garantem a ciclagem de nutrientes e o equilíbrio das cadeias tróficas aquáticas (Townsend et al., 2010).

Como exemplo de um ambiente suscetível a diversos impactos antrópicos, incluindo a dispersão de poluentes, os reservatórios são corpos hídricos que já foram incorporados às paisagens das grandes cidades, formados pelo antigo leito de um determinado rio e o barramento de suas águas, constituindo uma matriz de interação entre áreas preservadas, degradação do solo, qualidade da água, biodiversidade e usos múltiplos da água (Tundisi, 2008). A construção da barragem provoca alterações físicas e químicas tanto a montante (acima do reservatório) quanto a jusante (abaixo do reservatório). Estes corpos hídricos recebem uma grande quantidade de cargas poluidoras, que podem causar toxicidade à biota, e com consequências prejudiciais à saúde da população humana que reside no entorno desses mananciais.

As represas Guarapiranga, Billings e Paiva Castro estão entre os principais reservatórios que abastecem a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). As áreas do entorno desses corpos hídricos têm variados níveis de ocupação populacional e recebem grande carga de efluentes sanitários e industriais diariamente, sem tratamento prévio. Os despejos irregulares provocam a deterioração da qualidade das águas dos mananciais, com consequências econômicas, considerando o maior custo para o seu tratamento; e, principalmente, consequências ecológicas, com a degradação do meio ambiente e efeitos nocivos à saúde humana.

Considerando a importância desses mananciais para a RMSP, este capítulo resume um estudo feito por Silva (2013), com algumas modificações (atualizações) sobre a qualidade das águas das três represas, considerando os parâmetros físicos, químicos e biológicos. As amostragens da coluna da água integrada foram realizadas em condições climáticas distintas, nos períodos seco e chuvoso. Todos os parâmetros analisados foram comparados ao que é preconizado pela legislação vigente (Conama n° 357/05). A partir das análises, o autor discutiu os efeitos destes parâmetros para a saúde das populações locais e de organismos aquáticos, relacionando estatisticamente os dados e indicando caminhos possíveis para a preservação desses mananciais.

Neste capítulo discutiremos também alguns parâmetros limnológicos associados ao processo de eutrofização, incluindo as variáveis utilizadas para análise do Índice de Estado Tróficos (IET): Fósforo total e Clorofila-*a* (índice atualizado sem o uso do disco de Secchi). O intuito é enriquecer o conhecimento dos leitores quanto a cada um destes parâmetros e suas implicações sobre a qualidade das águas.

HISTÓRICO DOS PRINCIPAIS RESERVATÓRIOS QUE ABASTECEM A REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO (RMSP)

Reservatório Guarapiranga

A Represa Guarapiranga está localizada na porção sudoeste da RMSP. Com uma área de drenagem de 702 km^2, abrange totalmente os territórios de Itapecerica da Serra e Embu-Guaçu, parcialmente os de São Paulo e Embu, e uma pequena porção territorial de Juquitiba, São Lourenço da Serra e Cotia. É

delimitada pelas bacias dos rios Pinheiros e Tietê ao norte, a leste pela bacia do reservatório Billings, a oeste pela bacia do Rio Cotia e, ao sul pela Serra do Mar (FUSP/CBH-AT, 2002; Oliver e Ribeiro, 2014). Por conta de 70% de seu perímetro ser ocupado pelo município de São Paulo, é considerada um reservatório urbano (Rodrigues, 2011), conforme apresentado pela Fig. 1.

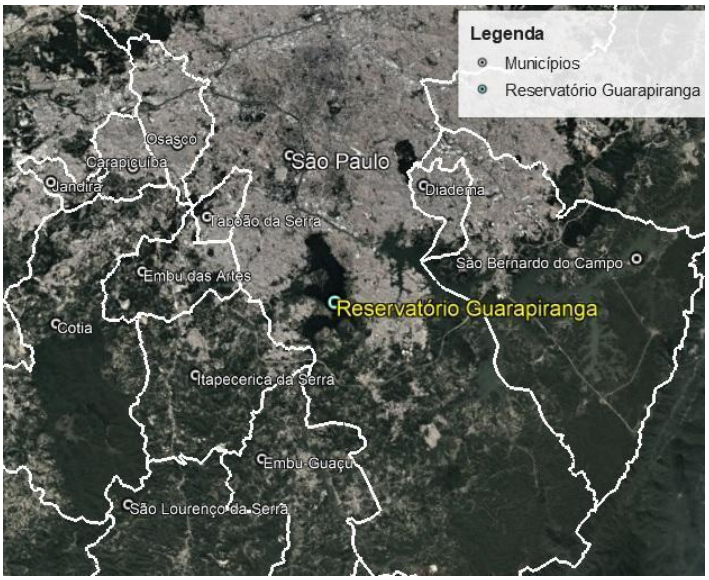


Fig. 1. Distribuição da Represa Guarapiranga entre os municípios. Fonte: O autor (2020).

O Reservatório Guarapiranga foi construído entre 1906 e 1908, a partir do represamento de um dos afluentes do Rio Pinheiros, o Rio Guarapiranga. Esta medida foi tomada em vista da necessidade de regularização da vazão do Rio Tietê que, por conta do início da operação da primeira Hidrelétrica da Companhia Energética *Light* no Brasil e da Usina de Parnaíba, estava com sobrecarga no consumo de água por parte das turbinas das usinas e precisava ser regularizado para a ampliação da produção de energia elétrica (CETESB, 1991).

Após a década de 30, foi atribuído ao Reservatório o uso de suas águas para abastecimento e controle de cheia de sua própria represa, não sendo mais utilizado para a regulação do Rio Tietê (Silva, 2013). A partir da década de 70 e, principalmente da de 80, núcleos urbanos passaram a se instalar no entorno do represamento, dando início aos impactos na vazão da represa. Para que esta tivesse, então, sua vazão regularizada, construiu-se a interligação do Braço

Taquacetuba da Represa Billings com o Rio Parelheiros, que assegurou um aumento da sua capacidade produtora, com o acréscimo de montantes entre dois a quatro mil litros de água por segundo (Cardoso-Silva, 2008). Esse aumento na produção favoreceu ainda mais o adensamento da população residente, que apresentou um crescimento de quase 40% entre os anos de 1991 e 2000 (PSP, 2006) e intensificou a degradação da qualidade da água devido ao crescimento proporcional da produção de esgoto e poluição (Whately e Cunha, 2006).

No ano de 2003, foi constatado que, na região da sub-bacia Guarapiranga, 59% de toda a área já se encontrava alterada por ações humanas. Desse total, 16% das alterações foram promovidas por usos urbanos e o restante, por usos diversos como agricultura, mineração e solo exposto (ISA, 2006). Na época, a sub-bacia possuía ainda 37% de vegetação remanescente da Mata Atlântica. (Whately; Cunha, 2006). Pompêo et al. (2013) ainda complementa que as atividades com maior presença na bacia nesta época foram a mineração (de areia e caulim), o lazer (principalmente esportes náuticos), a agricultura e o surgimento de alguns pólos industriais.

Estima-se que, para o primeiro semestre de 2020, a Represa do Guarapiranga recebeu uma média de 17,5 m³/s (vazão natural) de água de seus afluentes (SABESP, 2020), de forma a abastecer cerca de 4,9 milhões de pessoas da zona sul e sudeste de São Paulo, além de ser receptora também de cerca de 0,465 m³/s de esgoto doméstico (Cunha et al., 2020). Oliver e Ribeiro (2014) pontuam que a represa é um dos mananciais mais ameaçados que abastecem a região. Sabe-se que a ocupação acelerada e desordenada de seu entorno nos anos 70 e 80 contribuiu para o processo de eutrofização das represas do Sistema Guarapiranga-Billings, ao passo que sua profundidade rasa (de máxima de 13 metros) contribui até hoje para o acúmulo de poluentes e a proliferação sazonal fitoplanctônica, incluindo cianobactérias capazes de produzir cianotoxinas prejudiciais à saúde humana e animal, fornecendo riscos à população que utiliza essas águas, mesmo tratadas, para consumo (Oliver; Ribeiro, 2014).

Reservatório Billings

A represa Billings se localiza à sudeste da RMSP, de forma a ter limites, à oeste, com a Bacia Hidrográfica de Guarapiranga, e ao sul, com a Serra do Mar (Nishimura, 2008; Alves da Silva et al., 2009; Silva, 2013). Sua área de drenagem abrange todo o município de Rio Grande da Serra e, parcialmente, os de Diadema, Ribeirão Pires, Santo André, São Bernardo do Campo e São Paulo, conforme demonstrado na Fig. 2.

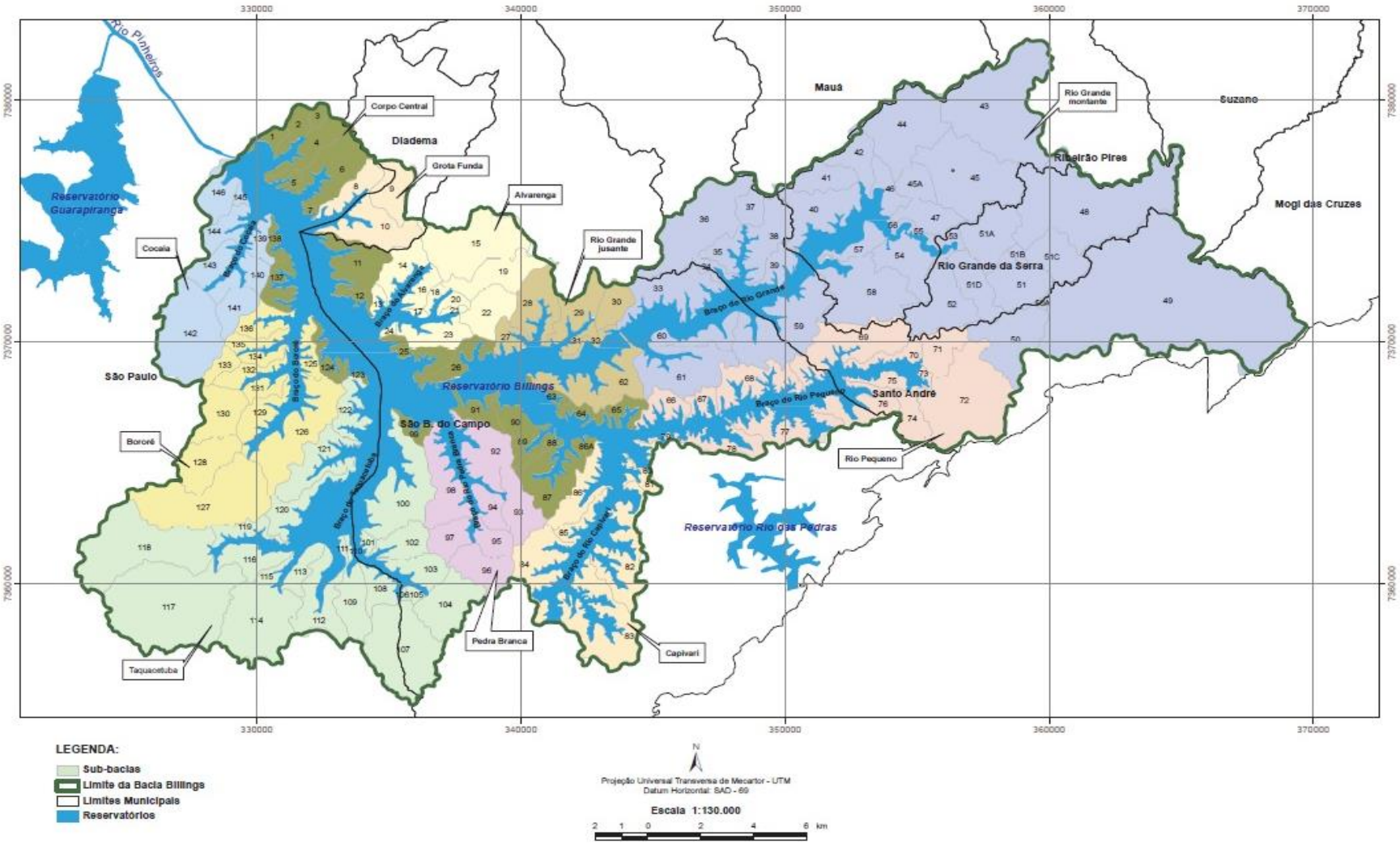


Fig. 2. Bacia hidrográfica da Billings, municípios limítrofes, sub-bacias e braços da represa Billings. Fonte: (COBRAPE; CPLA, 2010).

Possui formato irregular, motivo pelo qual foi subdividida em oito unidades, os chamados braços, que se relacionam com 11 sub-regiões: Corpo Central, Alvarenga, Bororé, Capivari, Cocaia, Grota Funda, Pedra Branca, Rio Grande (a jusante da Barragem Anchieta), Rio Grande (a montante da Barragem Anchieta), Rio Pequeno e Taquacetuba (Nishimura, 2008; Cardoso-Silva et al., 2014).

A construção do reservatório Billings se iniciou em 1925, tendo sido autorizada pelo Decreto Federal nº 6.884, assinado pelo Presidente Artur Bernardes, cuja gestão ocorreu de 1922 a 1926 (Alves et al., 2010). O local ocupado atualmente pelo reservatório foi inicialmente inundado em 1927, com a construção da Barragem de Pedreira, implementada no curso do Rio Grande. Esse projeto foi de responsabilidade da *Light* e teve como intuito aproveitar as águas do Alto Tietê e o desnível da Serra do Mar para a geração de energia elétrica, através da Usina Hidrelétrica (UHE) de Henry Borden, localizada em Cubatão (Capobianco e Whately, 2002; Whately, 2003; Cardoso-Silva et al., 2014).

Nos anos 40, devido à consolidação do parque industrial automobilístico e, consequentemente, da ampliação das oportunidades de trabalho na cidade de São Paulo, houve um crescimento populacional na região, de forma a ser necessária a ampliação da capacidade de geração de energia na UHE Henry Borden. Para que isso fosse possível, aumentou-se a vazão da Represa Billings através do desvio de parte da água do Rio Tietê e da reversão do Rio Pinheiros, ação possibilitada pela construção das Usinas Elevatórias de Pedreira e Traição (Capobianco e Whately, 2002; Alves et al., 2010; Cardoso-Silva et al., 2014). Complementarmente, essa medida também acabou se mostrando interessante para o controle das enchentes e afastamento de efluentes industriais e esgotos, oriundos da cidade em crescimento (Nishimura, 2008).

Em 1958, o reservatório passou a ser utilizado também para abastecimento público, com a captação de água localizada no Rio Grande. Essa ação se deu por conta do crescimento populacional assistido na região do ABC, nos municípios de Santo André, São Bernardo do Campo e São Caetano do Sul (Alves et al., 2010; Cardoso-Silva et al., 2014).

Ao longo do tempo, no entanto, os desvios sofridos pelo Rio Tietê e Rio Pinheiros em direção à Billings começaram a apresentar consequências

ambientais graves. O crescimento populacional de São Paulo, somado com o lançamento rotineiro de efluentes domésticos nesses rios, fizeram com que seus níveis de poluição se intensificassem, de forma a desencadear um acelerado processo de eutrofização e a comprometer a qualidade da água da Billings (Nishimura, 2008). O avanço da urbanização acarretou ainda no desmatamento acelerado no entorno da região (Capobianco e Whately, 2002).

Em 1982, é então interceptado totalmente o Braço do Rio Grande do restante da Billings, através da construção da Barragem Anchieta. Tal medida foi tomada para que se pudesse manter a qualidade do reservatório em níveis aceitáveis para o abastecimento de água do ABC Paulista, uma vez que a represa passou a apresentar alta proliferação de algas cianofíceas (algumas potencialmente tóxicas) por conta do aumento do despejo de esgotos na região (Capobianco e Whately, 2002).

Dez anos depois, em 1992, os desvios das águas dos rios Tietê e Pinheiros passaram a ser exclusivamente para situações emergenciais, como situações de risco de colapso na produção de energia (Cardoso-Silva et al., 2014).

O Reservatório Billings é o maior manancial de água da RMSP (Cardoso-Silva et al.., 2014), estendendo-se por seis dos atuais sete municípios da Grande ABC (Waldman, 2005). Segundo o Relatório emitido pela FABHAT et al. (2018)**,** o reservatório apresenta um volume útil (capacidade de atendimento das demandas) de 1.131,67 hm^3, tendo sido registrado para o primeiro semestre de 2020 um volume de armazenamento médio na represa de 59,87% (SABESP, 2020). No reservatório estão localizados dois importantes mananciais utilizados para abastecimento, o Reservatório Rio Grande, ainda isolado do restante da represa, e o Braço Taquacetuba. Enquanto o primeiro é responsável por abastecer, desde 1958, as demandas de São Bernardo do Campo, Santo André e São Caetano do Sul, que representam cerca de 7% do abastecimento da RMSP (Waldman, 2005), o segundo é responsável por reverter a água para a Represa Guarapiranga, acoplando os dois sistemas (Waldman, 2005; Cardoso-Silva et al., 2014).

Apesar do Complexo Billings ser um manancial protegido pela Lei de Proteção dos Mananciais desde 1976 (Capobianco e Whately, 2002; Nishimura, 2008), é importante observar que estudos têm comprovado o comprometimento

da qualidade de suas águas há algum tempo. Trabalhos como de Fávaro et al.. (2007), Moschini-Carlos et al. (2009) e Cardoso-Silva et al. (2014) indicam haver sinais de degradação hídrica no reservatório, constatados através da avaliação de metais nos sedimentos do braço do Rio Grande, da detecção de cianobactérias e cianotoxinas no braço Taquacetuba e de elevado grau de trofia das águas, respectivamente. Capobianco e Whately (2002), Alves et al.. (2010) e Cardoso-Silva et al.. (2014) relacionam essa degradação com a ocupação populacional intensa e desordenada da região, caracterizada pela existência de moradias irregulares que não possuem nenhum sistema de esgotamento sanitário ou destinação de lixo.

Reservatório Paiva Castro (Sistema Cantareira)

O reservatório Paiva Castro é parte integrante do Sistema Cantareira. Junto com ele, fazem parte do sistema mais cinco reservatórios – Jaguari, Jacareí, Atibainha, Cachoeirinha e Águas Claras (Whately e Cunha, 2006a) – compreendendo um total de cinco bacias hidrográficas – a Bacia do Jaguari, de Jacareí, de Atibainha, de Cachoeirinha e de Juqueri (Whately e Cunha, 2007).

O Sistema Cantareira abastece em torno de 47% da RMSP, abrangendo os municípios de Franco da Rocha, Francisco Morato, Caieiras, Osasco, Carapicuíba e São Caetano do Sul, e parte dos municípios de Guarulhos, Barueri, Taboão da Serra e Santo André (Whately e Cunha, 2007), de forma a contemplar aproximadamente 9 milhões de habitantes (SABESP, 2014) e ser considerado um dos maiores sistemas produtores de água do mundo (Hackbart et al., 2015). É composto ainda por uma estação de tratamento de água – ETA Guaraú – e pela estação elevatória de Santa Inês. Os cinco reservatórios são interligados entre si por derivações e gravidade em túneis artificiais subterrâneos, por canais e bombas. Todo esse sistema é responsável por transportar as águas da bacia do Rio Piracicaba para a Bacia do Alto do Tietê, onde se localiza a Grande São Paulo (Whately e Cunha, 2007).

Na Fig. 3, observa-se que o Reservatório Paiva Castro é o último corpo d'água do sistema de derivação do Sistema Cantareira, de forma a receber as águas provenientes dos demais reservatórios do Sistema, bem como da estação de tratamento de esgotos (ETE) de Mairiporã (Cardoso-Silva, 2013). É

formado pelo barramento do Rio Juqueri, no município de Franco da Rocha e abrange majoritariamente o município de Mairiporã, mais especificamente a região à jusante da sua área urbanizada (Giatti, 2000)**,** ainda fazendo limite com os municípios de São Paulo, Atibaia, Nazaré Paulista, Guarulhos, Caieiras e Franco da Rocha (Macedo, 2011). No primeiro semestre de 2020, o Reservatório Paiva Castro apresentou um volume médio de armazenamento na represa de 2,95 hm^3 (SABESP, 2020)**,** sendo seu volume útil (capacidade de atendimento às demandas) 7,61 hm^3 (FABHAT et al., 2018). Sua área total é de 369 km^2 (ANA, 2018), e a vazão natural média afluente registrada pela SABESP (2020) também para o primeiro semestre de 2020 foi de 4,88 m^3/s.

Fig. 3. Esquematização do Sistema Cantareira, evidenciando o reservatório Paiva Castro. Fonte: (SABESP, 2014).

A Represa Paiva Castro entrou em operação em 1974, juntamente com os reservatórios de Atibainha e Cachoeira, que totalizavam uma vazão de 11 m^3/s^{-1}. Essa se caracterizou como a primeira etapa da implementação do Sistema Cantareira. A segunda e última etapa iniciou-se em 1976 e foi finalizada em 1981, com a inclusão e operação dos reservatórios Jaguari e Jacareí. Após esses dois eventos, a vazão do Sistema Cantareira passou para sua configuração final, de 33 m^3/s^{-1} (Giatti, 2000; Whately e Cunha, 2007).

Apesar de não ter atingido as mesmas proporções de urbanização da Billings e da Guarapiranga, o Sistema Cantareira também vem sofrendo um crescimento populacional intenso entre suas bacias formadoras (Cardoso-Silva, 2013). Dentro deste cenário, a Bacia do Paiva Castro é a bacia que apresenta maior urbanização (Cardoso-Silva, 2013). Apenas entre os anos de 1970 e 2010, foi assistido um crescimento populacional na região desta bacia de mais

de 75.000 habitantes (Ab'Sáber, 1978; Macedo, 2011). Ainda somado a este fato existe a presença de uma infraestrutura carente nos municípios da região, destacando Mairiporã, que faz com que boa parte dos esgotos sejam destinados aos rios que alimentam o sistema sem nenhum tratamento prévio (Whately e Cunha, 2007). Além dessa precariedade no sistema de esgotamento, a bacia do Paiva Castro também apresenta 84% de sua área inserida em Área de Proteção aos Mananciais (Cardoso-Silva, 2013), com a presença de moradias urbanas, de forma a comprometer mais ainda as águas do Reservatório.

A ausência de planejamento e a ocupação irregular da área do reservatório faz com que seja necessário que a sociedade civil e o poder público se comprometam com a proteção e remediação desse ecossistema (Cardoso-Silva, 2013), uma vez que estes mananciais configuram o sistema mais importante de abastecimento da RMSP (Macedo, 2011).

QUALIDADE DAS ÁGUAS NOS RESERVATÓRIOS

Com o objetivo de analisar as condições limnológicas e ecotoxicológicas dos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro, Silva (2013) analisou diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos das águas destes corpos hídricos, na estação seca (Maio de 2011) e chuvosa (Janeiro de 2012), em cinco pontos próximos à captação da água feita pela SABESP para o abastecimento da RMSP.

Neste trabalho apresentamos apenas os resultados dos teores de: nitrogênio (NT) e fósforo totais (PT) avaliados conforme recomendações de Valderrama (1981) e das frações dissolvidas inorgânicas nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) (Mackereth, 1978), amônio (NH_4^+) (Koroleff, 1976) e ortofosfato (PO_4^-) (Strickland e Parsons, 1960). Apresentamos também os dados de clorofila-a (Cl-a) (Lorenzen, 1967) e Índice de Estado Trófico (IET) baseado no trabalho de Cunha et al.. (2013). Os dados foram avaliados utilizando análises estatísticas descritivas básicas e multivariadas. A correlação entre as variáveis foi investigada por meio da análise de correlação de Spearman ($p < 0,05$). Aplicamos a análise de componentes principais para avaliar a heterogeneidade espacial entre os reservatórios no intuito de observar qual o reservatório mais

impactado pelas variáveis associadas ao processo de eutrofização. Por fim discutimos a toxicidade aguda (ABNT, 2009) e crônica (ABNT, 2010) das águas (amostra da coluna d'água integrada).

Eutrofização dos reservatórios da RMSP

O processo de eutrofização de um corpo hídrico ocorre quando suas águas sofrem um aumento da concentração de nutrientes, especialmente do fósforo e do nitrogênio**,** sendo este efeito mais comum em lagos e represas do que em rios (ANA, 2020). Esse enriquecimento do meio, por sua vez, possibilita o desenvolvimento de organismos que necessitam de nutrientes para seu crescimento, em especial, as algas (Esteves, 2011; CETESB, 2017). Quando esse crescimento se torna intenso, a presença das algas passa a ser excessiva, podendo acarretar em diversos efeitos indesejados para o meio, como a existência de maus odores, a mortalidade de peixes, mudança da biodiversidade e contaminação da água (Esteves e Meirelles-Pereira, 2011; ANA, 2020).

Desta forma, é necessário que se controle os processos de eutrofização, para que assim nem a qualidade da água, nem os seus usos múltiplos sejam prejudicados, incluindo o abastecimento público. Portanto, para que se estude os cenários de enriquecimento de nutrientes e de crescimento excessivo de algas nas águas do estado, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), agência governamental responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição, aplica em seu monitoramento o IET.

O IET é responsável por classificar os corpos d'água em diferentes graus de trofia. Para seu cálculo, são considerados os parâmetros Fósforo Total, Clorofila-*a* e disco de Secchi (Lamparelli, 2004; Cunha et al., 2013). No Brasil a transparência não é rotineiramente avaliada para cálculo do IET, pois é uma variável afetada pelas características de alta turbidez dos reservatórios do estado de São Paulo. A turbidez encontrada é uma consequência dos altos níveis de material particulado em suspensão resultantes dos solos argilosos predominantes na região. Desta forma, para o cálculo do IET são aplicados apenas os teores de Fósforo total e Clorofila-a, em uma equação específica de

forma a originar dois componentes: o IET (PT) - Índice do Estado Trófico para o Fósforo e o IET (CL) - Índice do Estado Trófico para a clorofila-*a*. Enquanto o primeiro avalia o potencial de eutrofização existente no meio, visto que o fósforo atua diretamente como agente causador do processo, o segundo avalia a resposta do corpo hídrico ao agente causador, indicando o nível de crescimento das algas. O valor final de IET é composto pela média aritmética do IET de cada componente, englobando então as considerações obtidas tanto em relação à causa, quanto em relação ao efeito do processo (Lamparelli, 2004; Cunha et al., 2013; CETESB, 2017b).

A seguir, apresentamos, de forma geral, alguns dos parâmetros que influenciam os processos de eutrofização, além daqueles descritos pelo modelo do IET, e os resultados obtidos pela análise de Silva (2013).

PARÂMETROS RESPONSÁVEIS PELA EUTROFIZAÇÃO

Série de Nitrogênio (nitrogênio orgânico e molecular e frações inorgânicas dissolvidas: amônia, nitrato e nitrito)

O Nitrogênio em conjunto com o Fósforo é um elemento essencial ao metabolismo celular sendo parte constituinte da atmosfera. Por conta de seu estado de oxidação, que varia de -3 à +5, pode ser encontrado sob diversas formas, a citar (Libânio, 2016):

i. *Nitrogênio orgânico* na forma dissolvida (como ureia e aminoácidos) e particulada, de forma a integrar a biomassa da biota aquática;
ii. *Nitrogênio molecular* (N_2), sujeito a recorrentes perdas na atmosfera;
iii. *Nitrogênio amoniacal***,** gás *amônia* (NH_3) e íon *amônio* (NH^{4+});
iv. *Nitrito* (NO_2^-), encontrado em quantidades ínfimas, por conta do seu rápido processo (quase que instantâneo) de oxidação a nitrato;
v. *Nitrato (*NO_3^-), forma oxidada, que constitui um dos nutrientes essenciais para a biota aquática.

A soma das frações elencada acima constitui o Nitrogênio Total. As principais formas assimiladas pelos produtores primários são o nitrato e o nitrogênio amoniacal. No processo fotossintético, o nitrato deve passar,

obrigatoriamente, à forma de amônio dentro da célula, que é a forma diretamente assimilável pelo organismo (Koroleff, 1976; Carmouze, 1994). Vale ressaltar que alguns grupos de cianobactérias são capazes de fixar o nitrogênio molecular (Esteves e Amado, 2011).

Existem diversas fontes de Nitrogênio para os corpos hídricos, podendo ser naturais ou antrópicas. A principal fonte natural é a biofixação, processo realizado por algumas bactérias e cianobactérias que, ao incorporarem o nitrogênio atmosférico em seus tecidos, contribuem para a presença do nitrogênio orgânico nas águas onde estão inseridas (Libânio, 2016; CETESB, 2017). Já como principal fonte antrópica pode-se citar os despejos recorrentes de esgotos sanitários diretamente nos corpos hídricos, atitude que resulta na dispersão de nitrogênio orgânico devido à presença de proteínas nos efluentes, e do nitrogênio amoniacal, presente na ureia oriunda do esgoto (CETESB, 2017). A atividade agrícola também é responsável pela presença de diversas formas de nitrogênio na água, visto que em áreas agrícolas, onde ocorre a prática de fertilização do solo, há o risco das águas pluviais lixiviarem os fertilizantes para os corpos hídricos da região, carregando consigo compostos nitrogenados. Por fim, algumas indústrias, principalmente dos segmentos químico, petroquímico, siderúrgico, farmacêutico e alimentício (matadouros, frigoríficos e curtumes), podem vir a contribuir mais ainda com a presença do nitrogênio amoniacal e orgânico, devido às descargas de seus efluentes nos corpos hídricos (Libânio, 2016, CETESB, 2017)**.**

Destaca-se que a definição da forma de nitrogênio presente na amostra de monitoramento é importante para analisar a etapa de degradação que a poluição se encontra. Se na análise constata-se presença predominante das formas reduzidas desse elemento (nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal), sabe-se que a fonte de poluição se encontra próxima, ou seja, que é uma poluição recente. Por outro lado, se for constatada a presença de formas oxidadas (nitrito e nitrato), conclui-se que as descargas de poluição se encontram mais distantes, vindo a ser uma poluição mais antiga (Libânio, 2016; CETESB, 2017).

A medição do nitrogênio amoniacal é utilizada como uma das medidas de controle e classificação da qualidade da água e dos esgotos despejados (CETESB, 2017)**.** A presença significativa do íon amônio no ambiente aquático

provoca o consumo e redução do oxigênio dissolvido da água, devido ao seu processo natural e biológico de oxidação, e, em ambientes de pH elevado, ocorre ainda a conversão no gás amônia (Ip et al., 2001; Libânio, 2016). Esta forma de nitrogênio é tóxica, e restringe a vida dos peixes, a ponto de muitas espécies não suportarem concentrações acima de 5 mg/L (Ip et al., 2001; CETESB, 2017). Assim, observa-se que por conta da influência do pH, a Resolução Conama nº 357/2005, estabelece diferentes concentrações máximas de nitrogênio amoniacal total, sendo elas dependentes da faixa de pH observadas no meio (BRASIL, 2005).

Libânio (2016) também destaca a relação do nitrogênio com efeitos nocivos aos seres humanos. A forma de nitrato está associada a doença de metahemoglobinemia (“doença do bebê azul”), uma enfermidade que dificulta o transporte do oxigênio na corrente sanguínea dos seres humanos, afetando principalmente crianças com menos de três meses de vida, podendo até mesmo levar à morte. Por conta disso, são tratados pela Portaria n°5 de 28/09/2017 do Ministério da Saúde, que dispõem sobre a vigilância da qualidade da água para consumo humano (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017), limites de concentração tanto para nitrato, como para o nitrito.

O descarte de nitrogênio nas águas naturais, juntamente com outros nutrientes presentes nos despejos, como o fósforo, resulta no enriquecimento do meio, com o fornecimento dos nutrientes essenciais ao crescimento de algas, cianobactérias e plantas aquáticas (Libânio, 2016). Em excesso, esse crescimento pode provocar alterações no funcionamento dos ecossistemas aquáticos. Destaca-se ainda que o controle da eutrofização por meio da redução do aporte de nitrogênio é um pouco dificultoso, devido à multiplicidade de fontes desse nutriente, o que faz com que o controle de sua origem seja mais difícil. Por conta disso, é preferível que se invista no controle de fontes de fósforo, substância que também possui grande influência no processo de eutrofização (CETESB, 2017).

Por fim, os estudos realizados por Silva (2013) evidenciaram uma grande influência das estações chuvosa e seca nas concentrações das substâncias nitrogenadas (Tab. 1).

Tab. 1. Estatística descritiva básica para variáveis limnológicas avaliadas em três reservatórios da Região Metropolitana de São Paulo nos períodos seco e chuvoso (Silva, 2013).

		OD	N Total	Nitrato	Nitrito	Amônio	P Total	Ortofosfato.	Clorofila *a*
		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(µ/l)
	Média	1,86	1,38	0,13	0,05	1,66	0,04	0,02	28,58
Gua1	SD	0,27	0,24	0,15	0,002	0,35	0,01	0,03	7,62
	CV	14,42	17,54	119,21	3,52	20,98	15,04	139,77	26,65
	Média	11,13	0,91	0,47	0,03	0,17	0,06	0,10	53,24
Gua2	SD	0,44	0,10	0,09	0,01	0,05	0,01	0,12	10,49
	CV	3,96	10,72	19,71	23,17	30,38	19,67	114,10	19,71
	Média	4,03	1,15	0,03	0,004	0,16	0,02	0,01	28,58
Bill 1	SD	0,74	0,29	0,01	0,01	0,04	0,005	0,01	7,62
	CV	18,44	25,38	40,82	124,18	28,32	29,32	121,00	26,65
	Média	9,13	0,33	0,14	0,02	0,13	0,05	0,12	50,47
Bill2	SD	0,81	0,03	0,01	0,003	0,04	0,01	0,23	23,75
	CV	8,91	9,40	6,04	15,30	31,68	21,53	191,72	47,06
	Média	4,38	0,54	0,004	0,004	0,31	0,02	0,003	7,95
PC1	SD	1,63	0,11	0,004	0,003	0,04	0,02	0,002	3,24
	CV	37,22	20,03	104,58	75,05	13,05	100,24	62,36	40,73
	Média	7,23	0,24	0,14	0,004	0,28	0,02	0,03	5,28
PC2	SD	0,52	0,04	0,02	0,001	0,09	0,01	0,05	0,81
	CV	7,13	17,92	16,44	15,21	31,64	36,56	168,20	15,31

SD: Desvio Padrão, CV: Coeficiente de variação

Como destaque, encontra-se o Nitrato, que, na estação chuvosa, apresentou as maiores concentrações médias nos três reservatórios avaliados, Guarapiranga, Billings e Paiva Castro. Esse excesso pode estar relacionado ao Oxigênio Dissolvido, que também apresentou um aumento de sua concentração nas estações chuvosas. Observou-se correlações de Spearman positivas significativas ($p < 0,05$; $r = 0,66$) entre os teores de nitrato e oxigênio dissolvido. Neste caso, pode ter ocorrido à oxidação de parte do nitrito disponível, resultando na produção de nitrato (Ip et al., 2001; Esteves e Amado, 2011), processo este facilitado, possivelmente, pela ocorrência de maiores precipitações e fortes ventos que ocasionam a movimentação da coluna d'água. Observa-se ainda que esse

aumento no teor do Nitrato na estação chuvosa, pode ter influenciado um aumento nos teores de Clorofila-*a,* uma variável sugestiva do aumento da biomassa fitoplanctônica. Este aumento é consequência do maior aporte de nutrientes da bacia de drenagem ao corpo hídrico característica comum do período chuvoso (Smith et al.. 2014; Cardoso-Silva et al.. 2018).

Fósforo

O fósforo se apresenta no ambiente, geralmente, na forma de fosfato derivado do ácido fosfórico. O fósforo, por sua vez, pode ser encontrado no meio aquático em diferentes formas:

i. *fósforo particulado orgânico* e inorgânico. A forma orgânica inclui o fósforo componente de estruturas celulares de organismos vivos e suas excretas ou organismos em decomposição (Esteves e Panosso, 2011; Libânio, 2016) e a forma inorgânica engloba o fosfato adsorvido ou agregado a moléculas inorgânicas, como compostos minerais
ii. *fósforo dissolvido orgânico e inorgânico*. A forma orgânica engloba o fósforo produzido por organismos e inclui compostos como nucleotídeos e coloides orgânicos. A forma inorgânica de fósforo inclui principalmente os *ortofosfatos* (principal forma de assimilação de fósforo pelos produtores primários) (Esteves e Panosso, 2011) e *polifosfatos* (polímeros de ortofosfatos, que geralmente se convertem em ortofosfatos por hidrólise (CETESB, 2017)).

Em meio aquático podemos analisar a soma de todas as frações acima descritas, neste caso denominamos o fósforo presente como fósforo total. O fósforo total é utilizado no cálculo do IET.

O fósforo pode ser oriundo tanto de processos naturais, assim como é o caso do fosfato inorgânico, produzido a partir da lixiviação das rochas fosfatadas (Libânio, 2016), como de processos antrópicos, sendo o principal deles o despejo de esgotos sanitários em corpos d'água ricos em detergentes polifosfatados e matéria fecal (CETESB, 2017). Outras atividades antrópicas, como a fertilização dos solos agrícolas ou então as relacionadas às indústrias de fertilizantes, de pesticidas, de conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios,

também geram efluentes ricos em fósforo, de forma a também contribuir com sua dispersão na água (CETESB, 2017).

Assim como o Nitrogênio, o Fósforo é considerado um dos principais macro-nutrientes, essenciais para os processos biológicos e exigidos em altas quantidades pelas células (Devesa-Rey et al., 2009; CETESB, 2017), sendo suas formas de ortofosfato as mais facilmente assimiláveis por algas e macrófitas (Libânio, 2016). Quando apresentado em excesso, o fósforo também pode conduzir à processos de eutrofização em águas naturais, contudo, por ser menos abundante que o nitrogênio no meio aquático, constitui o principal fator limitante ao desenvolvimento de algas e plantas nos corpos hídricos.

Sobre o monitoramento do fósforo nos três reservatórios objetos de estudo de Silva (2013), foi constatado haver desconformidade entre as concentrações apresentadas e os valores estipulados na CONAMA n° 357/05, conforme apontado na Tab. 2. Esta extrapolação é explicada justamente pelo despejo constante de cargas poluidoras nos corpos hídricos, relacionadas a efluentes industriais e sanitários.

Na represa Guarapiranga, destaca-se ter ocorrido uma alta concentração de Fósforo Total, que acabou por influenciar também o aumento dos teores de Clorofila-*a* (Tab. 1), com correlações positivas significativas ($p < 0,05$; $r = 0,67$) entre estas variáveis. Estes dados corroboraram o papel do Fósforo como um dos fatores limitantes do desenvolvimento das algas. No reservatório Paiva Castro, no entanto, a extrapolação do limite de fósforo total aos valores estabelecidos pela legislação vigente foi a menor observada entre os três reservatórios (Tab. 2).

Tab. 2. Parâmetros e seus respectivos valores em não conformidade com a CONAMA 357/05.

RESERVATÓRIO	*PONTO DE AMOSTRAGEM*	*Fósforo Total (PT)*			*Clorofila-a (Clo a)*		
		ESTAÇÃO SECA	*ESTAÇÃO CHUVOSA*	*CONAMA 357/05*	*ESTAÇÃO SECA*	*ESTAÇÃO CHUVOSA*	*CONAMA 357/05*
Gua	Gua 1	0,036	0,074	**PT < 0,02 mg/L^{-1}**	16,27	67,24	**Cl a < 10 µg/L^{-1}**
	Gua 2	0,039	0,044		29,64	55,52	
	Gua 3	0,05	0,071		36,25	53,34	
	Gua 4	0,035	0,056		33,04	52,32	
CLASSE 01	Gua 5	0,043	0,062		27,72	37,8	
Bill	Bill 1	*	0,059	**PT < 0,03 mg/L^{-1}**	*	85,83	**Cl a < 30 µg/L^{-1}**
	Bill 2	*	0,052		*	62,08	
	Bill 3	*	0,038		36,25	43,5	
	Bill 4	*	0,038		33,04	33,74	
CLASSE 02	Bill 5	*	0,039		*	*	
Paiva Castro	P.C. 1	*	*	**PT < 0,02 mg/L^{-1}**	*	*	**Cl a < 10 µg/L^{-1}**
	P.C. 2	*	*		*	*	
	P.C. 3	0,058	0,028		*	*	
CLASSE 01	P.C. 4	*	0,025		11,20	*	
	P.C. 5	*	*		10,52	*	

*Medições que apresentaram conformidade com a CONAMA 357/05

Clorofila *a*

A Clorofila-*a* é um pigmento definido como sendo o principal parâmetro que aponta o estado trófico de meios aquáticos, representando um indicador de biomassa fitoplanctônica (Wetzel, 2001). Os pigmentos clorofilianos, de uma forma geral, são responsáveis pelo processo fotossintético. Além da clorofila-a, existem as clorofilas b, c, e d, as quais funcionam como pigmentos acessórios no processo fotossintético e que podem ser encontradas em grupos específicos de algas (Aneeshkumar e Sujatha, 2012). No entanto, a clorofila *a* é considerada a mais universal de todas.

Na análise de Silva (2013), foi constatado que, assim como o fósforo, a clorofila-*a* também apresentou concentrações desconformes perante os valores limites da CONAMA n° 357/05 (Tab. 2). Esse cenário também foi relacionado aos despejos de efluentes sanitários e industriais na região. Quanto à influência das estações chuvosas e secas, notou-se padrões diferentes para os reservatórios: enquanto na represa Guarapiranga e Billings o período chuvoso apresentou os maiores teores de Clorofila-*a*, no reservatório Paiva Castro os maiores teores foram registrados na estação seca. Observou-se a influência da concentração de fósforo no aumento do teor de Clorofila-*a,* na análise de ACP (análise dos componentes principais), com uma correlação positiva e os seguintes autovalores: P total: 0,876 e Cl-a 0,801. Esse fato reforça então o fato de que o fósforo é capaz de incrementar a proliferação das algas, de forma a constituir um dos fatores limitantes da eutrofização.

Índice de Estado Trófico (IET): Modelo aplicado

A partir da base de dados de Silva (2013), recalculamos o IET com base no modelo de Carlson (1977), modificado para ambientes tropicais por Toledo et al.. (1983) e adaptado posteriormente para reservatórios por Cunha et al.. (2013). Sabe-se que quanto maiores os valores PT e Clorofila-*a*, maior o IET obtido e mais eutrofizado o corpo hídrico em questão, de acordo com os dados obtidos pelos modelos supracitados. A Tab. 3 apresenta os possíveis graus de trofia, bem como os seus significados.

Tab. 3. Classe de estado trófico (Cunha et al., 2013) e suas características principais.

VALOR DO IET	CLASSES DE ESTADO TRÓFICO	SIGNIFICADO
IET <51,1	Ultraoligotrófico	Corpos d'água limpos, de produtividade muito baixa e concentrações insignificantes de nutrientes que não acarretam prejuízos aos usos da água.
51,2 < IET ≤ 53,1	Oligotrófico	Corpos d'água limpos, de baixa produtividade, em que não ocorrem interferências indesejáveis sobre os usos da água, decorrentes da presença de nutrientes.
53,2 < IET ≤ 55,7	Mesotrófico	Corpos d'água com produtividade intermediária, com possíveis implicações sobre a qualidade da água, mas em níveis aceitáveis, na maioria dos casos.
55,8 < IET ≤ 58,1	Eutrófico	Corpos d'água com alta produtividade em relação às condições naturais, com redução da transparência, em geral afetados por atividades antrópicas, nos quais ocorrem alterações indesejáveis na qualidade da água decorrentes do aumento da concentração de nutrientes e interferências nos seus múltiplos usos.
58,2 < IET ≤ 59	Supereutrófico	Corpos d'água com alta produtividade em relação às condições naturais, de baixa transparência, em geral afetados por atividades antrópicas, nos quais ocorrem com frequência alterações indesejáveis na qualidade da água, como a ocorrência de episódios de florações de algas, e interferências nos seus múltiplos usos.
> 59,1	Hipereutrófico	Corpos d'água afetados de forma significativa pelas elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes, com comprometimento acentuado nos seus usos, associado a episódios de florações de algas ou mortandades de peixes, com consequências indesejáveis para seus múltiplos usos, inclusive sobre as atividades pecuárias nas regiões ribeirinhas.

*As cores são meramente ilustrativas. Fonte: modificado de **ANA (2020)**

A Tab. 4, por sua vez, apresenta os resultados obtidos por Silva (2013) para os índices de estado trófico dos três reservatórios.

Tab. 4. Índice de Estado Trófico nos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro nos períodos de Mai/2011 e Jan/2012 (média dos valores do Cl-*a* e PT).

RESERVATÓRIO	***PONTO DE AMOSTRAGEM***	***IET ESTAÇÃO SECA***	***IET ESTAÇÃO CHUVOSA***
Guarapiranga	Gua 1	56,46	60,45
	Gua 2	57,71	59,08
	Gua 3	58,56	59,95
	Gua 4	57,69	59,45
	Gua 5	57,78	59,06
	Média	57,64 ±0,75	59,60 ±0,60
Billings	Bill 1	54,86	60,45
	Bill 2	53,38	59,61
	Bill 3	56,05	58,35
	Bill 4	55,88	57,89
	Bill 5	56,63	57,55
	Média	55,76 ± 0,67	58,77±1,22
Paiva Castro	P.C. 1	52,83	52,43
	P.C. 2	51,59	53,24
	P.C. 3	55,85	54,19
	P.C. 4	53,44	53,53
	P.C. 5	53,14	51,96
	Média	53,37 ± 1,56	53,07 ± 0,88

***As cores são meramente ilustrativas. Fonte: Silva, 2013 (adaptado).**

Ultraoligotrófico	Oligotrófico	Mesotrófico	Eutrófico	Supereutrófico	Hipereutrófico
< 51,1	51,2 a 53,1	53,2 a 55,7	55,8 a 58,1	58,2 a 59,0	≥ 59,1

Observa-se pela Tab. 4 uma diferenciação entre os resultados da estação seca e da chuvosa para a maior parte das amostragens. Com exceção dos cinco pontos de coleta do reservatório Paiva Castro, mais estável, todos os outros reservatórios apresentaram respostas que variaram

de acordo com as estações climáticas. Em regiões tropicais e subtropicais a dinâmica dos ecossistemas aquáticos é influenciada pela sazonalidade dos períodos seco e chuvoso (CETESB, 2017) e, por conta disso, é normal que os resultados de IET apresentem variações ao longo do ano. Isso ocorre, pois fatores como temperatura, disponibilidade de nutrientes e condições de penetração de luz na água são intensificadas de acordo com a estação climática que se encontram.

Diante de todos os resultados expostos, inclusive os relativos às variáveis Nitrogênio, Fósforo e Clorofila *a*, Silva (2013) corroborou a existência de interferência direta do Nitrogênio e Fósforo nos resultados da Clorofila-*a***,** a ponto de afetar a qualidade das águas dos reservatórios. Destaca-se que os reservatórios Guarapiranga e Billings foram os que apresentaram maior grau de eutrofização, enquanto que o reservatório Paiva Castro se mostrou em melhores condições de preservação.

Kagami et al. (2013) ainda complementa que nos últimos anos, a eutrofização tem progredido bastante em muitos ecossistemas aquáticos, sendo o aumento de nutrientes provenientes dos arredores das bacias de drenagem o primeiro motivador desse processo.

Heterogeneidade espacial

A análise de componentes principais (Fig. 4) evidencia que as variáveis associadas ao processo de eutrofização diferenciaram entre os três reservatórios. O primeiro eixo explicou 40,73% da variabilidade de dados e em conjunto com o eixo 2 73,27.%. Observa-se que os teores de Fósforo total (0.91) e Clorofila-*a* (0.84) influenciaram o eixo 1 e o posicionamento dos pontos amostrados nos reservatórios Guarapiranga e Billings no período chuvoso.

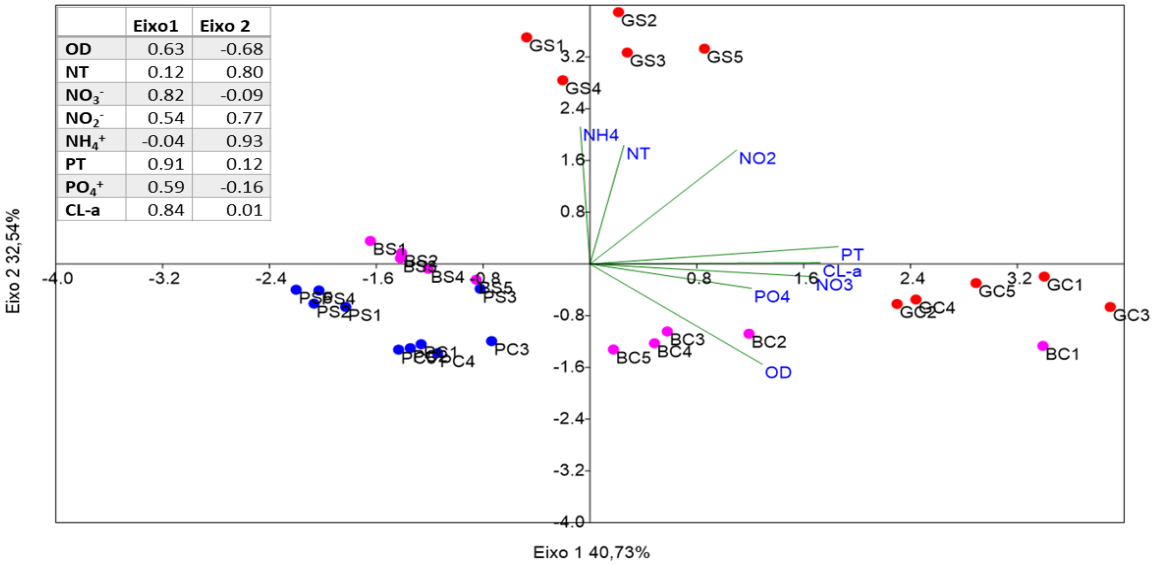


Fig. 4. Análise de componentes principais para variáveis limnológicas coletadas em águas superficiais de três reservatórios. G: Guarapiranga, B: Billings, P: Paiva Castro, S: período seco, C: período chuvoso.

Os teores de oxigênio dissolvido (OD: 0,63), também influenciou os pontos do período chuvoso de Billings e Guarapiranga, possivelmente pela ação de ventos que proporciona maior mistura da coluna de água, como discutido anteriormente. No eixo 2 as frações nitrogenadas, nitrito e nitrato e os teores de nitrogênio total influenciaram o posicionamento dos pontos localizados no reservatório Guarapiranga durante o período seco.

Os reservatórios Guarapiranga e Billings mostraram-se, portanto, mais impactados pelo processo de eutrofização durante o período chuvoso e o reservatório Paiva Castro o menos impactado. Mostrando a necessidade de medidas que visem reverter o grau de impacto nestes importantes mananciais.

Ecotoxicologia: Toxicidade das águas dos reservatórios

Os testes de toxicidade são uma ferramenta importante, constituindo-se em abordagem exploratória para evidenciar um problema de qualidade de corpos hídricos que recebem despejos domésticos e industriais (Zagatto e Bertoletti, 2008). Existem diversas variáveis que contribuem para os problemas relativos à qualidade das águas, e segundo Beyruth e Pereira (2002), os fatores climáticos, particularmente a precipitação e a temperatura,

se mostraram como os elementos fundamentais que podem estar atuando sobre os meios físico, químico e fitoplactônico, baseado em seus estudos no Braço do Rio Grande, no reservatório Billings. Tais eventos interferem nos nutrientes e balanço de contaminação. As tempestades de verão influenciam nos processos erosivos, promovem mistura na coluna da água e a inserção de nutrientes e contaminantes.

A entrada dos poluentes nos ecossistemas aquáticos influencia no incremento da produtividade primária e secundária, podendo levar a um desequilíbrio ecossistêmico. Em doses excessivas, podem causar toxicidade, levando à mortandade e declínio das populações dos organismos expostos.

Os resultados dos testes ecotoxicológicos obtidos nos três reservatórios mostrou tendência à toxicidade nos locais com maior eutrofização, onde a industrialização e urbanização descontrolada podem ter interferido diretamente nas características físicas e químicas dos corpos hídricos. Os resultados de toxicidade aguda e crônica, utilizando os organismos *Daphnia similis* (teste agudo: mortalidade) e *Ceriodaphnia dubia* (teste crônico: reprodução), apontam para toxicidade aguda apenas no reservatório Billings, em 4 dos 5 pontos, na estação seca. Quantos aos resultados crônicos, os reservatórios Billings e Guarapiranga obtiveram apenas 1 ponto com toxicidade em cada um, na estação seca, enquanto Paiva Castro apresentou 2 pontos, na estação chuvosa.

Num panorama geral, podemos apontar o reservatório Billings como um dos mais impactados pelas ações antrópicas, o que foi corroborado pelos testes de toxicidade aguda. Cabe ressaltar, que durante as coletas neste corpo hídrico, o autor observou extensas manchas de óleo na superfície da água, próximo da captação de água pela SABESP.

Apesar de dois pontos do reservatório Paiva Castro apresentarem toxicidade, os quais foram classificados como mesotróficos, este reservatório é o que recebe menor aporte de poluentes comparativamente à Billings e Guarapiranga. Isso ocorre, pois ele se situa mais distante da mancha urbana da região metropolitana de São Paulo, sendo influenciado apenas por municípios de porte pequeno a médio, como Mairiporã-SP. Vale ressaltar que, em relação aos parâmetros estabelecidos pela Conama n° 357/05, os

três reservatórios apresentaram parâmetros em não conformidade, estando entre eles: pH, Oxigênio Dissolvido, Fósforo Total e Clorofila-*a*.

Os três reservatórios mostram um gradiente de toxicidade, que leva o reservatório Billings a ser o mais tóxico, em se tratando de percentual (%) de pontos tóxicos (60 % do total de pontos analisados em ambas as estações).

CONCLUSÃO

Conforme apresentado ao longo do capítulo, as três represas situadas na RMSP são estratégicas para o abastecimento de água para a população e atividades agrícolas, comerciais e industriais da região.

Quanto à poluição, os corpos mais afetados pela ação antrópica são as represas Guarapiranga e Billings, uma vez que o aporte de efluentes industriais e sanitários é mais constante e intenso nesses locais. Ambos foram classificados de Mesotróficos a Supereutróficos, segundo os dados obtidos no trabalho de Silva (2013), e modificados para este capítulo. A represa Paiva Castro, classificada neste trabalho como mesotrófica, recebe menos aporte de poluentes, porque é situada mais ao interior do Estado, sendo influenciada apenas por municípios de portes pequenos a médios, como Mairiporã-SP.

É evidente que o adensamento populacional e grandes falhas na gestão e elaboração dos planos diretores de cada área onde os reservatórios estão localizados, contribuíram para a degradação da qualidade das águas dos mesmos. É importante salientar, que quanto maior a saturação de poluentes nas águas dos reservatórios, maiores serão também as concentrações de substratos necessários para reduzir a concentração dos poluentes na água tratada, como cloro, sulfato de alumínio, cloreto férrico, dentre outros, o que encarecerá o custo de tratamento, alterando também o sabor e odor da água. Além do mais, ao final do tratamento, os resíduos removidos dos tanques de decantação serão desidratados e enviados para aterros controlado, o que também é considerado como um potencial fator impactante.

A melhor opção para a redução do aporte poluidor nos corpos hídricos seria o tratamento de 100% de todos os efluentes lançados nestes locais, além do controle e tratamento das águas superficiais que chegam nestes

reservatórios. Neste último caso, existe o conceito de sistemas de drenagem sustentáveis, que levam em consideração as áreas verdes permeáveis, bacias de infiltração, bacias de detenção e retenção, etc, que reduziriam em muito o escoamento superficial para os corpos hídricos adjacentes. Em todos estes casos, os investimentos seriam na ordem de milhões a bilhões de reais, nas grandes capitais, e mesmo parecendo ser uma utopia, muitos países mundo afora já investem em tecnologias avançadas e estruturas físicas com enfoque na preservação dos ecossistemas hídricos. O Brasil precisa urgentemente de políticos compromissados com o meio ambiente e com a saúde da população. Este é o único caminho para que os nossos mananciais possam continuar sendo utilizados de forma sustentável pelas gerações vindouras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, 2009. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009. Água – Ensaio de Toxicidade aguda com *Daphnia similis Claus*, 1876 (Cladocera, Crustacea). Norma NBR 12713:2009. Rio de Janeiro, ABNT, p.16. 2004.

ABNT, 2010. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (Crustácea, Cladocera) Norma NBR 13373:2010. Rio de Janeiro, ABNT, p.15. 2006.

Ab'Sáber, A. N., 1978. O reservatório Juqueri na área de Mairiporã: estudos básicos para defesa ambiental e ordenação dos espaços envolventes. In: Geogr e Planej.; 32:1-28.

Alves da Silva, M.E.P, Castro, P.M.G., Maruyama, L.S., Paiva, P., 2009. Levantamento Da Pesca E Perfil Socioeconômico Dos Pescadores Artesanais Profissionais No Reservatório Billings. B. Inst. Pesca, 35(4): 531 - 543, São Paulo

Alves, B. T. et al.., 2010. Caderno de Educação Ambiental – Edição Especial Mananciais – Billings. Secretaria de Meio Ambiente de São Paulo.

ANA, 2018. Agencia Nacional de Águas - ANA. Nota Técnica Conjunta n. 1/2018/CSCOB/SAS/DAEE. Assunto: Repartição das vazões transpostas da bacia hidrográfica do rio Piracibaba para a bacia hidrográfica do Alto Tietê pelo Sistema Cantareira para fins de cobrança pelo uso de recursos hídricos. São Paulo, 2018.

ANA, 2020. Agencia Nacional de Águas - ANA. Indicadores de Qualidade - Índice do Estado Trófico (IET). Brasília, DF. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/indicadores-estado-trofico.aspx>. Acesso em 09 fev. 2020.

Aneeshkumar, N., Sujatha, C.H. 2012. Biomarker pigment signatures in Cochin back water system - A tropical estuary south west coast of India. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 99: 182-190.

Beyruth, Z. & Pereira, H.A.D.S.L., 2002. O isolamento do Rio Grande da Represa Billings, São Paulo: efeitos sobre o fitoplâncton durante um ciclo hidrogênico completo. In: B. Inst. Pesca, v.28, n.2, p.111 – 123. 2002.

BRASIL, 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução No. 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União. Brasília, DF: SEMA. 27 p. 2005.

Capobianco, J.P.R. & Whately, M., 2002. Billings 2000: Ameaças e Perspectivas para o Maior Reservatório de Água da Região Metropolitana de São Paulo: relatório do Diagnóstico Socioambiental participativo da bacia Hidrográfica da Billings no período de 1989 a 1999. Instituto Socioambiental. São Paulo, 60p.

Cardoso-Silva, S., 2008. Heterogeneidade espacial e a qualidade das águas superficiais do reservatório Guarapiranga (São Paulo – SP – Brasil). Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. Departamento de Ecologia. São Paulo.

Cardoso-Silva, S., 2013. Metais-traço em sedimentos do reservatório Paiva Castro (Mairiporã- São Paulo): histórico por meio da geocronologia do 210Pb, biodisponibilidadae e uma proposta para a gestão dos recursos hídricos. 166p. Tese (Doutorado) - Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. Departamento de Ecologia.

Cardoso-Silva, S., Nishimura, P.Y., Padial, P.R., Mariani, C.F., Moschini-Carlos, V., Pompêo, M.L.M., 2014. Compartimentalização e qualidade da água: o caso da Represa Billings. Bioikos. 28(1):31-43, Campinas, SP.

Cardoso-Silva, S., López-Doval, J.C., Moschini-Carlos, V., Pompêo M. 2018. Metals and limnological variables in an urban reservoir: compartmentalization and identification of potential impacted areas. Environ. Monit. Assess., 190 (19): 11–13.

Carlson, R. E., 1977. A Trophic State Index for Lakes. In: Limnol. Oceanogr., v.22, p.361-369. 1977.

Carmouze, J.P., 1994. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos - Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas: Editora FAPESP. 253 p.

CETESB, 1991. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, 1991. Avaliação da qualidade das águas para consumo humano no estado de São Paulo – 1990. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Série/Relatórios.

CETESB, 2017. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, 2017. Relatório de Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo (2017) - APÊNDICE E. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em 09 fev. 2020.

CETESB, 2017a. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, 2017a. Relatório de Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo (2017). Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em 10 fev. 2019.

CETESB, 2017b. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, 2017b. Relatório de Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo (2017) - APÊNDICE D. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em 09 fev. 2019

COBRAPE; CPLA, 2010. Companhia Brasileira de Projetos e Empreendimentos - COBRAPE; Coordenadoria de Planejamento Ambiental – CPLA (SMA). Elaboração do Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Bacia Hidrográfica do Reservatório Billings - Relatório Final. São Paulo.

Cunha D.G.F., Calijuri, D.C., Lamparelli, M.C., 2013. A trophic state index for tropical/ subtropical reservoirs (TSItsr). Ecol Eng 60: 126–134.

Cunha, C.F., Cardoso, S.B., Teramoto, E.H., Chang, H.K. 2020. Modelo Área-Volume para a Represa Guarapiranga Empregando o Índice NDWI. Rio Claro, v. 20, n. 1, p. 137-151. 2020.

Devesa-Rey, R., Moldes, A.B., Díaz-Fierros, F., Barral, M.T., 2009. Study of phytopigments in river bed sediments: effects of the organic matter, nutrients and metal composition. Environ Monit Assess, 153:147–159

Esteves, F.A, Amado, A.M., 2011. Nitrogênio. In: Fundamentos de Limnologia (ed). Rio de Janeiro: Interciência. pg.239-258.

Esteves, F.A, Panosso, R., 2011. Fósforo. In: Fundamentos de Limnologia (ed). Rio de Janeiro: Interciência. pg.259-281.

Esteves, F.A, Meirelles-Pereira, F., 2011. Eutrofização artificial. In: Fundamentos de Limnologia (ed). Rio de Janeiro: Interciência. pg.625-655.

FABHAT; FEHIDRO; Consórcio COBRAPE-JNS, 2018. Elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê: VOLUME I - Diagnóstico. Relatório Final (RF). São Paulo.

Fávaro, D.I.T., Damatto, S.R., Moreira, E.G., Mazzilli, B.P., Campagnoli, F. 2007. Chemical characterization and recent sedimentation rates in sediment cores from Rio Grande reservoir, SP, Brazil. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 273(2):451-63.

FUSP; CBH-AT, 2002. FUSP – Fundação de Apoio a Universidade de São Paulo e CBH-AT – Comitê de Bacia do Alto Tietê, 2002. Plano da Bacia do Alto Tietê – Relatório Final. São Paulo.

Giatti, L. L., 2000. Reservatório Paiva Castro – Mairiporã – SP – Avaliação da qualidade da água sobre alguns parâmetros físicos químicos e biológicos (1987/1998). 85p. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo

Hackbart, V.C.S., Marques, A.R.P., Kida, B.M.S., Tolussi, C.E., Negri, D.D.B., Martins, I.A. et. al., 2015. Avaliação expedita da heterogeneidade espacial horizontal intra e inter reservatórios do sistema Cantareira (Represas Jaguari-Jacareí, São Paulo). In: POMPÊO, M. et al.. (Orgs.) Ecologia de reservatórios e interfaces. São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo

Ip, Y.K., Chew, S.F., Randall, D.J. 2001. Ammonia toxicity, tolerance, and excretion. Fish Physiology, 20: 109-148.

ISA, 2006. ISA - Instituto Socioambiental, 2006. Guarapiranga 2005: Como e porque São Paulo está perdendo este manancial. Resultados do Diagnóstico Socioambiental participativo da bacia Hidrográfica da Guarapiranga. (M. Whately & P. M. Cunha, orgs.). São Paulo.

Kagami, M., Hirose, Y., Ogura, H. 2013. Phosphorus and nitrogen limitation of phytoplankton growth in eutrophic Lake Inba, Japan. In: Limnology (2013) 14:51-58.

Koroleff, F. 1976. Determination of nutrients. In: GRASSHOFF, K. (Ed.). Methods of seawater analysis: Verlag Chemie Weinhein. Determination of nutrients, p.117-181

Lamparelli, M. C., 2004. Grau de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo – avaliação dos métodos de monitoramento. (Tese de Doutorado). IB-USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004, 238 p.

Libanio, M., 2016. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Campinas, SP: Editora Átomo, 2016. 638p. 4ª edição.

Lorenzen, C.J., 1967. Determination of chlorophyll and pheo-pigments: Spectrophotometric equations.Limnol. Oceanogr., v.12, p.343-346.

Macedo, C.C.L., 2011. Heterogeneidade espapacial e temporal das águas superficiais e das macrófitas aquáticas do reservatório Paiva Castro

(Mairiporã – SP – Brasil). 116 f. Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru.

Mackereth, F.J.H., Heron, J. & Talling, J. F., 1978. Water analysis: some revised methods for limnologists.Dorset: Freshwater Biol. Ass. 1978. 121 p.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004. Portaria Ministério Da Saúde 518, de 25 de março de 2004. Disponível em: <http://www.aeap.org.br/doc/portaria_518_de_25_de_marco_2004.pdf>. Acesso em 11 de fev. 2019.

Moschini-Carlos, V., Pinto, E., Nishimura, P.Y., Freitas, L.G., Pompêo, M.L.M. & Dorr, F., 2009. Analisys of water quality in the Billings and Guarapiranga Reservoir (São Paulo, SP, Brazil): Emphasis on cyanobacteria and cyanotoxins. Limnética, 28:273-82.

Nishimura, P.Y., 2008. Ecologia da comunidade fitoplactônica em dois braços da Represa Billings (São Paulo, SP) com diferentes graus de trofia. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, Departamento de Ecologia. São Paulo

Oliver, S.L., Ribeiro, H. 2014. Variabilidade climática e qualidade da água do Reservatório Guarapiranga. Estud. av., São Paulo, v. 28, n. 82, p. 95-128. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142014000300007&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 04 fev. 2020.

Pompêo, M.L.M., Pardial, P.R., Mariani, C.F., Cardoso-Silva, S., Moschini-Carlos, V., Silva, D.C.V.R., Paiva, T.C.B., Brandimarte, A.L., 2013. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? Geochimica Brasiliensis (Sociedade Brasileira de Geoquímica).

PSP, 2006. Prefeitura de São Paulo (PSP). Em seu centenário, Guarapiranga recebe abraço da população paulista. Disponível em: <http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/subprefeituras/capela_do_socorro/noticias/?p=3419>. Acessado em 06 fev. 2019.

Rodrigues, M.E.F., 2011. Levantamento florístico e distribuição de macrófitas aquáticas na Represa Guarapiranga, São Paulo, Brasil. Dissertação (Mestrado em Botânica) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: < http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/41/41132/tde-09122011-135402/en.php>. Acesso em 08 fev. 2019.

SABESP, 2014. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Sistema Cantareira: Plano de Contingência II - Ações Contingenciais

e Resultados. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. São Paulo, 75 p.

SABESP, 2020. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Situação dos Mananciais: Dados dos Sistemas Produtores. São Paulo. Disponível em: <http://mananciais.sabesp.com.br/HistoricoSistemas?SistemaId=2>. Acesso em: 05 jun. 2020.

Silva, D.C.V.R., 2013. Toxicidade da água e sedimento dos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro, na Região Metropolitana de São Paulo. 141 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. Departamento de Ecologia. São Paulo.

Smith, W.S., Espíndola, E.L.G, Rocha, O. 2014. Environmental gradient in reservoirs of the medium and low Tietê River: limnological differences through the habitat sequence. Acta Limnol Bras 26 (1) 73–78

Strickland, J. D. & Parsons, T. R., 1960. A manual of seawater analysis. Bull. Fihs. Res. Bel. Can., v.125, p.1-185. 1960.

Toledo, A.P., Talarico, M., Chinez, S.J. & Agudo, E.G., 1983. A aplicação de modelos simplificados para avaliação de processos de eutrofização em lagos e reservatórios tropicais. XIX Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Camboriú, 1983.

Townsend, C.R., Begon, M., Harper, J.L., 2010. Fundamentos em Ecologia. 3ª Ed. Artmed. São Paulo, 2010. 576p.

Tundisi, J.G. et al.., 2008. Reservoirs and human well being: new challenges for evaluating impacts and benefits in the neotropics. In: Braz. J. Biol., 68(4, Suppl.): 1133-1135, 2008.

Valderrama, J.C. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. Marine Chemistry, v.10, p.109-222. 1981.

Waldman, M., 2005. Água e metrópole: limites e expectativas do tempo. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geografia, do Departamento de Geografia da FFLCH, para obtenção do título de Doutor em Geografia. São Paulo, 2005.

Whately, M., 2003. Seminário Billings 2002 - Avaliação e identificação de áreas e ações prioritárias para a conservação, recuperação e uso sustentável da Bacia Hidrográfica da Billings. Instituto Sócioambiental. São Paulo, 119 p.

Whately, M., Cunha P., 2006. Guarapiranga 2005: Como e por que São Paulo está perdendo este manancial: Resultados do Diagnóstico

Socioambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga. Instituto Socioambiental, São Paulo, 48 p.

Whately, M., Cunha, P., 2006a. Seminário Guarapiranga 2006: proposição de ações prioritárias para garantir água de boa qualidade para abastecimento público. São Paulo, Instituto Socioambiental.

Whately, M., Cunha, P., 2007. Cantareira 2006: um olhar sobre o maior manancial de água da Região Metropolitana de São Paulo - SP: .“Resultados do Diagnóstico Socioambiental Participativo do Sistema Cantareira.”. São Paulo: Instituto Socioambiental, 68p.

Wetzel, R., 2001. Limnology: Lake and River Ecosystems. Elsevier Science. 1006 p

Zagatto, P.A, Bertoletti, E., 2008. Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações. 2ª ed. Rima Editora. São Carlos-SP. 486 p.

CAPÍTULO XV

Bacia Amazônica no Pará: Principais impactos e perspectivas

*Daniel C.V.R. Silva[1], Edna S. Souza[1], Rosangela D. Possa[1], Wallace Beiroz[1], Ananza M. Rabello[1], Elver L. Mayer[1], Renato A. Teixeira[2]

[1]Instituto de Estudos do Xingu, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, São Félix do Xingu, Pará, Brasil
[2]Instituto de Estudo em Desenvolvimento Agrário e Regional, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil

*daniel.clemente@unifesspa.edu.br

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-15

RESUMO

Este capítulo descreve as principais características de rios que cruzam o Estado do Pará, dando enfoque nas características abióticas de suas regiões hidrográficas, usos do solo, impactos ambientais e nas perspectivas sustentáveis quanto à ocupação e usos do solo. Pretende-se com esse capítulo contribuir com informações de forma que o leitor possa se contextualizar sobre o atual estado de preservação dos corpos hídricos e os ambientes no entorno. Ambos estão sendo impactados intensamente por atividades humanas, interferindo não somente nos aspectos ambientais, como também nos socioeconômicos. O Pará abriga algumas das bacias mais importantes do Brasil, com rios que chegam a 6.000 Km de extensão, como o Amazonas, e outros relativamente menores, mas ainda de grandes proporções, como o rio Araguaia, rio Tocantins, rio Xingu, rio Tapajós, rio Jari e o rio Guamá. Os usos do solo em cada bacia são responsáveis pela deterioração das respectivas águas, afetando diretamente organismos terrestres e aquáticos, além dos serviços ecossistêmicos provenientes de cada bacia. Com base em usos do solo mais sustentáveis, por exemplo, os sistemas agroflorestais (SAF's), espera-se aumentar o equilíbrio entre produção e conservação, garantindo solo e água com maior qualidade.

Palavras-chave: Bacia Amazônica; Regiões Hidrográficas; Usos do solo; Qualidade da água; Poluição; Sociobiodiversidade.

INTRODUÇÃO

Os ecossistemas tropicais sustentam parte importante da diversidade biológica em todo o mundo (Myers et al., 2000), provendo grande quantidade de serviços ecossistêmicos para as comunidades locais (Grimes et al., 1994). Infelizmente, tais ecossistemas têm sido perturbados pelos diversos usos do solo em larga escala e outras alterações ambientais (Barlow et al., 2007; Davidson et al., 2014), causando sérios impactos para a biodiversidade, tanto do solo, quanto da água (Nobre et al., 1991; Molinier et al., 1996; Lewinshohn & Prado, 2002; Callède, 2002). Nessas regiões, o modelo de crescimento adotado normalmente segue a lógica da substituição das áreas nativas por outros tipos de usos do solo, com o enfoque em rápido ganho econômico (Becker, 2001). Essa substituição tem levado à alteração da qualidade dos habitats, bem como sua fragmentação, causando desequilíbrio das cadeias alimentares e no funcionamento do ecossistema (Araújo et al., 2017). De 1988 a 2015, uma área de 413.505 km^2 de floresta na Amazônia foi substituída por outros tipos de uso do solo. Tanto no contexto histórico quanto na atualidade, a agropecuária é um dos principais impulsionadores do desmatamento regional maciço (Hansen et al., 2013; Gibbs et al., 2015), impactando importantes serviços ecossistêmicos relevantes para as sociedades locais e globais (Fearnside, 1997; Clement & Higuchi, 2006; Silva, 2005).

Dentro desse contexto, o enfoque deste capítulo é de descrever, através de revisão bibliográfica, as principais características de rios que cruzam o Estado do Pará, dando enfoque em suas regiões hidrográficas, usos do solo, impactos ambientais e por fim, ênfase em perspectivas sustentáveis quanto aos usos do solo. Não será descrita exaustivamente cada bacia, mas visa contextualizar o leitor sobre o atual estado de preservação dos corpos hídricos da região, quais estão sendo impactados intensamente, interferindo nos aspectos ambientais e econômicos e, acima de tudo, nos sociais. Quanto a este último, os povos indígenas e os ribeirinhos são os mais prejudicados, pois as políticas sociais com enfoque na proteção dessas comunidades tradicionais são escassas, ainda mais no presente, com órgãos ambientais perdendo cada vez mais sua autonomia na fiscalização dos ecossistemas terrestres e aquáticos brasileiros (Ferrante &

Fearnside, 2019; Pereira et al. 2019; Thomé & Haddad, 2019; Magnusson et al, 2019; Siqueira-Gay & Sánchez, 2020).

O estado do Pará é o segundo maior estado do Brasil, com uma área de 1.248.000 Km^2. No ano de 2008, através da Resolução nº 004 do Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CERH), foi instituída a delimitação e codificação das bacias hidrográficas do Estado, com enfoque na organização do manejo dos corpos hídricos do estado. Segundo Sema (2010) o conceito de Região Hidrográfica (RH) foi empregado para representar *"um conjunto de bacias hidrográficas que apresentam características geográficas, de ecossistemas e relacionadas à ocupação do território semelhantes entre si".* Desta maneira o estado foi subdividido nas seguintes RHs (Fig. 1): [1] Região da Calha Norte; [2] Região do Tapajós; [3] Região do Xingu; [4] Região do Tocantins-Araguaia [5] Região de Portel Marajó, [6] Região da Costa Atlântica-Nordeste e [7] Região Hidrográfica do baixo Amazonas.

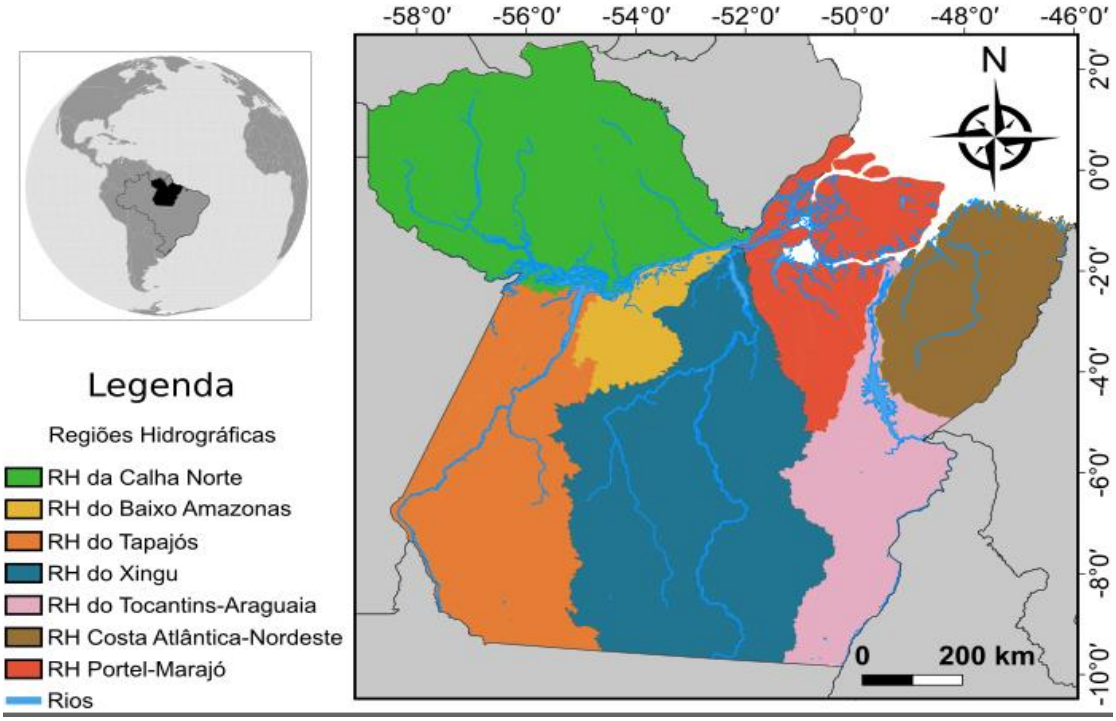


Fig. 1. Representação das 7 Regiões Hidrográficas do Pará. Fonte: Wallace Beiroz (autor).

Bacias Hidrográficas Amazônicas: Contexto Geológico

O Pará compreende, de maneira parcial, três das onze Regiões Hidrográficas Brasileiras, definidas pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH). A maior parte corresponde às porções nordeste e leste da Bacia Amazônica, seguida pelas áreas norte e noroeste da Bacia Tocantins-Araguaia e estreita faixa noroeste da Bacia Atlântico Nordeste Ocidental. No conjunto da compartimentação geotectônica da Plataforma Sul Americana, o Pará inclui Escudos Pré-Cambrianos e Coberturas Fanerozóicas nas terras baixas. Ambos os elementos contrastam com a faixa orogênica da Cadeia Andina, distribuída por toda a margem oeste da América do Sul. Os Escudos Pré-Cambrianos que ocorrem no estado são o das Guianas e o Guaporé, ou Brasil Central, que conjuntamente formam o Cráton Amazônico (Fig. 2) (Vasquez et al., 2008; Bartorelli. 2013).

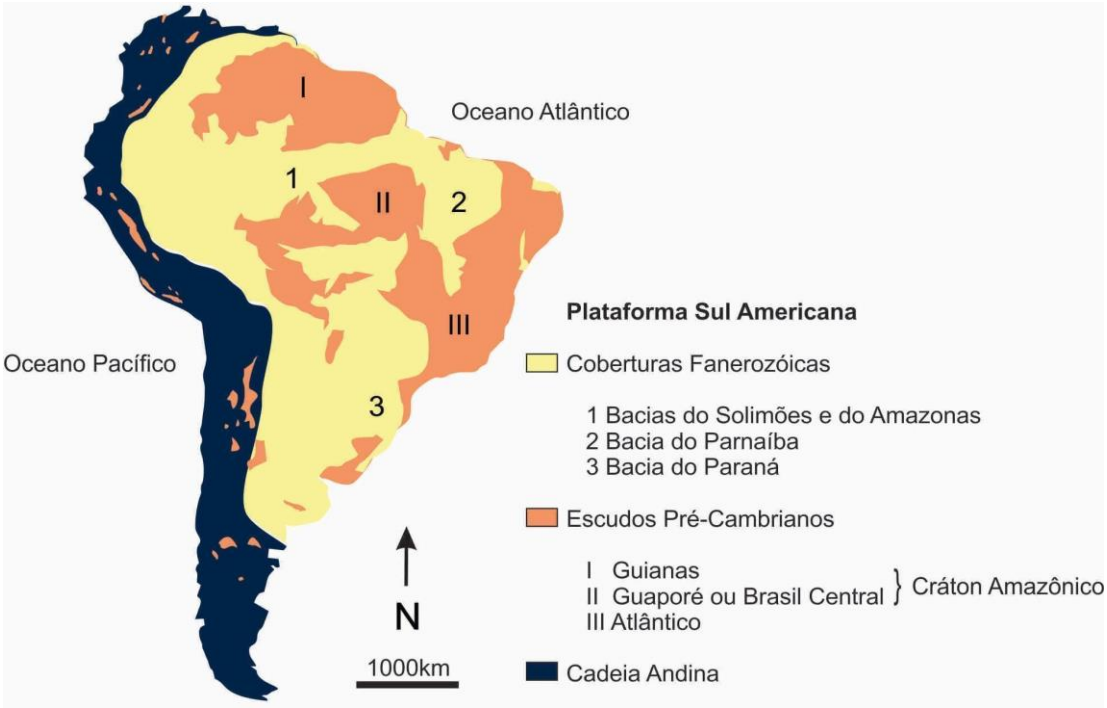


Fig. 2. Desenho esquemático da compartimentação geotectônica da Plataforma Sul Americana. Fonte: Modificado de Vasques et al (2008) por Elver Luiz Mayer.

O Embasamento da Bacia Amazônica é formado por complexos de rochas ígneas e metamórficas, segmentadas por arcos estruturais transversais. No Pará, está presente o Arco Gurupá, que tangencia o perímetro sudoeste da ilha de Marajó. Conjuntamente, os arcos estruturais

influenciaram a sedimentação fanerozóica e a formação da rede hidrográfica atual. Os arcos estruturais dividiram a Bacia Amazônica paleozóica em duas partes, denominadas Solimões, a montante, na porção oeste, e Amazonas, a leste, desde a região central do estado do Amazonas até Ilha do Marajó (Vasquez et al., 2008; Bartorelli, 2013).

Em termos de estratigrafia, a Bacia Amazônica inclui três Supersequências Paleozóicas representadas pelos grupos Trombetas, Urupadi-Curuá e Tapajós. Elas são seguidas por rochas decorrentes de um evento de magmatismo chamado Penatecaua, de idade Triássica-Jurássica. Por último, a faixa entre Alter do Chão e a ilha de Marajó foi recoberta por arenitos da formação Alter do Chão, do Cretáceo (Bartorelli, 2013).

Uma vez que no Brasil predominam os rios de planalto, a região Amazônica, incluindo o Pará, se diferencia pelos rios de planície (Ab'Sáber, 1956; Vasquez et al., 2008; Bartorelli, 2013). Nesse contexto, os sistemas fluviais são fatores que promovem importantes alterações no ambiente, resultando em considerável diversidade de feições da paisagem. O resultado é um mosaico de canais recentes, paleocanais, meandros abandonados, igarapés, paranás e lagos (Bartorelli, 2013).

O volume de água nos rios da região reflete a pluviosidade sazonal do Hemisfério Sul. A exceção é o Rio Amazonas, que apresenta fontes adicionais de água. Devido à sua proximidade com a zona equatorial, recebe um aporte hídrico do Hemisfério Norte, que apresenta regime climático antagônico ao Hemisfério Sul. Ainda, sua cabeceira se situa nos altiplanos da Cordilheira dos Andes, que são sujeitos a glaciações de altitude (Ab'Sáber, 1956). As cabeceiras dos rios da margem direita do Rio Amazonas localizam-se no Planalto Central do Brasil; e no caso dos rios da margem esquerda, encontram-se nas Guianas, Venezuela e Colômbia. Observa-se considerável assimetria entre os rios de cada lado do fluxo do Rio Amazonas, sendo que os rios da margem esquerda apresentam curtas extensões, e os rios posicionados do lado direito são longos (Bartorelli, 2013).

A compartimentação tectônica do Cráton Amazônico tem sido classificada por diversas propostas. O ponto comum entre elas é que se admite que o Cráton Amazônico resulte de consecutivos eventos de acresção crustal, durante o Paleo- e o Mesoproterozóico (entre

aproximadamente 2.5 e 1 bilhões de anos), em volta de um núcleo mais antigo, estabilizado no final do Arqueano (entre aproximadamente 4 e 2.5 bilhões de anos) (Vasquez et al., 2008). Posteriormente, se processou uma fase de evolução paleogeográfica da Região Amazônica, desde o final do Cretáceo (aproximadamente 100 milhões de anos) até o início do Plioceno (aproximadamente 5 milhões de anos), contribuindo para a constituição geológica atual do território do Pará. Esse processo se iniciou com a separação África e América do Sul, momento em que toda a borda ocidental do continente tinha drenagem voltada para o Pacífico (Prates, 2011). O soerguimento dos Andes ocorreu principalmente durante o Cenozoico (últimos 66 milhões de anos) e de início formou uma depressão a partir da parte oriental da cordilheira em ascensão. Os sistemas de drenagem eram segmentados por influência dos arcos estruturais transversais, que agiram como divisores de águas, fazendo com que os fluxos seguissem para o Oceano Atlântico (Bartorelli, 2013).

Estimativas indicam que até aproximadamente 11 milhões de anos (Mioceno Superior), os sedimentos em transporte eram argilas e areias, vindas do escudo brasileiro. Posteriormente, essa deposição foi interrompida e sobre ela se depositaram argilas de coloração diferente, arenitos e camadas de linhito. Isso evidencia a mudança na fonte de sedimentos, que mais recentemente passou a se situar a oeste, nos Andes em ascensão. Com isso, a Cordilheira Andina passou a ser a fonte de quase toda a matéria em suspensão dos grandes rios da Planície Amazônica. Além dos sedimentos, evidências palinológicas suportam essa interpretação, com a mudança na deposição de pólen de vegetais de clima quente de terras baixas para pólen de vegetais de altitude e clima frio. O caráter transcontinental do Rio Amazonas teria se estabelecido há aproximadamente 9 milhões de anos, quando ocorreu a conexão com o Oceano Atlântico e iniciou-se a formação de um dos maiores deltas do mundo (Bartorelli, 2013; Hoorn et al., 2017).

Com o fim das glaciações do Pleistoceno, ocorrido há aproximadamente 10 mil anos, o clima úmido do Holoceno (últimos 10 mil anos) implicou em elevação no nível do mar e alterou a rede de drenagem pela mudança na pluviosidade. O processo gerou uma série de drenagens

afogadas na região, que se apresentam como verdadeiros açudes. Por volta dos 6 mil anos, o nível do mar era cerca de 3 metros superior ao atual e ocasionou abertura de amplos vales aluviais por longo período erosivo que resultou na rede de afluentes atual do Rio Amazonas (Bartorelli, 2013).

Soerguimentos do relevo ocorreram em várias partes da região e os efeitos tectônicos se refletiram na drenagem de maneira setorial. A margem norte, à esquerda do fluxo do Rio amazonas, foi soerguida em maior escala do que a margem sul, à direita. Com isso, unidades mesozóicas e cenozóicas foram bastante erodidas no norte da bacia. No sul, as mesmas unidades foram preservadas por extensas superfícies tabulares do Planalto Setentrional Pará-Maranhão e do Planalto Tapajós-Xingu (Vasquez et al., 2008; Bartorelli, 2013).

Segundo Vasquez et al. (2008), a compartimentação tectônica do Pará divide o estado em sete províncias, denominadas Carajás, Transamazonas, Amazônia Central, Tapajós-Parima, Rondônia-Juruena, Parnaíba, Tocantins e as Bacias sedimentares paleo, meso e cenozóicas. Cada província apresenta diversas unidades litoestratigráficas, que determinam uma série de características abióticas dos ecossistemas da região, desde a escala do relevo até a de microhabitats edáficos.

Usos do Solo na Bacia Amazônia: Principais Atividades Impactantes

Sub-bacias do Xingu, Guamá, Tapajós e Tocantins-Araguaia

A RH do Tocantins-Araguaia abrange os estados do Pará, Tocantins, Maranhão, Goiás e Mato Grosso em uma área de 765.367,04 km², destes 16,5% estão no estado do Pará (Fig. 3).

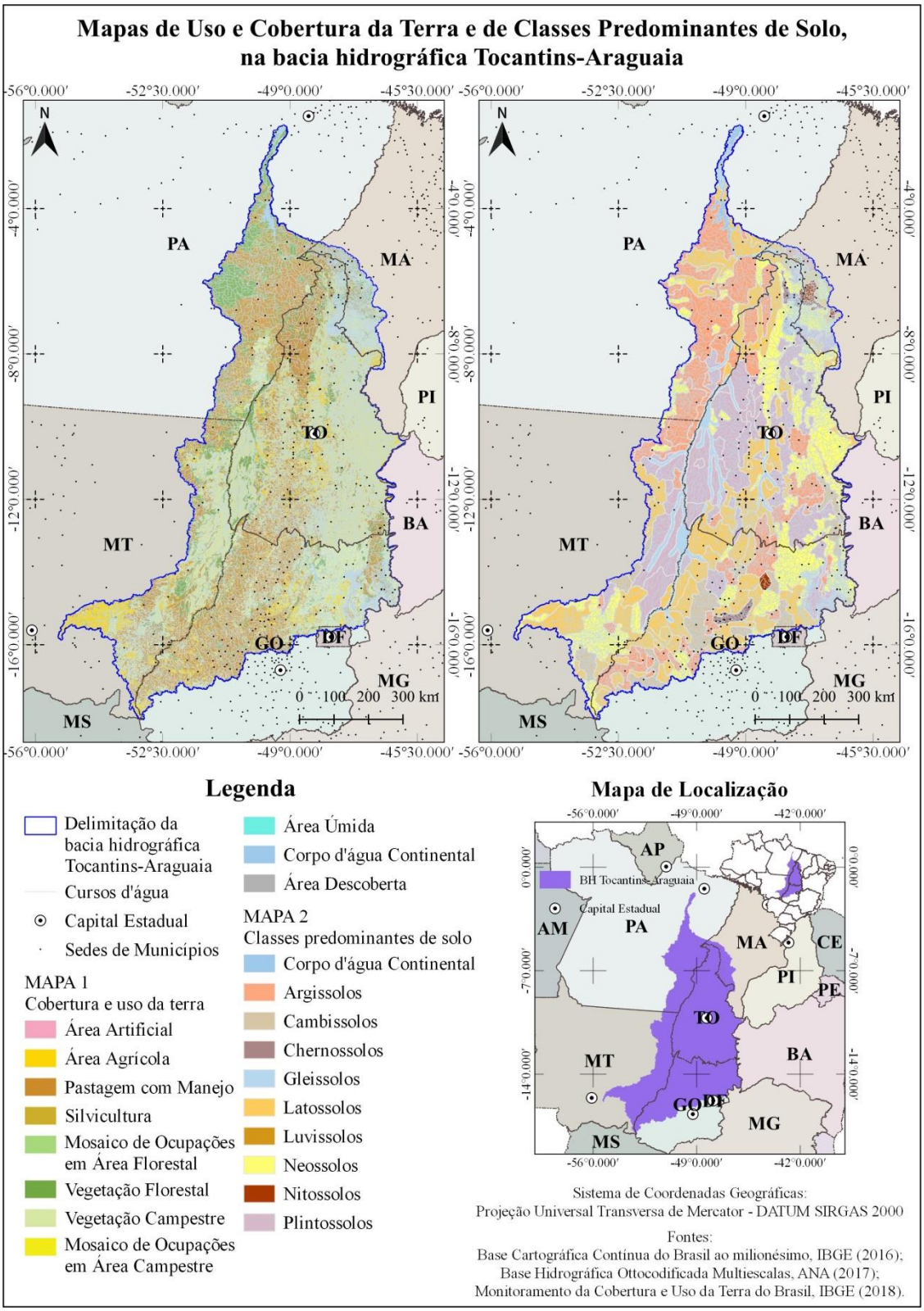


Fig. 3. Mapa de uso e ocupação da terra e mapa de classes de solos predominantes na bacia do Tocantins- Araguaia.

É a bacia como maior diversidade de solos, ocorrendo nove classes de solo, das 13 classes encontradas em todo o território nacional, sendo

Argissolos, Cambissolos, Chernossolos, Gleissolos, Latossolos, Luvissolos, Neossolos, Nitossolos e Plintossolos. Porém, no estado do Pará predomina apenas os Argissolos, Gleissolos, Latossolos, Neossolos e Plintossolos. As principais formas de uso e ocupação do solo são pastagem com manejo, áreas agrícolas, silvicultura e mosaico de ocupações em área florestal (Fig. 3). Os mosaicos de ocupações em área florestal correspondem a áreas mistas em que não se consegue definir uma cobertura/uso dominante, inclui pasto limpo, pasto sujo, pasto com solo exposto e regeneração com pasto e lavouras (IBGE, 2018).

A Sub-bacia do rio Guamá, presente na RH Costa Atlântica-Nordeste, apresenta uma área de 50.188,6 km², entre os estados do Pará e Maranhão (Fig. 4).

Na área correspondente ao estado do Pará ocorre baixa diversidade de solos, predomina os Gleissolos (3.120,89 km²), Latossolos (46.427,8 km²) e Neossolos (597,55 km²). A área de floresta natural corresponde aproximadamente 43% da área da bacia, porém vem sofrendo forte pressão de uso antrópico. As principais formas de uso e ocupação do solo corresponde a pastagem, áreas agrícolas, silvicultura e os mosaicos de ocupações em área florestal.

A bacia do rio Xingu ocupa uma área de 509.484,3 km², correspondendo aproximadamente a 51 milhões de hectares, representando cerca de 13% da Bacia Amazônica, entre os estados de Mato Grosso e Pará, sendo subdividida em: Alto, Médio e Baixo Xingu (Panday et al., 2015; Pignati et al., 2018). Na Bacia do Xingu há os biomas, Cerrado e Amazônia, com ampla diversidade de solo e forma de uso e cobertura da terra (Fig. 5). A principal forma de uso dessas áreas no estado do Pará, são pastagem com manejo 33.342,9 km^2 e mosaicos em área florestal, 9.065,63 km^2. A área de cobertura florestal em toda a bacia é de 348.637,5 km², sendo 74% no estado Pará. Em todo o estado do Pará, aproximadamente 57% do território consiste em Terras Indígenas e áreas de conservação (Fernandes et al., 2018). As classes de solos predominantes nessa bacia, na área localizada no estado do Pará são os Argissolos, Latossolos Neossolos e Nitossolos.

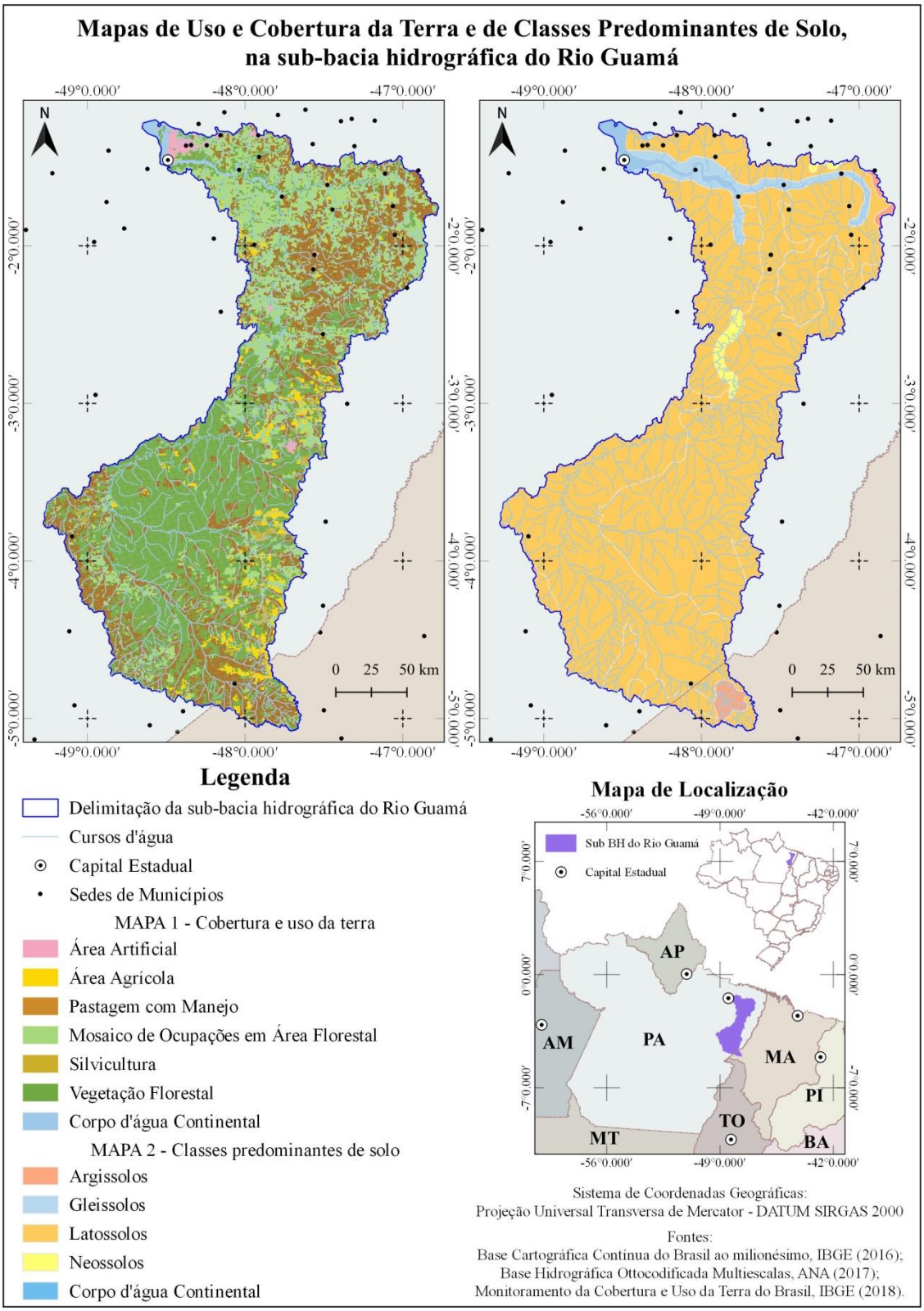


Fig. 4. Mapa de uso e ocupação da terra e classes de solos predominantes na bacia do rio Guamá.

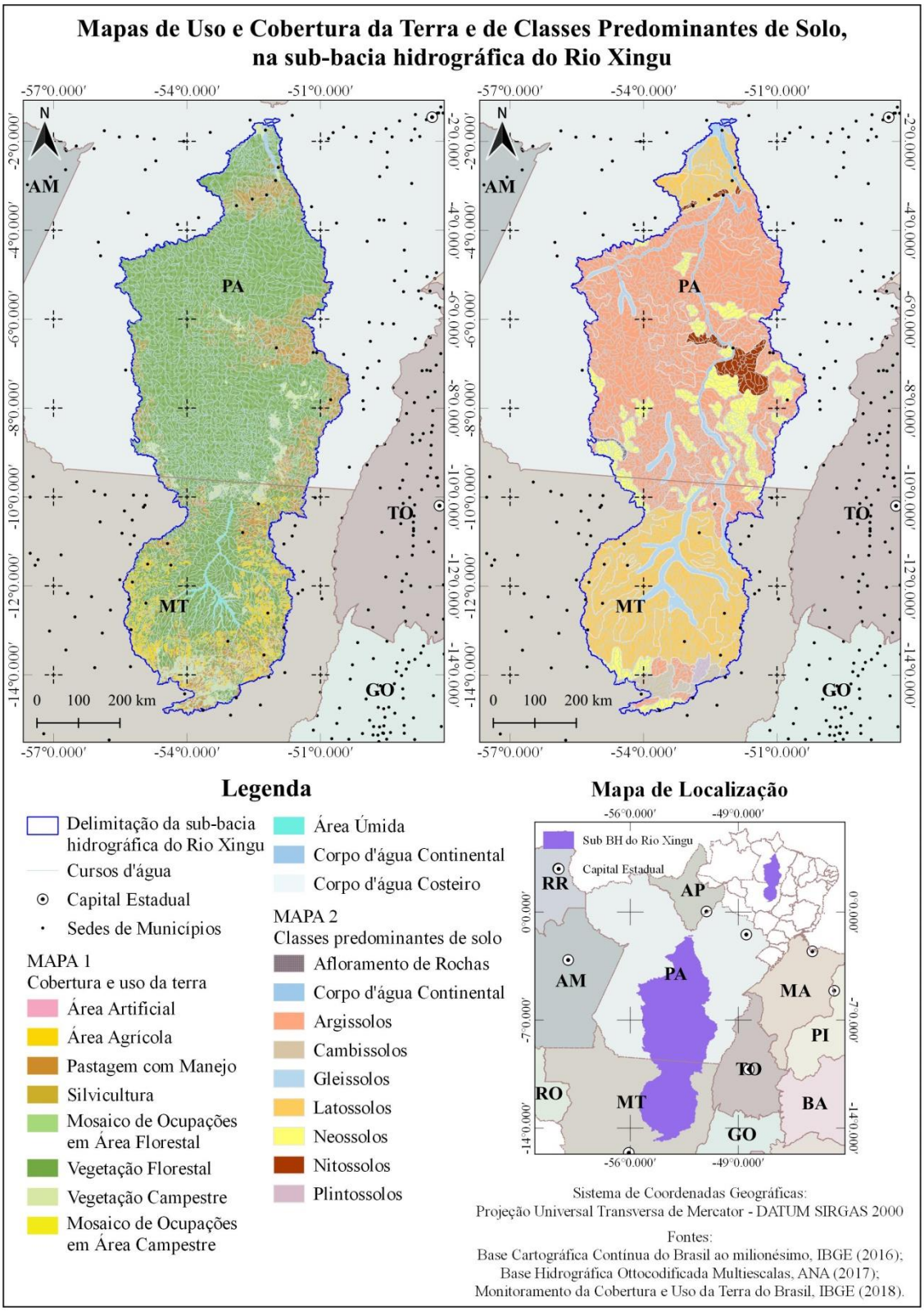


Fig. 5. Mapa de uso e ocupação da terra e classes de solos predominantes na bacia do rio Xingu.

A Bacia do Tapajós está localizada entre os estados do Amazonas, Mato Grosso e Pará em uma área de 493.141,4 km², que liga o Cerrado a Amazônia (Fig. 6). No estado do Pará ocupa uma área de 187.778,6 km², sendo as principais classes de solos encontradas são os Argissolos, Cambissolos, Gleissolos, Latossolos, Neossolos, Nitossolos e Plintossolos. No estado do Pará a principal forma de uso são as pastagens e os mosaicos de ocupação em área florestal. Essa região vem sofrendo com a expansão da fronteira agrícola, principalmente de soja e milho, o que tem aumentado as áreas desmatadas. No estado do Pará, a maior parte da bacia é coberta por vegetação florestal 162.323 km², o qual corresponde aproximadamente a 86%. As principais formas de uso agrossilvipastoris estão em áreas de Argissolos e Latossolos.

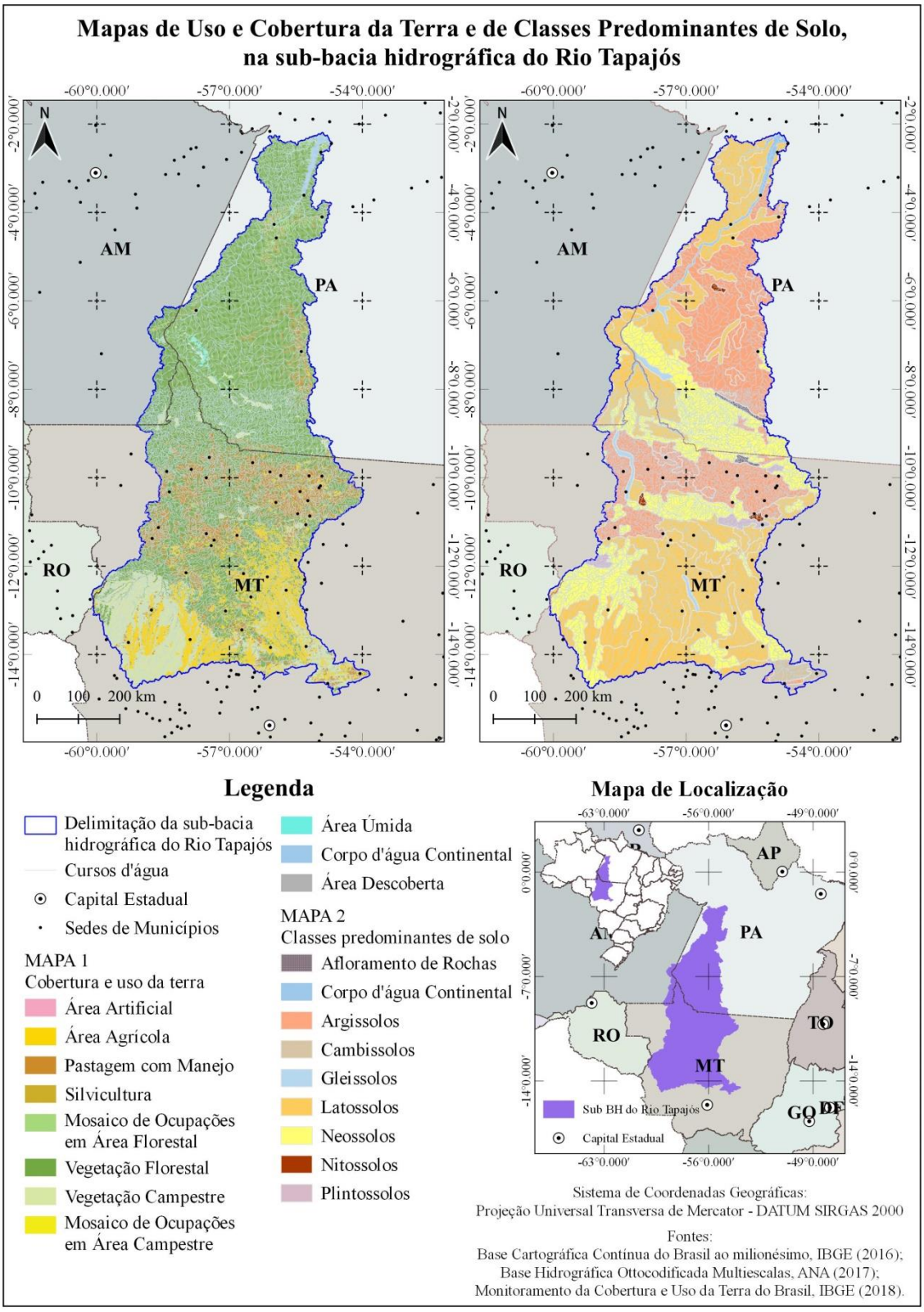


Fig. 6. Mapa de uso e ocupação da terra e classes de solos predominantes na bacia do rio Tapajós.

Solos das Bacias Guamá, Tapajós, Tocantins-Araguaia e Xingu

As Bacias Guamá, Tapajós, Tocantins-Araguaia e Xingu ocupam uma área, no estado do Pará, de 695.089,77 km^2 que corresponde cerca de 55% do território paraense, apresentam ampla diversidade de tipos e usos do solo. As formas de uso do solo não derivam da quantidade de classes existentes, nem tão pouco da fertilidade natural. As classes de solos encontradas nessas bacias, são Argissolos, Cambissolos, Gleissolos, Latossolos, Neossolos, Nitossolos e Plintossolos. Os Latossolos e Argissolos são as classes dominantes, presentes em todas as bacias estudadas, juntos representam 80%. Em estudo de solos do estado do Pará, Birani et al. (2015), Souza et al. (2018) apontaram que mais de 70% dos solos do Estado são Argissolos e Latossolos.

Os Argissolos foram mais representativos em termos de área ocupada, 628.910,4 km², presentes em todas as bacias, exceto a bacia do Guamá. A maior área ocupada por Argissolos foi na bacia do Xingu 262.061,0 km², seguido pela bacia do Tapajós 104.164,0 km² e Tocantins-Araguaia 75.685,4 km². Esses solos são constituídos por material mineral, apresentam horizonte B textural imediatamente abaixo do A ou E, possuem avançado estágio de desenvolvimento e diferenciam-se dos Latossolos por não terem sofrido processo completo de ferralitização (Ker, 1997) de modo que é possível encontrar argilas de baixa e alta atividade, no entanto, sempre conjugada com baixa saturação por bases (Embrapa, 2018). Os Argissolos são associados a relevos variando de moderado a fortemente ondulado, com perda de argila dos horizontes A ou E e acúmulo no horizonte B. Essas características inatas a essa classe de solo podem dificultar a mecanização das áreas quando se pretende agriculturas mais intensivas ou mesmo ocasionar problemas relacionados à conservação.

Os Latossolos, segunda classe de solo mais representativa, estão presentes na bacia do Xingu 138.792,0 km², Tapajós 77.019,8 km², Guamá 46.427,8 km² e Tocantins-Araguaia 25.370,5 km² (Fig 3, 4, 5 e 6). Estão associados a relevo plano e suavemente ondulado (Santos et al., 2006), com avançado estágio de intemperização. Possuem mineralogia relativamente simples havendo o predomínio de caulinita, óxidos de ferro e alumínio e em menor proporção outros componentes como rutilo, anatásio e ilita na fração

argila (Ker, 1997). São, por tanto de baixa fertilidade natural, a capacidade de troca de cátions é inferior a 17 $cmol_c$ kg^{-1} (Embrapa, 2018). Via de regra são solos muito profundos, variando de bem drenados a fortemente drenados (Embrapa 2018) a única exceção são os Latossolos Amarelos, que são menos permeáveis (Ker, 1997).

Os Nitossolos foram encontrados apenas na Bacia do Xingu em uma área de 12.878,5 km² e Bacia do Tapajós com 501,77 km². São solos caracterizados pelo horizonte B nítico, profundos, muito intemperizados, cores vermelhas a brunados, com baixa policromia. São solos de textura argilosa ou muito argilosa, mas de 350 g kg^{-1} de argila, com baixo gradiente textural entre os horizontes. São bem drenados, porém com boa retenção de água. Apresenta argila de baixa atividade, estrutura em blocos angulares ou prismáticas e cerosidade no horizonte B (Embrapa, 2018).

São solos de fertilidade variável, depende do material de origem. Quando derivados rochas básicas como basalto e diabásio apresentam fertilidade de moderada a alta. Porém quando derivados de rochas intermediárias pode apresentar fertilidade baixa (Uchôa et al., 2019). Na Bacia do Xingu, os Nitossolos são derivados de rochas básicas e ultrabásicas de diferentes formações, o que possibilitou o desenvolvimento de solos eutróficos. As características químicas desses solos os tornam muito usado em sistemas de agrofloresta, principalmente pelos pequenos produtores. Avaliando atributos de solos do estado do Pará, Souza et al. (2018) relataram os Nitossolos com teores elevados de matéria orgânica (MO), teores elevados de bases trocáveis e baixos teores de fósforo disponível. Os teores elevados de argila protegem a MO da decomposição microbiana e justifica os teores elevados em solos de textura argilosa. Enquanto o baixo teor de P está relacionado a alta sorção em oxihidroxido de ferro e alumínio (Fernandes et al., 2018). A textura argilosa confere a esses solos boa capacidade de reter água, característica importante para práticas agrícolas, principalmente em regiões onde ocorre secas sazonais ou estação seca prolongada (Bertol et al. 2007; Melo et al. 2018), como acontece em algumas regiões da Amazônia.

Os Neossolos são solos pouco evoluídos, constituídos por material mineral com menos de 20 cm de espessura, não apresentando nenhum tipo

de horizonte B diagnóstico. Pelo sistema brasileiro de classificação de solos (Embrapa, 2018) os Neossolos são classificados em quatro tipos: Quartzarênico, Rigolítico, Litólico e Flúvico.

Na Bacia do Xingu, predomina Neossolo Litólico, são solos não hidromórficos, que possuem o mais baixo grau de desenvolvimento pedogenético associados a relevos mais íngremes e com reduzida profundidade efetiva (Embrapa, 2018). A profundidade rasa e elevada pedregosidade desses solos é um fator limitante ao crescimento das raízes e infiltração da água, o que restringe seu uso para produção agrícola e florestal (Pedron et al., 2009). Por serem solos rasos e estarem associados a relevos declivosos apresentam elevada suscetibilidade à erosão (Carmo and Val, 2013). Na região da Bacia do Xingu esse solo tem sido utilizado para a pastagem (Fig. 5).

Os Neossolos quartzarênico são encontrados na Bacia do Guamá, e do Tapajós (Fig. 4), são solos minerais, normalmente, profundos a muito profundo, com textura areia ou areia franca ao longo de pelo menos 150 cm de profundidade ou até o contato lítico. São excessivamente drenados, com baixa fertilidade natural, baixa capacidade de retenção de água, baixa capacidade de troca de cátions e são moderadamente ácidos (IBGE, 2007). A mineralogia predominante são os óxidos de silício e em baixa concentração os óxidos de ferro e alumínio (Curi, 1993). Ocorrem em relevos plano a suavemente ondulado (Embrapa, 2018). São originados de depósitos arenosos com teor de argila inferior a 15% (Frazão et al., 2008).

Os Neossolos Flúvicos, encontrados na Sub-bacia do Guamá (Fig. 4), são solos minerais não hidromórficos, oriundos da sobreposição de camadas de sedimentos aluviais. A heterogeneidade dos tipos de sedimentos e formas de deposição, possibilita a formação de solos com heterogeneidade nos atributos físicos, químicos e morfológicos (Embrapa, 2018). Normalmente são solos profundos, com variação de cores entre bruno-escuro a bruno-claro e textura variando entre franco-argilosa, argilossiltosa, franca e argilosa, pode ser eutróficos e distróficos, dependendo dos sedimentos que deram origem (Embrapa 2018; Lima et al., 2006). Ocorrem em ambientes próximos à rios, relevo plano de várzeas, planícies fluviais e terraços Aluvionares

(Embrapa, 2018). Na Amazônia ocidental, Lima et al. (2006) relatou Neossolos Flúvicos eutróficos e com presença de minerais 2:1.

Os Plintossolos são encontrados na Bacia do Tapajós (1.388,4 km^2), Xingu (47.787,8 km^2) e Tocantins-Araguaia (3.891,35 km²). São solos minerais, que podem ser formados por horizontes plínticos, concrecionários ou litoplínticos. Os horizontes plíntico deve apresentar pelo menos 15% de plintita e 15 cm de espessura. O horizonte litoplíntico deve conter petroplintita de no mínimo 20 cm e espessura de 10 cm. O horizonte concrecionários deve conter no mínimo 50% de material grosseiro e pelo menos 30 cm de espessura (Embrapa, 2018). A origem desses materiais ferruginosos está relacionada a presença de argila, ferro e alumínio e ausência de matéria orgânica, associados à flutuação do lençol freático ou em solos que apresentam drenagem restritiva, sendo relacionado a períodos longos de umedecimento e secagem (Benedetti et al., 2011; Garcia et al. 2013).

São encontrados em ambientes de relevos planos, terços inferiores das encostas (Anjos et al., 2007). A mineralogia predominante é a caulinítica e oxídica com argila de baixa atividade, porém na região Amazônica tem sido relatado Plintossolos com argila de alta atividade (CTC estimada da fração argila maior que 27 cmolc kg-1 de argila) (Lima et al., 2006). São solos ácidos com teores elevados de saturação por alumínio e baixo teor de bases trocáveis, a granulometria pode variar de siltosa a argilosa (Dos Anjos et al., 2007).

Os Gleissolos foram encontrados em todas as sub bacias, sendo a de maior abrangência a bacia do Xingu, 23.260,1 Km^2, seguindo pela Bacia do Tocantins-Araguaia 3.981,5 km², bacia Tapajós 2.135,28 km², e em menor expressão a bacia do Guamá 1.751,41 km². Os Gleissolos são solos minerais, hidromórficos com horizonte glei iniciando dentro dos 150 cm da superfície. São formados em condições de saturação de água, em áreas de várzeas ou planícies inundáveis. A saturação de água pode ocorrer de forma permanente ou periódica. Esses solos podem apresentar fertilidade alta ou baixa e textura variando de arenosa a argilosa. As variações nos atributos físicos, químicos e morfológicos são atribuídos principalmente às características dos sedimentos que deram origem e os nutrientes aportados pelas águas dos rios (Guimarães et al., 2013; Lopes et al., 2006). São solos

mal drenados, coloração acinzentada, cinzenta, com mosqueado amarelados ou avermelhados (Embrapa, 2018). Na mineralogia desses solos pode ser encontrados minerais 1:1 ou 2:1, com a presença de vermiculita, montmorilonita, ilita e caulinita (Souza et al., 2018; Guimarães et al., 2013). A variação na assembleia de minerais que compõem esses solos está provavelmente associada a diversidade de sedimentos, oriundos diversas partes da paisagem (Souza et al., 2018).

Os cambissolos são solos pouco desenvolvidos, com presença de minerais primários. Podem ser eutróficos ou distróficos, apresentam abaixa permeabilidade. Normalmente encontrados em relevos ondulados e montanhosos, podendo ser encontrados em relevos planos sofre influência do lençol freático (Embrapa, 2018).

Formas de uso e cobertura do solo

Entre as formas de cobertura e uso da terra predominante no estado do Pará, a pastagem com manejo é a mais expressiva, ocupa uma área total de 119.445,54 km^2, sendo 14.313,2 km^2 na sub-bacia do Guamá (RH Costa Atlântica-Nordeste), 7.994,64 km^2 na do Tapajós, 63.794,8 km^2 na Tocantins-Araguaia e 57.784,0 km^2 na do Xingu.

A pecuária bovina na Amazônia tem nas pastagens cultivadas a sua principal fonte alimentar (Peron e Evangelista, 2004). Essa atividade tem exercido pressão de desmatamento sobre as extensas áreas de floresta na região Amazônica (Ivanauskas et al., 2004). Infelizmente, muitas das áreas de pastagem encontram-se degradadas, muito em função do tipo de manejo inadequado que é adotado. Entre os fatores que contribuem para degradação das pastagens, pode ser citado o superpastejo, má organização e estrutura das pastagens (divisão das parcelas) e ausência de calagem e adubação (Peron e Evangelista, 2004; Dias-Filho, 2011).

O superpastejo promove desfolha exagerada da forrageira e faz com que a rebrota da mesma seja prejudicada, o que deixa a cobertura do solo escassa (rala) e favorece o aparecimento de áreas descobertas (Dias-Filho, 2017). A ausência de cobertura vegetal contribui para uma maior compactação do solo e formação de crosta superficial (selamento), o que reduz a taxa de infiltração da água (Parente & Maia, 2011). Essas

modificações biofísicas contribuem com os processos erosivos, principalmente nas partes mais íngremes do relevo, como os encontrados em Argissolos, Cambissolos Neossolos Litólicos e Nitossolos.

As áreas de mosaico de ocupações em áreas florestais é a segunda forma de uso e cobertura do solo predominante. Nessas áreas predomina a agricultura extensiva, com adoção do sistema de corte e queima, principalmente por pequenos produtores. As queimadas provocam modificações físicas, químicas e biológicas no solo (Correa et al., 2017). As queimadas reduzem a porosidade do solo, principalmente a macroporosidade, o tamanho dos agregados e consequentemente reduz a infiltração e aumenta densidade e resistência a penetração, fatores que contribui com a erosão (Redin et al., 2011). As queimadas também reduzem os teores de matéria orgânica, acelera a mineralização dos nutrientes, que em condições de elevadas precipitações, como na região Amazônica, favorece as perdas por erosão e lixiviação (Dick et al., 2008; Redin et al., 2011).

A Silvicultura ocupa uma área de aproximadamente 611,7 km^2, sendo a região do nordeste paraense, bacia do Guamá que ocupa a maior área cultivada, 529,4 km^2.

Entre os processos de degradação do solo, a erosão é a que mais reduz a capacidade produtiva dos solos e aumenta o aporte de sedimentos e poluentes para os corpos de água (Cuiabano et al., 2017). A camada superficial do solo, é geralmente rico em nutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), quando o solo é erodido, esses nutrientes são perdidos. A camada superficial do solo contém cerca de três vezes mais nutriente do que o solo de subsuperfície, por isso a erosão é um dos fatores de degradação. Como meio de compensar os danos causados com a perda de solos e nutrientes, os produtores usam grandes quantidades de fertilizantes nos sistemas agrícolas, além dos agrotóxicos. O uso de fertilizantes e agrotóxicos podem contaminar a água de superfície e de subsuperfície com poluentes orgânicos como os organoclorados e os metais pesados (Zuazo et al., 2011).

A suscetibilidade à erosão varia entre os tipos de solos e práticas de manejo adotado. Os Argissolos, por exemplo apresentam permeabilidade

mais baixa do horizonte B em detrimento aos horizontes superficiais devido o maior teor de argila. Essa condição favorece o escoamento superficial da água e pode provocar a lixiviação de sais, moléculas orgânicas residuais provenientes de agrotóxicos, além disso pode provocar o arraste de material particulado desagregado.

Os Latossolos apresentam baixa erodibilidade devido serem profundos e ocorrem predominantemente me relevos planos, porém por apresentar alta permeabilidade e a baixa CTC, pode lixiviar sais e dependo da intensidade de uso e das formas de manejo pode ocorrer erosão (Ker, 1997). Os Nitossolos também apresentam baixa erodibilidade, devido os teores elevados de argila, óxidos de ferro e boa permeabilidade. Porém quando encontrado em áreas mais declivosas e com teores elevados de silte podem sofrer erosão.

Os Gleissolos, Neossolos Flúvicos e Plintossolos, como são solos localizados em áreas de várzeas, relevos planos e no caso dos Plintossolos nos topos das encostas apresentam baixa erodibilidade. No entanto, devido aos riscos de inundação, pode haver contaminação dos recursos hídricos, quando nestes ocorrem atividades agrossilvipastoris com uso de agroquímicos. As principais atividade agrícolas nesses solos são as culturas de ciclo curtos e pastagem (Lopes et al., 2006).

Os Neossolos Litólicos por apresentarem pouca profundidade e estarem associados a relevos declivosos apresentam elevada suscetibilidade a erosão (Embrapa 2018). A predominância de partículas no tamanho areia e silte nesses solos também contribui para alta erodibilidade. O silte e a areia fina, possui massa reduzida e pouca propensão a formar agregados, sendo facilmente desprendida e arrastada pela água (Júnior et al., 2009). Assim, sistemas intensivos e com uso e manejo inadequados, como as pastagens extensivas e agricultura de corte e queima, predominantes na Amazônia, podem contribuir com a degradação do solo e causar prejuízos à sustentabilidade do mesmo (Cuiabano et al., 2017).

Os Neossolos quartzarênico, mesmo apresentando elevada profundidade, mais de 150 cm, e elevada permeabilidade (Embrapa, 2018), apresentam baixa coesão entre as partículas, o que os torna de alta erodibilidade (Sales et al., 2010). A elevada permeabilidade também contribui

com as perdas de poluentes. Mesmo sendo considerados de baixa aptidão agrícola, estes solos vêm sendo usado para implantação de pastagem e produção de grãos, principalmente na bacia do Alto Xingu (Frazão et al., 2008).

Rios amazônicos e suas características: Território paraense

A seguir serão descritas as principais características de rios contribuintes (diretos e indiretos) do [1] rio Amazonas (por ordem de extensão - Km), além do próprio, pertencentes às RH's do Estado do Pará, a saber o rio [2] Araguaia; [3] rio Tocantins; [4] rio Xingu; [5] rio Tapajós; [6] rio Jari e [7] rio Guamá (Fig. 7).

Fig. 7. Fotos do: [1] Rio Amazonas (Fonte: https://tramp.com.br); [2] Rio Araguaia (Fonte: www.xapuri.info); [3] Rio Tocantins (Fonte: www.diocesedemaraba.com.br); [4] Rio Xingu Fonte: www.socioambiental.org/pt-br); [5] Rio Tapajós (Fonte: www.folha.uol.com.br); [6] Rio Jari (Fonte: www.oglobo.oglobo.com.br); [7] Rio Guamá (Fonte: www.flickr.com).

Rio Amazonas

O rio Amazonas nasce no Nevado de Misme, Cordilheira oriental dos Andes peruanos, entre as cidades de Cuzco e Arequipa, a aproximadamente 5.300 m de altitude, a montante do rio Apurimac, que formará o rio Ucayali. Ainda no Peru, este recebe as águas dos rios Marañon e Napo. A partir da fronteira brasileira, o rio "Amazonas" é chamado de Solimões (Melo, 2012). O rio Negro nasce sob a denominação de rio Chamusiqueni, na Colômbia, à mais ou menos 1.660m de altitude, sendo denominado depois como rio Guainia, e posteriormente, para rio Negro, após receber as águas do Canal de Cassiquiare (Melo, 2012).

Ambos os rios possuem vastas planícies com características diferentes a respeito do relevo, climas e tipos de rochas que definem a qualidade de suas águas e as cargas sólidas. Ambos percorrem centenas de quilômetros antes de se encontrarem (Franzinelli, 2011). De acordo com Sioli (1984), a "água branca" do Solimões deve a sua cor e o aspecto turvo aos sedimentos em suspensão: argila, silte e areia fina no período de enchentes, chegando a 165 $mg.L^{-1}$, contra 37 $mg.L^{-1}$ nas épocas de seca. Quanto ao rio Negro, suas águas são o reflexo da decomposição de matéria orgânica, liberando ácidos húmicos, além dos óxidos de ferro dissolvidos ali presente, conferindo acidez e cor marrom avermelhada às águas. Na confluência de ambos os rios, a distinção nas cores do rio Amazonas, ou seja, a separação visível que ocorre no encontro das águas, se dá pela diferença de temperatura e densidade provenientes dos rios Negro e Solimões, o que somente se normaliza após quilômetros à jusante do encontro das águas.

Na região do Município de Manaus, o rio Solimões juntamente com o rio Negro formam o rio Amazonas (denominação definitiva). O rio Amazonas, lança suas águas no Oceano Atlântico aproximadamente ao nível da linha do Equador, na altura de $50^{o}W$ de longitude. A Região Hidrográfica do Amazonas ocupa uma área de 6.925.674 Km^2, levando em consideração desde as nascentes até a foz. O curso principal do rio Amazonas possui uma extensão com mais de 6.000 Km (MMA, 2006). Destacam-se como tributários do rio Amazonas, pela margem direita, os rios Javarí, Juruá, Jutaí, Purús, Madeira, Tapajós e Xingu e, pela margem esquerda, os rios Içа, Japurá, Negro, Uatumã, Nhamundá, Trombetas e Jari (MMA, 2006).

Segundo Molinier et. al (1991; 1996), quanto ao clima da região, por onde passa o rio Amazonas, genericamente, pode ser classificado como variando de úmido a superúmido, sendo isso relacionado com a intensidade média anual de chuvas, por volta de 2.460 mm. Quanto à temperatura, na porção brasileira, a média situa-se entre 25º e 29ºC, em contraste com as temperaturas médias anuais próximas de 0ºC na Cordilheira dos Andes. Quanto à cobertura vegetal, na Amazônia, esta varia de uma cobertura baixa em altitude (na porção andina) até a floresta tropical úmida. De acordo com Ministério do Meio Ambiente (MMA) (2006), no contexto da densa floresta tropical Amazônica, destacam-se as matas de terra firme, florestas inundadas, várzeas, igapós, campos abertos e cerrados.

Rio Araguaia

A bacia do rio Araguaia possui uma área de 86.109 Km^2, situando-se no noroeste do Estado de Goiás. O rio Araguaia nasce na serra dos Caiapós, na divisa com o Estado de Mato Grosso, a 850 m de altitude, percorrendo uma extensão de 2.115 Km, com a sua foz no rio Tocantins, no Estado do Pará. Sua bacia de captação e drenagem totaliza 382.000 Km^2, sendo o principal rio de drenagem do cerrado brasileiro. A bacia do Araguaia pertence a um grupo de três grandes sistemas savânicos de inundação ao sul da bacia Amazônica. Destas, a do Pantanal é a mais conhecida e melhor estudada. O rio das Mortes é o principal afluente do rio Araguaia, e antes de se encontrarem, apresenta um cinturão de meandros que desenvolve-se numa direção paralela ao rio principal por cerca de 380 Km (IMB, 2003; Irion et al., 2016).

A vegetação na área de influência do rio é constituída por grandes extensões de vegetação do Cerrado, áreas inundáveis e de transição para Floresta Tropical Úmida da Amazônia. O clima é de natureza continental tropical, não sofrendo o efeito direto da confluência intertropical. Apresenta-se semi-úmido podendo chegar à úmido, característico de savanas tropicais, apresentando de 4 a 5 meses de seca. A bacia do Araguaia apresenta precipitação média anual de 1.600 mm. O período chuvoso ocorre entre novembro e abril, sendo o período seco de maio até outubro. Quanto à temperatura, em latitudes mais altas, os valores se encontram entre 24 a 25

ºC. A vazão média anual do Araguaia, baseada na série histórica das estações e alto e do baixo cursos varia de 626 a 6.029 m^3/s. A produção de sedimentos em suspensão estimada para a bacia pode ser considerada baixa, aproximadamente 49 ton/Km^2/ano. O rio Araguaia é considerado um rio de águas claras, com baixas concentrações de nutrientes, íons e sedimentos (Sioli, 1968; Eletrobrás, 1992; IBM, 2003; Morais et al., 2005; Latubresse et al., 2006).

Rio Tocantins

O rio Tocantins possui sua nascente no Planalto de Goiás, por volta de 1.000 m de altitude, sendo formado pelos rios Maranhão e Das Almas. Sua extensão total chega a 1.960 Km, com sua foz na Baía de Marajó, próxima de Belém do Pará, chegando no oceano Atlântico. Seu principal contribuinte é o rio Araguaia. Na margem direita do rio Tocantins os principais rios são: Bagagem, Tocantinzinho, Paranã, dos Sonos, Manoel Alves Grande e Farinha; na margem esquerda: rios Santa Teresa e Itacaúnas (ANA, 2002; MMA, 2006; Oliveira, 2010).

O Rio Tocantins faz parte da RH Tocantins-Araguaia, sendo o clima tropical, com temperatura média anual de 26 ºC, e dois períodos climáticos bem definidos: chuvoso, de outubro a abril (90% da precipitação), e o seco, de maio a setembro, com baixa umidade relativa do ar. A precipitação média é de 1.869 mm/ano, com máxima de 2.565 mm/ano no litoral do Pará, enquanto a evapotranspiração real média é de 1.371 mm/ano. O rio Tocantins possui uma taxa de descarga de 13.598 m^3/s (9% do total nacional). (ANA, 2002; MMA, 2006; Oliveira, 2010).

A região caracteriza-se pela presença da Floresta Amazônica ocupando a porção norte e noroeste da região, correspondendo a 35% da área total, e o Cerrado que ocupa os 65% restantes. No Alto Tocantins e Araguaia, prevalece o Bioma Cerrado, enquanto no Baixo Tocantins, domina o Bioma Amazônia. À nordeste da unidade hidrográfica encontra-se uma pequena porção do ecótono Cerrado-Caatinga. Na região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia são encontradas as seguintes regiões fitoecológicas: *Domínio Amazônico*: Floresta Ombrófila Densa, Floresta Ombrófila Aberta;

Domínio Extra-Amazônico: Floresta Estacional Decidual e Semidecidual e Savana (ANA, 2002; MMA, 2006; Oliveira, 2010).

Quanto à qualidade de suas águas, assim como no rio Amazonas, nas épocas de cheia ou após chuvas torrenciais, a transparência não ultrapassa pouco centímetros, uma vez que suas águas ficam carregadas de materiais em suspensão, tanto de origem orgânica quanto inorgânica, com aspecto barrento, ou de águas brancas (Peixoto, 2001).

Rio Xingu

A Região Hidrográfica do Rio Xingu (RHRX) é composta por 4 sub-regiões, incluindo a do Rio Fresco, no município de São Félix do Xingu, ocupando uma área de 315.000 Km^2 (25,1 % do Estado) (SEMA, 2010; Ribeiro et al., 2017).

O Rio Xingu, pertencente à Bacia Amazônica, nasce no Estado do Mato Grosso, no Bioma Cerrado e Savana Tropical, cruzando o Estado do Pará rumo ao norte da Amazônia, onde desemboca no Rio Amazonas, sendo um de seus maiores afluentes. Sua bacia possui uma área com cerca de 530.000 Km^2, largura média de 350 Km, 1.980 Km de extensão e uma vazão média entre 2.582 a 9.700 m^3/s. A rede de drenagem está inserida, de forma geral, paralelamente entre grande parte dos afluentes, seguindo o curso em função da declividade geral da bacia. O Rio Xingu corre paralelamente aos rios Tapajós e Tocantins. O Rio Xingu possui como cobertura vegetal floresta tropical densa, com clima característico tropical úmido. Quanto à pluviosidade, varia de 1.750 a 3.500 mm por ano. o Rio Xingu transporta quantidades insignificantes de sedimento em suspensão, mesmo com a considerável área de drenagem e enorme descarga de água. A produção de sedimento se encontra em torno de 17.8 t/Km^2 (Castilho e Buckup, 2012; Latrubesse et al., 2005).

Em uma análise pontual, realizada no município de São Félix do Xingu, a turbidez da água do Rio Xingu foi apontada como relativamente baixa, em torno de 1.96 NTU (unidade de turbidez: dados não publicados pelo autor). Sendo assim, suas águas são consideradas limpas e transparentes (Rodrigues-Filho, 2015).

Rio Tapajós

O rio Tapajós é formado pela confluência do rio Teles Pires com o rio Jurema, na fronteira entre o Estado do Pará com Mato Grosso. No Pará, o rio faz parte da RH do Tapajós. A sua bacia está distribuída pelos Estados de Mato Grosso, Pará, Rondônia e Amazonas, ocupando uma área total de 492.263 Km^2. O rio possui uma extensão de 800 Km até desaguar no rio Amazonas. Antes do encontro geral das águas, são as do Amazonas que se intrometem pelas de seu afluente. As águas barrentas formam ali manchas claras e distintas, e a medida que se aproximam do Amazonas vão se aumentando, até se confundirem. É notável a presença dessa porção d'água bruscamente distinta das águas negras, formando como que um pano preto manchado de pardo (Rodrigues, 1875). Esse fato se dá pela diferença de densidade entre as águas de ambos os rios, impedindo a mistura imediata.

As águas do rio Tapajós são as mais claras da região do Amazonas, podendo a visibilidade chegar a 5 metros de profundidade. Esse fato se deve à baixa concentração de sólidos em suspensão e dissolvidos, levando a uma baixa condutividade. Durante o trajeto descendente do rio Tapajós, o terreno é bastante acidentado, e os cursos de água apresentam várias quedas d'água, corredeiras e cachoeiras. Em seu trecho mais baixo, antes de encontrar com o Amazonas, apresenta-se como uma planície aluvial bastante larga, com as margens arenosas. O clima da região da bacia do rio Tapajós-Jurena se caracteriza como quente e úmido, com um período de baixas precipitações, entre julho e dezembro, alternando com um período de altas precipitações, entre janeiro e junho. A precipitação média anual, na região, apresenta grande variação, com média na cidade de Santarém de 2.100 mm e 1.500 mm na chapada dos Parecis (Espírito-Santo et al., 2005; MMA, 2011; Scoles et al., 2016).

Rio Jari

O rio Jari faz a divisa natural dos Estados do Pará e Amapá, sendo um dos contribuintes do rio Amazonas, pela margem esquerda. Sua bacia hidrográfica situa-se na região Amazônica. De forma geral é caracterizado por ter um grande sistema de bacia de drenagem, possuindo

aproximadamente 57.000 Km^2 de área, muita chuva, e “marés” provenientes do rio Amazonas. O rio possui cerca de 800 Km de comprimento, dos quais 110 Km são navegáveis com a possibilidade de acesso a navios longos (baixo rio Jari). A vegetação regional é constituída de plantas características de florestas de várzea, e áreas alagadas com herbáceas, compostas principalmente por espécies de macrófitas (Abreu e Cunha et al., 2015; Oliveira et al., 2017).

O rio Jari apresenta características de águas pretas em sua porção à montante da Usina Hidrelétrica do Santo Antônio do Jari (UHESAJ), e águas claras à jusante, sob a influência do rio Amazonas, Estima-se, para o rio, uma média de vazão de aproximadamente 30 m^3/s nos períodos de seca, podendo alcançar, nos períodos úmidos, valores de até 3.500 m^3/s. Baseado em dados de precipitação (1968-2012), a variação média anual de precipitação varia de 1.950 mm (norte da bacia) a 2.550 mm (sul-sudeste), com suaves variações geoespaciais na direção norte (Silveira et al., 2014; Abreu e Cunha, 2015).

Rio Guamá

A capital Belém-PA é representada por dois grandes corpos hídricos: a baía do Guarujá e o rio Guamá, fazendo este último parte do complexo Hídrico do Utinga, manancial que abastece a cidade. O Rio Guamá nasce na serra dos Coroados, correndo na direção sul-norte até a cidade de Ourém, situada em sua margem direita, e segue para oeste, onde se encontra com o rio Capim. O Rio Guamá antes de se encontrar com a baía do Guarujá, sofre uma inflexão para o norte alcançando 29 Km, até o encontro com o rio Maguari. Em Belém, a largura média do rio é de 2.450 m, enquanto no trecho anterior, rumo ao norte, a largura média é de 4.200 m. Sua extensão é de 700 Km, sendo um dos afluentes do rio Pará. O Rio Guamá é influenciado pelas marés oceânicas, além de receber constantemente sedimentos da baía de Guajará (águas barrentas) e, temporariamente, salobras no ápice do verão. Devido à amplitude das oscilações do nível da água, parte das ilhas na região são alagadas, ocorrendo a elevação do nível da água dos canais. Na confluência entre o Rio Guamá com os Rios Capim, Moju e Acará ocorre o fenômeno da Pororoca. A precipitação da região apresenta um

comportamento típico de áreas tropicais de alta pluviosidade (Braz e Mello, 2005 apud PMB, 2001; Gregório e Mendes, 2009; Monteiro et al., 2009).

A vegetação da região é formada por florestas secundárias e capoeiras. As condições climáticas podem ser classificadas como um clima equatorial quente e úmido, característica da floresta tropical úmida. A umidade relativa do ar possui uma média de 85% (Santos et al, 2014).

Alteração na qualidade da água

Parâmetros de Qualidade

A qualidade da água de um rio é uma variável dependente das características naturais e do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica. A alteração das características físico-químicas da água pode ser relacionada aos grupos dos compostos orgânicos e inorgânicos, bem como aos processos naturais e antropogênicos (Duarte et al., 2017). Dentre os contaminantes orgânicos, destacam-se os efluentes originados dos esgotos domésticos e os inorgânicos, componentes sintéticos do setor industrial e agrícola (Moreira et al., 2007). Os processos naturais incluem o material recebido pelos corpos fluviais de processos naturais como intemperismo, já a intervenção antrópica decorre dos diferentes tipos de uso do solo.

As alterações nos parâmetros da qualidade da água podem ser físicos (sólidos suspensos, turbidez e sólidos totais), químicos (pH, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO)) e microbiológicos (Coliformes totais e Coliformes Fecais) (BRASIL, 2005). Os poluentes também são classificados como orgânicos e inorgânicos, sendo os orgânicos aqueles relacionados a esgotos domésticos e industriais, e os inorgânicos, os metais pesados, devido à toxicidade dos mesmos (Clemente et al., 2013). Esses metais ocorrem naturalmente nos corpos hídricos, porém na maioria dos casos são oriundas de fontes antropogênicas (Silva et al., 2018).

Os parâmetros físicos, cor e turbidez, estão diretamente ligados a processos erosivos superficiais ou de canal fluvial. Os sedimentos apresentam capacidade de acúmulo de elementos químicos em suspensão que podem ser detectados na forma dissolvida ou na forma coloidal, e estão relacionados ao tipo de solo, uso, manejo e transporte do mesmo. Estes

parâmetros indicam a capacidade que a luz tem de penetrar na água, sendo um parâmetro importante, pois quando alterado dificulta a alimentação e desenvolvimento dos peixes, bem como sinal de eutrofização no rio (Luiz et al., 2012).

A DQO é o parâmetro químico que indica a quantidade de matéria orgânica que possui uma amostra, baseando-se na concentração de oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não. A DBO determina indiretamente a concentração de matéria orgânica biodegradável através da demanda de oxigênio exercida por microrganismos através da respiração (Thebaldi et al., 2011). O pH é uma variável abiótica importante nos ecossistemas aquáticos, indica a acidez, basicidade ou neutralidade do corpo hídrico (Fritzsons et al., 2009). Os parâmetros biológicos estão associados à presença de compostos orgânicos e contaminantes fecais no sistema, os quais são oriundos de esgotos domésticos e industriais (Siqueira et al., 2012).

No Brasil, a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH), Lei 9.433 de 08 de janeiro de 1997, protege e define padrões e critérios de uso das águas. A classificação dos corpos hídricos e as diretrizes para a classificação dos corpos hídricos (classes de uso), assim como os padrões de qualidade e para o lançamento de efluentes, estão dispostas na resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).

Principais atividades e seus impactos na água

Com o crescimento populacional e industrial, as bacias hidrográficas vêm sofrendo grandes impactos ambientais. No estado do Pará algumas atividades apresentaram crescimento exponencial nos últimos anos, como a pecuária e pastagem com manejo, agricultura extensiva e intensiva e a mineração, além dos esgotos domésticos (MMA, 2006). Essas atividades causam danos irreversíveis ao ambiente aquático, comprometendo a fauna e a flora, bem como causando sérios problemas de saúde na população local (Abreu e Cunha, 2015).

Mineração

O setor de mineração é um dos setores que mais cresce no estado do Pará, onde se encontram as duas maiores jazidas da região: A Oriximiná, grande exportadora de bauxita e a serra dos Carajás no sudoeste do estado, que é uma das maiores do mundo, e possui a produção do minério de ferro com maior pureza, além de manganês, cobre, bauxita, ouro, níquel, estanho e outros. De acordo com o Simineral (2019), 88% das exportações do estado no ano de 2018, são de industriais de Mineração. No Pará também está localizada a Serra Pelada, o maior garimpo a céu aberto do mundo, desta mina foram extraídos 56 toneladas de ouro até o ano de 1992 (Mathis, 1995). Além destes, existem muitos garimpos ilegais, distribuídos pelo estado.

Os garimpos normalmente encontram-se próximos a rios devido à necessidade de água no processo de mineração. Os recursos hídricos são utilizados em várias etapas, dentre elas, a lavra, beneficiamento, transporte dos minérios, aspersão de pistas e praças para controle de poeira e na lavagem de equipamentos (ANA, 2006). Como consequência destes usos, a qualidade das águas dos rios e reservatórios da mesma bacia, a jusante do empreendimento, é comprometida.

Muitos parâmetros de qualidade da água são alterados, ocasionados pela presença de sedimentos em suspensão e por substâncias lixiviadas ou oriundas dos rejeitos da mineração, estes últimos são fontes de contaminação ambiental devido à presença de metais pesados.

De acordo com Mechi; Sanches (2010) e Souza-Filho *et al.* (2015) as atividades de mineração causam supressão de vegetação e degradação de matas ciliares, perda de sedimentos, lançamento de efluentes in natura, lixiviação de poluentes, acidentes com liberação de poluentes (ex: rompimento de barragens de rejeitos), impactando no assoreamento dos rios do entorno da mina e na poluição das águas superficiais e subterrâneas (acidificação, aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio, queda do Oxigênio Dissolvido, cor, turbidez, metais pesados, salinização, eutrofização etc.). Na Fig. 8, pode-se observar o assoreamento do Rio Sereno, decorrente da atividade extrativa na Serra Pelada. Este é afluente do Rio Itacaiúnas que é afluente do Rio Tocantins na sede do município de Marabá-PA.

Fig. 8. Assoreamento do Rio Sereno, causado pelo garimpo de Serra Pelada. Fonte: Teixeira (2020).

Em um estudo recente, realizado no Rio Xingu e no seu afluente, Rio Fresco, no município de São Félix do Xingu, Ribeiro *et al.*, (2017) identificaram a presença do semi metal Arsênio (As) e o metal cobre (Cu) na água, em amostras de sedimentos foram detectados os metais Níquel (Ni) e Cromo (Cr) e no solo da região de mineração ilegal os metais Chumbo (Pb), Cr, e Ni. Todas as amostras apresentaram concentrações maiores que o limite imposto na legislação. De acordo com Salomons (1995), os elementos solubilizados de rejeitos, se atingirem os cursos d'água, podem impactar negativamente áreas localizadas a centenas de quilômetros da mineração.

Agricultura e Pecuária

O setor Agropecuário do Pará vem apresentando crescimento nos últimos anos, e recebendo reconhecimento no cenário nacional. O crescimento está atrelado ao clima, água abundante e terras com valores acessíveis. O rebanho bovino do Pará está entre os cinco maiores do Brasil e a plantação de soja aumentou 700% nos últimos dez anos, segundo o Boletim Agropecuário do Pará (FAPESPA, 2017). Estes números são animadores no contexto econômico, porém no contexto ambiental a realidade é diferente.

A principal atividade da Amazônia responsável pelo desmatamento é a pecuária. Este fato se deve a criação extensiva do gado bovino, com apenas uma cabeça/hectare^{-1} (Rivero et al., 2009). A agricultura e a pecuária são as duas atividades primárias que lançam a maior parte de substâncias contaminantes na água. A atividade agrícola pode causar sérios problemas ambientais causando a poluição hídrica pelo uso de agrotóxicos e pela erosão do solo. Já a Pecuária, pode causar alteração na qualidade das águas por meio dos despejos de seus efluentes e por meio do uso de fertilizantes nas pastagens (Souza, 2017).

Segundo o ministério do Meio Ambiente (Brasil, 2014), qualquer agrotóxico que seja utilizado, independente da forma de aplicação, atingirá o solo e a água, seja pela ação dos ventos ou pela água da chuva. Após o contato destes compostos com os corpos hídricos, os resíduos de agrotóxicos, pesticidas e nutrientes podem se ligar aos materiais em suspensão e precipitar, além de também serem absorvidos por organismos aquáticos e causar a bioacumulação (Silva & Santos, 2007).

Estudos recentes mostram que os agrotóxicos são transportados para diferentes distâncias nos rios, dependendo do estado físico do composto, velocidade do fluxo do rio e da estabilidade. Mendes et al., (2019), estudaram a presença de diclorodifeniltricloroetano (DDT) e mercúrio (Hg), em cinco espécies de peixes, e no sedimento superficial em 14 locais de amostragem do rio Iriri, afluente do Rio Xingu. Foram encontrados quantidades significativas de DDT e Hg em todos os pontos. Nos peixes apenas em um ponto a quantidade foi maior que a recomendada pela organização mundial da saúde. Nos sedimentos, foram detectadas quantidades significativas, indicando um acúmulo progressivo nestes locais.

Pignati et al. (2018), estudaram a presença de pesticidas organoclorados em organismos aquáticos na bacia do Rio Xingu. Foram analisadas amostras de fígado, músculo e tecido adiposo de cinquenta espécies de tartarugas (*Podocnemis unifilis*) importante fonte de proteínas dos ribeirinhos e povos indígenas da Amazônia. Foram analisados quatorze pesticidas, sendo que o DDT foi o mais predominante e com maior concentração. Este indicativo ressalta o uso destes pesticidas na região e a acumulação destes nos ambientes aquáticos.

Impactos ecológicos

A degradação ambiental ocasionada pelas atividades antrópicas, anteriormente citadas, se manifestam de diversas formas na estrutura e funcionamento dos ambientes de aquáticos e terrestres nas bacias hidrográficas. Diversas são as fontes e formas de impactos que ocorrem nestes ecossistemas, nesta seção iremos focar e exemplificar no que diz respeito ao represamento de rios, desmatamento de áreas florestais e superexploração da fauna.

Quando se fala em impactos em bacias hidrográficas, talvez o represamento seja a primeira coisa que venha a cabeça, seja por se tratar de uma alteração diretamente no corpo hídrico, ou por ser um empreendimento de proporções gigantescas. Ao direcionarmos nossa atenção para Amazônia, mais especificamente o estado do Pará, a primeira menção que vem a cabeça da maioria das pessoas é a usina hidrelétrica (UHE) de Belo Monte, apesar de existirem 25 outras usinas que também causam impactos na região, sem contar as Centrais Geradoras Hidrelétricas (CGH) e Pequenas Centrais Hidrelétricas (PCH) (ANA, 2020). De fato, estes grandes empreendimentos hidrelétricos causam impactos ecológicos onde são instalados e compõem um assunto quase inesgotável. Apesar de não fazer parte do senso comum, as UHEs são responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa, principalmente o metano, e influenciam nas mudanças climáticas (Fearnside, 2002; 2016). A emissão de metano ocorre em muitos locais e momentos das usinas, seja pela decomposição de matéria orgânica das florestas inundadas, explosão populacional seguido de alta mortalidade das macrófitas aquáticas, ou mesmo pela abrupta variação de pressão na água ao passar pelas turbinas (Fearnside, 2002; Kemenes et al., 2007; Fearnside & Pueyo, 2012). Porém essa questão é pouco considerada nos estudos de impacto ambiental para construção das UHEs, o que, junto com todos os impactos na fauna e flora local, bem como sociais, torna esta forma de produção de energia nem sustentável, nem limpa (Fearnside, 2016).

Para além das mudanças climáticas, a construção de represas, levam à transformações muito significativas na estrutura dos rios. A alteração mais evidente é a transformação de um ambiente lótico em um ambiente lêntico, assim toda a dinâmica de estratificação e sedimentação do rio à montante da

represa é alterada, enquanto que jusante é observado um menor carreamento de nutrientes e vazão de água, ambos barrados na represa (Brandt 2000). Como a entrada de material orgânico alóctone tem grande importância para os rios, essa redução de carreamento de nutrientes altera a estrutura trófica dos rios com consequências em diversas interações ecológicas. No rio Tocantins (RH do Tocantins-Araguaia), após a construção da UHE de Tucuruí foi observado um maior consumo de peixes como recurso alimentar, e, especificamente na seção jusante, menor contribuição do plâncton como recurso alimentar, levando à uma inversão da importância da biomassa de peixes piscívoros com os planctônicos e alteração da dieta de algumas espécies (de Mérona et al., 2001). Essas alterações na estrutura trófica de uma teia alimentar podem causar um desequilíbrio ecológico, como por exemplo aumento de fitoplânctons levando à eutrofização da água (Wu et al., 2019).

Certamente não foi coincidência que uma das maiores usinas do mundo, UHE Belo Monte, foi construída no rio Xingu (RH do Xingu), este corpo hídrico é um dos rios de maior potencial hidrelétrico da Amazônia (Camargo et al., 2014). Este represamento reduziu a quantidade de água nos ecossistemas e a dinâmica do rio à jusante da represa, afetando significativamente a região conhecida como a Volta Grande do Xingu, onde vivem o povo Juruna (Yudja). Nesse local existem poços profundos (boiadouros) ocupados pelos tracajás durante a época de cheia, e diversas ilhas fluviais com vegetação em afloramentos rochosos (sarobal, Fig. 9), que se tornam pontos de alimentação de peixes e quelônios (Pezzuti et al., 2018). O sarobal necessita do ciclo de cheia para receber água e manter a vegetação, portanto com a redução da vazão este ambiente fica mais suscetível a secas prolongadas podendo perder sua capacidade de resiliência (Magalhães et al., 2016).

Os sarobais são fonte de diversos frutos, como golosa, figo, sarão e goiabas, o que sustenta uma rede de interações e mantém a diversidade de peixes e quelônios, bem como a reprodução das comunidades biológicas que se reproduzem naqueles micro-habitats (Magalhães et al., 2016; Pezzuti et al., 2018). Desta forma diversos frutos acabam caindo fora da água, onde peixes como o pacu não conseguem acessar, consequentemente reduzindo

sua população e dispersão de sementes desses frutos. Esta quebra na interação entre peixes e frutos pode causar um efeito de cascata em outras espécies, tanto localmente, quanto em outras regiões, pois os peixes frugívoros são alimento de outros animais que por sua vez podem ser alimento de outros animais, ou mesmo exercer muita pressão em outras populações com a redução na diversidade de presas (veja Fig. 10 para exemplo). Combinado a isso, a ausência de locais de reprodução pode inviabilizar a população de diversas espécies levando à uma reestruturação da comunidade, com extinções de algumas espécies, inclusive endêmicas da Volta Grande do Xingu.

Fig. 9. Sarobal é um ecossistema com vegetação que cresce sobre afloramentos de rochas graníticas no leito do rio Xingu. Fonte: Yuri Silva, retirado de Magalhães et. al., 2016.

Como exposto anteriormente, a taxa de desmatamento na Amazônia é muito alta. Nesse contexto, o estado do Pará contribuiu com 34% do desmatamento (148.399 km^2) total da Amazônia Legal no período de 1988 a 2018, e, historicamente, o município de São Félix do Xingu é o que mais contribui com o desmatamento (e.g., 18.440 km^2 de 2000 a 2015) (INPE, 2019). Além dos impactos na qualidade do solo e poluição (Ribeiro et al., 2017), é bem conhecido que o desmatamento acelerado da Amazônia leva a alterações climáticas, como aquecimento global, desregularidade sazonais, alterações significativas de fenômenos climáticos (e.g., El Niño) (Nobre, 2014).

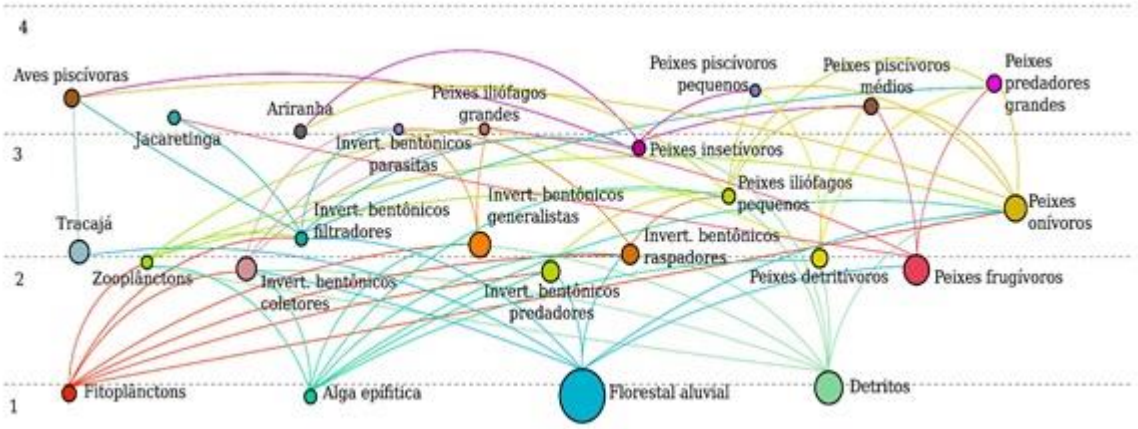


Fig. 10. Esquema hipotético baseado em um modelo trófico da região do Médio Xingu afetado pela UHE Belo Monte. O tamanho dos círculos representa a biomassa dos grupos tróficos, as linhas contínuas representam as interações de predação (sentido amplo), e as linhas tracejadas a separação dos níveis tróficos (1 a 4). O modelo original foi criado baseado em dados prévios à construção da represa e à montante da mesma. É possível observar a inter-relação entre os grupos tróficos e como ao afetar um desses pode levar a consequências às populações dos demais, uma vez que os organismos estão conectados direta- ou indiretamente. Fonte: Modificado de Camargo et al. (2014).

Especificamente na bacia do rio Xingu as áreas florestais preservadas estão sobre solos profundos que possuem um grande papel no estoque de água proveniente da chuva, reduzindo assim a diferença hídrica entre as estações seca e chuvosa, o que permite a manutenção florestal durante períodos prolongados de seca, cada vez mais comuns com as consequências do desmatamento no clima (Panday et al., 2015). Porém, esta área, como diversas outras nas bacias hidrográficas do Pará, sofrem muita pressão para o avanço da agropecuária com supressão da vegetação nativa, o que pode eliminar esse efeito “tampão” da vegetação e ser ainda mais crítico nessa região da Amazônia Oriental por ser uma zona de transição entre o Cerrado e a Floresta Amazônica e particularmente vulnerável às mudanças climáticas (Coe et al., 2013). Além disso, tratamos especificamente da bacia do rio Xingu, outras regiões sofrem bastante com esses impactos, já que o solo não apresenta uma capacidade de retenção da água tão elevada.

Para muitas pessoas a Amazônia é um ecossistema florestal homogêneo, porém esta não é a realidade (de praticamente nenhum bioma). Existem diversas formações vegetais de áreas florestais mais fechadas (e.g., Florestas Ombrófilas Densas) e mais abertas (e.g., Campinas), áreas

alagáveis (e.g., Várzeas e Igapós), além de todas as interações com as dinâmicas e variedades geológicas e dos corpos hídricos, como descrito nas seções anteriores. Por exemplo as áreas de várzea e igapó são compostas por uma vegetação em constante aparência de sucessão ecológica, pois estão submetidas às dinâmicas de inundação e carreamento de sedimentos pelos rios, onde as espécies com características de pioneiras e adaptações para inundação estão na porção mais frequentemente inundada e segue-se um gradiente sucessional à medida que se afasta da calha central do rio (Wittmann et al., 2004).

Grande parte da extração de madeira (60-90% na Amazônia central e ocidental) e de produtos não-madeireiros (e.g., frutos, óleos, resinas) é feita em áreas de várzea, além da abertura destas área para utilização de seus solo rico em nutrientes para agricultura e até mesmo ocupação urbana (Costa et al., 2016; dos Santos et al., 2018; Norgaard et al., 2019). Uma das consequências do desmatamento e ocupação das várzeas é o fenômeno conhecido como “terras caídas”, que é o deslocamento de grande massa de solo devido ao processo de erosão fluvial (Fig. 11) (Bandeira et al., 2018). Este fenômeno ocorre por uma combinação de diversos gatilhos, e a retirada da vegetação é apontada como uma de suas causas, pois expõe o solo, alterando a velocidade de infiltração e variação do nível piezométrico, tornando o processo erosivo mais rápido (Bandeira et al., 2018). Além do risco para a população humana, as “terras caídas” impedem que ocorra a regeneração das áreas de várzea e extinguem a dinâmica natural de sucessão ecológica, reduzindo severamente a diversidade de habitats e biológica associada. Esse impacto pode estender-se para outras várzeas mais abaixo do rio, devido ao carreamento e suspensão de sedimentos que causam turbidez na água e aumentam a deposição de sedimentos em margens mais à jusante do rio.

Fig. 11. (a) Um exemplo do fenômeno de “terras caídas” na localidade de São Braz, Porto de Moz, Pará, onde observa-se o enfraquecimento na margem do rio Amazonas, levando à perda de mais de 500 m de terra, causada pela cheia do rio Amazonas em agosto de 2016. (b) Esquema mostrando como ocorre o processo de “terras caídas” durante a inundação. Fonte: Modificado de Bandeira et al. (2018).

Como as áreas alagadas representam uma região de grande entrada de nutrientes no ambiente aquático, a retirada da vegetação tem grandes implicações para a pesca local, já que servem de habitat e área de forrageio para diversas espécies de peixe. Um estudo realizado em uma porção de 260 km do rio Amazonas, próximo à foz do rio Tapajós (RH do Tapajós), demonstrou que a cada 1 km^2 de vegetação retirada pode corresponder à um decréscimo de até 9% na captura de peixes (Barros et al., 2020). Porém não são apenas os organismos aquáticos que utilizam as áreas inundadas como habitat, uma vez que as florestas de várzea e terra firme exibem uma assíncronia de frutificação, elas funcionam como habitats ecologicamente integrados que são utilizados sazonalmente pela fauna terrestre para obter os recursos necessários em ambos os habitats (Costa et al., 2018). Sendo assim, a degradação e o desmatamento provocado tanto por atividades em terra firme, quanto em áreas alagáveis afeta o movimento e a obtenção de recurso desses organismos, portanto eles necessitam de estratégias de conservação ao nível de paisagem nas bacias hidrográficas, garantindo a heterogeneidade de formações florestais e disponibilidade de recurso (Costa et al., 2018).

Nas bacias hidrográficas do Pará a caça e pesca são atividades comuns entre os povos tradicionais e originários (e.g., bacia do Rio Xingu:

Mesquita & Isaac-Nahum, 2015; Reserva Extrativista do Tapajós-Arapiuns: Oliveira et al., 2005; Reserva Extrativista Ipaú-Anilzinho: Figueiredo & Barros, 2016), o problema é quando essa exploração da fauna passa a ser descontrolada e sem preocupação com a resiliência do ecossistema, como em áreas próximas à regiões urbanas que demandando proteína animal de animais não domesticados (Benítez-López et al., 2017; Tregidgo et al., 2017). Um estudo focando na defaunação causada pela caça de primatas da subfamília Atelinae (i.e., macacos-aranha, macacos-barrigudos e muriquis) e antas ao longo de toda a bacia amazônica demonstrou que, além da preocupação da defaunação em si, existem efeitos em cascata para o ecossistema. Este estudo demonstrou que a ausência de animais dispersores de sementes grandes poderia levar, em média, à perda de 2,5 a 5,8% da biomassa vegetal acima do nível do solo, com alguns lugares com perdas que chega de 26,5 a 37,8% (Fig. 12) (Peres et al., 2016). Isso ocorre porque sem esses dispersores ocorre uma redução na regeneração florestal, pois as sementes predadas antes de dispersadas tornam-se inviáveis, apresentam menor germinação, ou ainda por outros efeitos dependentes da densidade (Wotton & Kelly, 2011). As consequências da defaunação de grandes dispersores (incluindo os peixes nos exemplos das represas) pode ir além das alterações no clima e na rede de interações cadeia tróficas citadas, tendo até efeitos evolutivos. As espécies que produzem frutos grandes podem deixar de ter seus frutos dispersados levando à seleção de indivíduos com frutos menores, ou até mesmo a extinção local das espécies (Brodie, 2017). Desta forma as árvores que servem de abrigo para diversos outros organismos e são responsáveis por grande parte do estoque de carbono acima do nível do solo podem desaparecer, não só como consequência do desmatamento diretamente, mas como um efeito indireto da perda de seus dispersores.

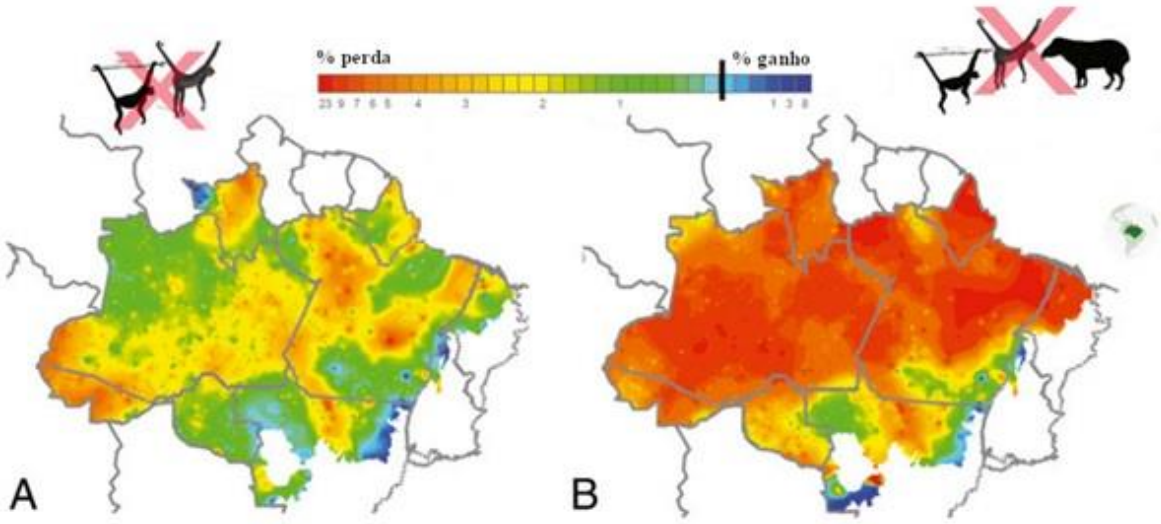


Fig. 12. Modelagem da biomassa acima do nível do solo considerando os cenários de perda de grandes primatas da subfamília Atelinae (A) e desses primatas e antas (B) na Amazônia brasileira. Fonte: Modificado de Peres et al. (2016).

Aqui listamos apenas alguns exemplos das consequências dos efeitos ecológicos das atividades antrópicas nas bacias hidrográficas sobre a biodiversidade, cada um desses exemplos gera muitos outros impactos indiretos, sem contar a contaminação dos corpos hídricos, solo e águas subterrâneas. Com essa perspectiva é possível notar a urgente necessidade de buscar-se alternativas de uso sustentável do solo, para manter o funcionamento e manutenção desses ecossistemas, com compromisso e justiça socioambiental.

Perspectivas futuras: Usos sustentáveis do solo e águas mais limpas

Como vimos ao longo deste capítulo, reduzir a conversão de florestas nativas em usos do solo que exploram de maneira agressiva os recursos naturais é um objetivo imprescindível para diminuir os graves impactos na sociobiodiversidade. Esse objetivo se torna ainda mais relevante quando se trata da Floresta Amazônica, o maior remanescente de floresta tropical no mundo, e que se localiza nas fronteiras do arco do desmatamento pelo agronegócio (Farias et al. 2016). No bioma Amazônico, a expansão do agronegócio e, também, da mineração tem levado a uma série de impactos ambientais massivos, tal como altas taxas de perda de biodiversidade e degradação e contaminação do solo e da água (Neill et al. 2013; Barlow et al.

2018), mostrando que o sistema atual de crescimento, produção e exploração dos recursos naturais é insustentável e compromete a integridade de ecossistemas terrestres e aquáticos.

Dessa maneira, se faz urgente a busca e o investimento em uma forma de produção sustentável que reduza ou economize o uso dos recursos naturais, e que não ameace a biodiversidade e os serviços ecossistêmicos por ela prestados. Assim, pensar na gestão e manejo dos recursos naturais dentro de um contexto de inter-relações entre os sistemas socioculturais e o meio ambiente físico é essencial nessa busca pelos usos sustentáveis dos recursos naturais renováveis. As medidas de usos de solo e água de maneira mais sustentável se mostram mais eficazes quando incluem as comunidades tradicionais e locais nas iniciativas e políticas públicas. Nesse sentido, abaixo, apontamos as principais práticas de usos do solo e da água doce que se enquadram como alternativas sustentáveis às atuais práticas de exploração intensiva dos recursos naturais, principalmente no estado do Pará.

Sistemas Agroflorestais

Os Sistemas Agroflorestais (SAFs) são uma prática milenar na Ásia e América Latina de produção agrícola sustentável que incluem a permanente proteção e conservação do solo, e um sistema mais favorável para os processos biológicos (Nair, 1989). Os SAFs são, então, uma forma de uso tradicional do solo nas quais espécies de árvores ou arbustos (elementos florestais) são cultivadas associadas a espécies agrícolas anuais e/ou com animais, simultaneamente ou sequencialmente, numa combinação espacial e/ou temporal visando obter sustentabilidade ambiental, socioeconômica e cultural (Farrell & Altieri, 2012). Estruturalmente, os SAFs podem ser classificados em 4 grupos: agrossilviculturais, sistemas silvipastoris, sistemas agrossilvipastoris e sistemas de produção florestal de múltiplo uso.

Nas práticas de SAFs, o uso de agroquímicos e erosão do solo são reduzidos, o que diminui a poluição de rios, riachos e córregos pela atividade agrícola. Isso acontece porque os SAFs apresentam a característica ecológica de conservar a estrutura e matéria orgânica do solo e, consequentemente, aumentar as taxas de infiltração da chuva mantendo a

água dentro do sistema (Merten & Minella, 2002). Em uma escala de paisagem, particularmente nas áreas propensas a inundações, a presença de árvores nos SAFs pode reduzir o deflúvio de água subterrânea (Farrell & Altieri, 2012). Figueiredo 2009 mostrou que, em pequenas bacias da Amazônia Oriental, o manejo agrícola sustentável são fatores importantes para a ciclagem hidrobiogeoquímica e conservação dos ecossistemas aquáticos.

Na Amazônia Oriental, os SAFs vêm se mostrando cada vez mais como uma iniciativa promissora para os agricultores familiares proporcionando melhoria no sistema de produção e na economia familiar, e reduzindo a prática da agricultura com corte e queima em suas propriedades. No estado do Pará, por exemplo, destacam-se a crescente produção de açaí, cupuaçu, cacau, banana, maracujá e mogno através de sistemas agroflorestais (Miranda et al., 2016) (Fig 13.). Como consequência, o estado do Pará vem se consolidando como o maior produtor de cacau do país desde 2017. Assim, a utilização de SAFs tem sido, na última década, bastante difundida como alternativa para o uso do solo para fins de atividade agrícola mais sustentável com melhoria das condições de vida da população local.

Fig. 13. Sistema Agroflorestal de Cacau no município de São Félix do Xingu - Pará. Fonte: Ananza Mara Rabello (2019).

Extrativismo sustentável

O extrativismo com intensidade de exploração controlada é considerado um uso sustentável dos recursos naturais por ter como proposta atender aos objetivos da conservação ambiental incluindo a diversidade sociocultural e as atividades produtivas. E, por isso, o extrativismo sustentável vegetal e pesqueiro são considerados uma alternativa de uso pouco intensivo dos recursos naturais como solo e água, bem como, uma alternativa de geração de renda para populações locais (Morsello, 2006). Na Amazônia Oriental, o extrativismo sustentável vem se mostrando como um bom contraponto aos avanços de atividades que degradam os ecossistemas naturais na região: pecuária com manejo, agricultura extensiva, exploração madeireira, mineração industrial e garimpos ilegais.

A atividade extrativista de produtos não-madeireiros, com certificação e modernização tecnológica, contribui para a manutenção do ciclo hidrológico, evita a escassez de madeira, e é extremamente relevante para as comunidades locais (IBGE, 2018). No sudeste do Pará, por exemplo, destaca-se o extrativismo para produção de açaí, castanha-do-pará e jaborandi (Embrapa, 2014). Em 2018, a produção do açaí no estado do Pará atingiu 147,7 mil toneladas, um aumento de 4,1% em relação ao ano anterior (IBGE, 2018). O extrativismo sustentável do jaborandi, especificamente na Floresta Nacional de Carajás (FLONA) realizada de forma comunitária pelos “folheiros do jaborandi”, extraiu 15,47 toneladas de folhas secas de jaborandi em 2008 (IBGE, 2008).

Em relação ao extrativismo pesqueiro, este vem sofrendo com a pressão de garimpos, mineração industrial, construção de barragens e, também com o avanço da pesca comercial nos últimos anos. No Pará, especificamente na região do rio Tapajós, essa situação acabou propiciando oportunidades para debates e acordos sobre extrativismo pesqueiro comunitário envolvendo comunidades ribeirinhas locais, organizações não-governamentais e o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). Como resultado, apesar das pressões, a região do rio Tapajós vivenciou a caracterização da primeira iniciativa amazônica de comanejo de recursos naturais em escala regional, e reforçou a importância socioeconômica da pesca artesanal para a região.

Dentro desse contexto, o estado do Pará, atualmente, vive o paradoxo em se destacar como um dos maiores estados na produção artesanal pesqueira continental e, ao mesmo tempo, ser o maior estado produtor de minérios como a bauxita (Pinheiro et al., 2014; Simineral, 2020). Apesar de todas as pressões, o extrativismo pesqueiro sustentável vem se mantendo como uma atividade preocupada com o controle do recurso pesqueiro, com a fiscalização e conservação de águas limpas (já que a contaminação das águas altera a composição de peixes) e com a participação da comunidade ribeirinha local (Oliveira et al., 2008).

Nesse sentido, a aposta no extrativismo sustentável, tanto no ambiente terrestre quanto aquático, parece ser uma ótima estratégia de conciliação entre sustentabilidade, manutenção dos recursos naturais renováveis, e diversidade da produção familiar local. Essa conciliação é essencial no sentido de viabilizar o manejo sustentável dos recursos naturais e de ser compatível com a necessidade de conservação desses recursos. Por fim, vale lembrar que mesmo sendo notório o sucesso do extrativismo sustentável, tanto vegetal quanto pesqueiro, essa atividade sempre dependerá das relações sociais que a comunidade local desenvolve com o mercado financeiro e com as políticas públicas.

Sistema integrado de produção

A pecuária extensiva tem se mostrado como uma das principais atividades potencializadoras do desmatamento e problemas socioambientais na região amazônica (Barlow, 2007). A escala com que o desmatamento ocorre para implementação da pecuária extensiva é sem precedentes e ameaça a biodiversidade da maior floresta tropical do mundo, a Floresta Amazônica (Barlow et al., 2018). Especificamente no Pará, a preocupação com o avanço da pecuária é ainda mais compreensível pelo fato do estado ter o quinto maior rebanho do Brasil, com destaque para os municípios de São Félix do Xingu e Marabá (FAPESPA, 2017).

Uma forma de diminuir os impactos causados pela pecuária convencional e tornar essa atividade sustentável, é o sistema integrado de produção. No Brasil, os sistemas integrados de produção lavoura-pecuária correspondem a integração, na mesma área, da atividade de pecuária de

corte ou leite com cultivo de soja, milho, arroz, eucalipto dentre outros de forma concomitante ou sequencial (Moraes et al., 2012). Esse tipo de sistema tem se mostrado mais eficiente em termos de conversão energética, e melhoram a qualidade do solo e da água (Carvalho et al., 2010; Santos et al., 2013). Além disso, uma vez que a fertilidade do solo e a qualidade da água estão recuperadas e presentes, a produtividade animal e vegetal aumentam gerando maior estabilidade, confiabilidade, resiliência e rentabilidade no sistema (Anghinoni et al., 2013).

Esses sistemas integrados de produção quando trabalhados de forma rotacionada e consorciada diminuem a necessidade de degradação de novas áreas (Anghinoni et al., 2013). Isso acontece porque o sistema integrado de produção permite maiores benefícios por deixarem o solo coberto por mais tempo evitando a erosão, contribuindo para maior retenção de nutrientes, e favorecendo o bem-estar animal, assim como, a manutenção dos recursos naturais (Carvalho et al., 2010). Somado a isso, quando o cultivo é feito através do plantio direto (processo de semeadura em solo não revolvido), tem se ainda a vantagem de uma maior cobertura e proteção do solo, acompanhada da amplificação da estabilidade da produção agropecuária, bem como, diminuição dos custos dessa produção. Assim, mesmo a pecuária sendo uma atividade inegável na região amazônica, é possível que ela ocorra de forma sustentável. Mas, para isso, é necessário aumentar o investimento em tecnologia e assistência técnica, baixar o custo da manutenção da atividade para os pequenos produtores, e ter políticas públicas ambientais e fundiárias estáveis.

CONCLUSÃO

As características apresentadas atualmente pelas diferentes regiões hidrográficas do Pará são resultado de um longo processo de evolução geológica da região amazônica. Tal processo acarretou em dramáticas transformações da paisagem. Nesse contexto, os rios foram importantes agentes na formação do relevo na região e no estado.

O avanço de atividades agropecuárias sobre a floresta amazônica representa diversos riscos a manutenção da qualidade do solo. Estes riscos estão intimamente associados a fatores antropogênicos como forma de uso e

ocupação do solo e intensidade de manejo e por fatores e características inatas as próprias classes de solos, sobretudo a erodibilidade. O um dos maiores avanços da fronteira agrícola nessas bacias ocorre sob Argissolos, sendo imprescindível a formulação de planos que promovam o uso e ocupação dessas áreas de forma condizentes com a capacidade de uso, para que ocorra a manutenção da qualidade da água superficial e da fertilidade dos solos nessas regiões.

O estado do Pará apresenta rios com grande extensão, chegando a 6.000 km, como o Rio Amazonas. Dentre estes rios, podemos destacar: o rio Araguaia, rio Tocantins, rio Xingu, rio Tapajós, rio Jari e o rio Guamá. Todos estes corpos hídricos são contribuintes do rio Amazonas. Tais rios apresentam como características a grande vazão e as águas brancas, ricas em sedimentos/nutrientes, como o Amazonas, ou negras, como o rio Xingu, mais transparentes. Em todas as bacias dos respectivos rios, a pluviosidade varia de 1600 mm a 3500 mm, e a cobertura vegetal em sua maioria, pertence ao bioma amazônico.

A qualidade das águas dos rios é diretamente afetada pelas atividades exercidas nas suas bacias hidrográficas. Com a expansão da agricultura e pecuárias o desmatamento no estado do Pará aumentou significativamente, trazendo consigo sérios problemas de erosão do solo e depósito de sedimentos nos rios, além da contaminação das suas águas pelos agrotóxicos utilizados nas lavouras e pastagens. Outra atividade que causa muita contaminação das águas desses rios é a mineração (muitas ilegais), pois utiliza-se na extração metais pesados que são transportados para os rios por meio das chuvas e do solo exposto, causando acúmulo dessas substâncias nos organismos aquáticos.

Além dos impactos na qualidade do solo e água, as atividades antrópicas exercem uma pressão negativa sobre os processos ecossistêmicos e a biodiversidade que os mantém. Seja reduzindo a complexidade das redes de interações, perturbando a estrutura do habitat, ou alterando os ciclos biogeoquímicos, estes impactos têm grandes consequências para a manutenção dos ecossistemas que compõem as bacias hidrográficas, ou mesmo a nível global. Desta forma, a forma de interação do componente humano nestes ecossistemas precisa ser

repensada não apenas para a manutenção destes ambientes, mas também para a sobrevivência do ser humano como espécie.

A Amazônia Oriental deve continuar sofrendo num futuro imediato impactos negativos diretos de pressões e ameaças na sociobiodiversidade. Essas pressões e ameaças ocorrem, por exemplo, na forma de desmatamentos ilegais, atividade garimpeira, poluição dos rios e riachos, avanço do agronegócio e construção de barragens. Dentro desse cenário, é um desafio muito grande pensar em alternativas de desenvolvimento que aliem o uso sustentável dos recursos naturais, como solo e água, e que sejam economicamente viáveis, principalmente para as populações locais. Dentre essas alternativas, formas de uso do solo tradicionalmente praticadas na Amazônia, como aquelas citadas no tópico “Perspectivas futuras: Usos sustentáveis do solo e águas mais limpas”, têm se mostrado eficientes na busca pela diminuição dos impactos socioambientais e pela sustentabilidade na região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, C.H.M., Cunha, A.C., 2015. Qualidade da água em ecossistemas aquáticos tropicais sob impactos ambientais no baixo Rio Jari-AP: Revisão descritiva. Biota Amazônica v. 5, n. 2, p. 119-131.

Ab’Saber, A.N., 1956. Relevo, estrutura e rede hidrográfica do Brasil. Boletim geográfico, 14(132), 225-253.

Agência Nacional de Águas – ANA., 2002. Overview of the Tocantins Hydrographic Region. Brasília-DF.

Agência Nacional de Águas – ANA., 2020 Hidroeletricidade. Disponível em: https://www.ana.gov.br/usos-da-agua/hidroeletricidade. Acesso em 21 de junho de 2020.

Anghinoni, I., Carvalho, P.C.F., Costa, S.D.A., 2013. Abordagem sistêmica do solo em sistemas integrados de produção agrícola e pecuária agrícola e pecuária no subtrópico brasileiro. Tópicos em Ciências do Solo v. 8, 325-380.

Anjos, L.H.C. dos, Pereira, M.G., Pérez, D.V., Ramos, D.P., 2007. Caracterização e classificação de plintossolos no município de Pinheiro-MA. Revista Brasileira de Ciência do Solo,v.31, p.1035–1044.

Araújo, C.V.M., Silva, D.C.V.R., Gomes, L.E.T., Acayaba, R.D., Pompêo, M.L.M., 2017. Habitat fragmentation caused by contaminants: atrazine as a chemical barrier isolating fish populations. Chemosphere 193, 24–31.

Bandeira, I.C.N., Adamy, A., Andretta, E.R., Costa da Conceição, R.A., de Andrade, M.M.N., 2018. Terras caídas: Fluvial erosion or distinct phenomenon in the Amazon? Environmental Earth Sciences 77, 1–16.

Barlow, J., Gardner, T.A., Araujo, I.S., Ávila-Pires, T.C., Bonaldo, A.B., Costa, J.E., Esposito, M.C., et al., 2007. Quantifying the biodiversity value of tropical primary, secondary, and plantation forests. Proc Natl Acad Sci USA 104(47):18555–18560.

Barlow, J., França, F., Gardner, T.A., Hicks, C.C., Lennox, G.D., Berenguer, E., Castello, L., Economo, E.P., Ferreira, J., Guénard, B., Leal, C.G., Isaac, V., Lees. A.C., Parr, C.L., Wilson, S.K., Young, P.J., Graham, N.A.J. 2018. The future of hyperdiverse tropical ecosystems. Nature v. 559, 517-526.

Barros, D.F., Petrere, M., Lecours, V., Butturi-Gomes, D., Castello, L., Isaac, V. J., 2020. Effects of deforestation and other environmental variables on floodplain fish catch in the Amazon. Fisheries Research 230, 105643.

Bartorelli, A., 2013. Contexto geológico e evolução da rede hidrográfica do Brasil. *Geologia do Brasil. Editora Beca, São Paulo*, pp.574-610.

Benedetti, U.G.; Júnior, J.F.V.; Schaefer, C.E.G.R.; Melo, V.F. & Uchôa, S.C.P. Gênese, química e mineralogia de solos derivados de sedimentos pliopleistocênicos e de rochas vulcânicas básicas em Roraima, Norte Amazônico. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 35, p. 299-312, 2011.

Benítez-López, A., Alkemade, R., Schipper, A. M., Ingram, D. J., Verweij, P. A., Eikelboom, J. A.J., Huijbregts, M. A. J., 2017. The impact of hunting on tropical mammal and bird populations. Science 356, 180–183.

Bertol, I., Leite, D., Engel, F.L., Cogo, P., González, A.P., 2007. Erodibilidade de um nitossolo háplico alumínico determinada em condições de campo. Revista Brasileira de Ciência do Solo,v.31, n. 3, p. 541–549.

Birani, S.M., Fernandes, A.R., de Souza Braz, A.M., Pedroso, A.J.S., Alleoni, L.R.F., 2015. Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. Chemie der Erde - Geochemistry, v. 75, p. 143–151.

Brandt, S. A., 2000. Classification of geomorphological effects downstream of dams. Catena 40(4), 375-401.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). 2014. Segurança Química>Agrotóxicos.

Braz, V.N., Mello, V.S.A. 2005. Estudo temporal da qualidade da água do rio Guamá. Belém-PA. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e

Ambiental Apud Prefeitura Municipal de Belém (PMB). Plano Estratégico Municipal para Assentamentos Subnormais. Parte II: Diagnóstico Institucional do Município de Belém-Pará. Belém: SEGEP, 2001

Brodie, J.F., 2017. Evolutionary cascades induced by large frugivores. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 114, 11998–12002.

Callède, J., 2002. L'Amazone à Óbidos (Brésil): Étude statistique des débits et bilan hydrologique. Hydrol Sci J 47(2):321–334.

Camargo, M., Giarrizzo, T., Jesus, A.J., 2014. Assessing the impact of hydroelectric dams on Amazonian rivers using Ecopath with Ecosim: a case study of the Belo Monte Dam. Fisheries Centre Research Reports 22(3), 168–169.

Carmo, D.A.B., Val, B.H.P., 2013. Classificação dos neossolos e Nitossolos quanto a natureza física, químicas e morfológicas. Fazu em Rev.v.10, p. 17–26.

Carvalho, P.C.F., Anghinoni, I., Moraes, A., Souza, E.D., Sulc, M.R., Lang, C.R., Flores, J.P.C., Lopes, M.L.T., Silva da Silva, J.L., Conte, O., Wesp, C.L., Levien, R., Fontaneli, R.S., Bayer, C. 2010. Managing grazing animals to achieve nutrient cycling and soil improvement in no-till integrated systems. Nutr. Cycl. Agroecosyst., v. 88, 259-273.

Castilhos, Z. C., Buckup, P.A. 2012. Caracterização física e critérios de seleção de áreas de estudo. In: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Ecorregiões Aquáticas Xingu-Tapajós.

Clement, C., Higuchi, N., 2006. A floresta amazônica e o future do Brasil. Ciência e Cultura 58, 44–49.

Coe, M.T., Marthews, T.R., Costa, M.H., Galbraith, D.R., Greenglass, N.L., Imbuzeiro, H.M.A., Levine, N.M., Malhi, Y., Moorcroft, P.R., Muza, M.N., Powell, T.L., Saleska, S.R., Solorzano, L.A., Wang, J., 2013. Deforestation and climate feedbacks threaten the ecological integrity of south–southeastern Amazonia. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 368(1619), 20120155.

Correa, E.S., Magrath, D.G., Bandeira, C., Ribeiro, D.M., Tratex, F., 2017. Influência da variação dos parâmetros climáticos na Modelagem de swta: estudo de caso bacia hidrográfica do rio Tapajós. Agroecossistemas, v. 9, n. 1, p. 84 – 98.

Costa, S.M.F., Valota, E.C.S., Oliveira, I.G., Montoia, G.R.M., Santos, E.A., 2016. Crescimento urbano e ocupação da várzea em pequenas cidades da Amazônia: uma discussão premente. Revista Geografia, Ensino & Pesquisa, Santa Maria 20(1), 114–129.

Costa, E.U.C. da, Araujo, J.K.S., Melo, L.V. de, Neves, W., Filho, J.C. de A., Sousa, J.E.S. de, Corrêa, M.M., Filho, M.R.R., De, V.S., Júnior, S., 2019. Genesis and Classification of Nitisols from Volcano-Sedimentary Lithology in Northeastern Brazil. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 43, p. 1–17.

Costa, H.C., Peres, C.A., Abrahams, M.I., 2018. Seasonal dynamics of terrestrial vertebrate abundance between Amazonian flooded and unflooded forests. PeerJ 6, e5058.

Cuiabano, N., Mara, S., Neves, S., Nunes, C.M., Serafim, M.E., Neves, R.J., 2017. Vulnerabilidade ambiental à erosão hídrica na sub-bacia do córrego do Guanabara / reserva do Cabaçal – MT , Brasil . Geociências, v. 36, n. 3, p. 543 - 556.

Curi, N. Vocabulário de Ciência do Solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 1993. 89p.

Davidson, N.C., 2014. How much wetland has the world lost? Longterm and recent trends in global wetland area. Marine and Freshwater Research, 65, 934–941.

de Mérona, B., Dos Santos, G.M., De Almeida, R.G., 2001. Short term effects of Tucuruí Dam (Amazonia, Brazil) on the trophic organization of fish communities. Environmental biology of fishes 60(4), 375-392.

Dias-Filho, M.B., 2011. Degradação de pastagens: processos, causas e estratégias de recuperação. 3 ed. rev., atual. e ampl. _ Belém, PA, p. 215.

Dias-Filho, M.B., 2017. Degradação de pastagens: o que é e como evitar. Brasília, DF: Embrapa, p.24.

Dick, D.P., Martinazzo, R., Dalmolin, R.S.D., Jacques, A.V.Á., Mielniczuk, J., Rosa, A.S., 2008. Impacto da queima nos atributos químicos e na composiçã o química da matéria orgânica do solo e na vegetação. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 43, 633–640.

Diretoria de Recursos Hídricos do Pará: Secretária de Estado de Meio Ambiente - DIREH/SEMA. Educação ambiental pelas Águas e Florestas do Pará. 2006. Belém, Pará.

dos Santos, B.L.G., Gama, J.R.V., da Silva Ribeiro, R.B., dos Anjos, R.K.F., Gomes, K.M.A., Ximenes, L.C., de Oliveira Melo, L., 2018. Estrutura e valoração de *Euterpe oleracea* em uma floresta de várzea na Amazônia. Advances in Forestry Science 5(3), 391-396.

Eletrobrás. 1992. Diagnóstico das condições sedimentológicas dos principais rios brasilerios. Rio de Janeiro-RJ. 99 p.

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2014. Extrativismo vegetal na Amazônia: história, economia e domesticação. Brasília: Embrapa, 468p.

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2018. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3. ed. Brasília: Embrapa – CNPS, 353 p.

Espírito-Santo et al. 2005. Análise da composição florística e fitossociológica da floresta nacional do Tapajós com o apoio geográfico de imagens de satélites. Acta Amazonica Vol. 35(2) 2005: 155 – 173.

FAPESPA. 2017. Boletim Agropecuário do Pará. Governo do Estado do Pará p. 92.

Farias, J., Marimon, B.S., Silva, L.C.R., Petter, F.A., Andrade, F.R., Morandi, P.S., Marimon-Junior, B.H., 2016. Survival and growth of native *Tachigali vulgaris* and exotic *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* trees in degraded soils with biochar amendment in southern Amazonia. Forest Ecol. Manage. 368, 173-182.

Farrell, J.G., Altieri, M.A., 2012. Sistemas Agroflorestais. In: Altieri, M.A. (Org.). Agroecologia: bases científicas para uma agricultura sustentável. 3 ed. Editora: Expressão Popular, São Paulo/Rio de Janeiro, pp. 281-304.

Fearnside, P.M., 1997. Environmental services as a strategy for sustainable development in rural Amazonia. Ecol. Econ. 20, 53–70.

Fearnside, P.M., 2002. Greenhouse gas emissions from a hydroelectric reservoir (Brazil's Tucuruí Dam) and the energy policy implications. Water, Air, and Soil Pollution 133(1-4), 69-96.

Fearnside, P.M., 2016. Greenhouse gas emissions from Brazil's Amazonian hydroelectric dams. Environmental Research Letters 11(1), 011002.

Fearnside, P.M., Pueyo, S., 2012. Greenhouse-gas emissions from tropical dams. Nature Climate Change 2(6), 382-384.

Fernandes, A.R., Santos, E., Souza, D., Martins, A., Braz, D.S., Mohamad, S., Reynaldo, L., Alleoni, F., 2018. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon , Brazil. Journal of Geochemical Exploration, v. 190, p.453–463.

Ferrante, L., Fearnside, P.M. 2019. Brazil's new president and 'ruralists' threaten Amazonia's environment, traditional peoples and the global climate. Environmental Conservation, 46(4): 261-263.

Figueiredo, R.O. 2009. Processos hidrológicos e biogeoquímicos em bacias hidrográficas sob usos agrícola e agroflorestal na Amazônia brasileira. In:

Porro, R. (Org.). |Alternativa agroflorestal na Amazônia em transformação. Editora: EMBRAPA, Brasília, pp. 477-500.

Figueiredo, R.A.A.D., Barros, F. B., 2016. Hunting, preparing, and eating the 'bicho do mato': feeding practices among quilombolas in the Ipaú-Anilzinho Extractive Reserve (Pará State). Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas 11(3), 691-713.

Franzinelli, E. Características morfológicas da confluência dos rios Negro e Solimões (Amazonas, Brasil). 2011. Revista Brasileira de Geociências 41(4): 587-596.

Frazão, L.A., Píccolo, M.D.C., Feigl, B.J., 2008. Propriedades químicas de um Neossolo Quartzarênico sob diferentes sistemas de manejo no Cerrado mato-grossense systems in Brazilian savanna in Mato Grosso State , Brazil. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.43, n.5, p. 641–648.

Fritzsons, E., Mantovani, L.E., Neto, A.C., Hindi, E.C. 2009. A influência das atividades mineradoras na alteração do pH e da alcalinidade em águas fluviais: O exemplo do rio Capivari, região do carste paranaense. Engenharia Sanitaria e Ambiental v. 14, n. 3, p. 381–390.

Garcia, C.H.P., Lima, H.N., Silva, F.W.R., Junior, A.F.N., Teixeira, W.G., Macedo, R.S., Tavares, S.G., 2013. Chemical properties and mineralogy of soils with plinthite and petroplinthite in iranduba (AM). Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.37, p.936-946.

Gibbs, H.K., Ruesch, A.S., Munger, J., Chelly, I., Morton, D.C., Noojipady, P., Soares Filho, B., Barreto, P., Micol, L., Walker, N.F., 2015. Brazil's soy moratorium. Science 347, 377–378.

Goss, D.W. 1992. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. Weed Technology, v.6, p.701-708.

Gregório, A.M.S., Mendes, A.C. 2009. Batimetria e sedimentologia da Baía de Guajará, Belém, Estado do Pará, Brasil. Amazônia: Ci. & Desenvolv., v.5, n.9.

Grimes, A., Grimes, A., Loomis, S., Jahnige, P., Burnham, M., Onthank, K., Alarcon, R., Cuenca, W. P., Martinez, C. C., Neill, D., Balick, M., Bennett, B., Mendelsohn, R., 1994. Valuing the rain forest: the economic value of nontimber forest products in Ecuador. Ambio 23, 405–410.

Guimarães, S.T., Lima, H.N., Teixeira, W.G., 2013. Nota caracterização e classificação de Gleissolos da várzea do rio Solimões (Manacapuru e Iranduba). Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.37, p. 317–326.

Hansen, M.C., Potapov, P.V., Moore, R., Hancher, M., Turubanova, S.A., Tyukavina, A., Thau, D., Stehman, S.V., Goetz, S.J., Loveland, T.R.,

Kommareddy, A., Egorov, A.,Chini, L., Justice, C.O., Townshend, J.R.G., 2013. High-resolution global maps of 21st-century forest cover change. Science 342, 850–853.

Hoorn, C., Bogotá-A, G.R., Romero-Baez, M., Lammertsma, E. I., Flantua, S. G., Dantas, E. L.,... & Chemale Jr, F. 2017. The Amazon at sea: Onset and stages of the Amazon River from a marine record, with special reference to Neogene plant turnover in the drainage basin. Global and Planetary Change, 153, 51-65.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Manual técnico de Pedologia. 2. ed. Manuais técnicos em Geociências, n.4, Rio de Janeiro, 2007. 316p

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Monitoramento da cobertura e uso da terra do Brasil 2014-2016. Rio de Janeiro, 2018. 32p

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. 2018. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. Rio de Janeiro, v. 33, 1-8.

Instituto Mauro Borges – IMB. 2003. Bacias Hidrográficas: Estado de Goiás – Anuário.

Instituto Nacional de Pesquisa Espacial – INPE., 2019. Projeto PRODES: Monitoramento da Floresta Amazônica Brasileira por Satélite. Disponível em: www.obt.inpe.br/prodes. Acesso em 5 fev. 2019.

Irion, G., Nunes, G.M., Nunes-da-Cunha, C. et al. 2016. Araguaia River Floodplain: Size, Age, and Mineral Composition of a Large Tropical Savanna Wetland. Wetlands 36, 945–956.

Ivanauskas, N.M., Monteiro, R., Rodrigues, R.R., 2004. Estrutura de um trecho de floresta Amazônica na bacia do alto rio Xingu. Acta Amazonica, v.34, n. 2, p. 275–299.

Júnior, J.F. do V., Barros, L. da S., Sousa, M.I.L. de, Uchôa, S.C.P., 2009. Erodibilidade e suscetibilidade à erosão dos solos de cerrado com plantio de Erodibility and susceptibility to erosion of the savannah (cerrado) soils planted with Acacia mangium in the State of Roraima. Revista Agro@mbiente, v. 3, n. 1, p. 1-8.

Kemenes, A., Forsberg, B.R., Melack, J.M., 2007. Methane release below a tropical hydroelectric dam. Geophysical research letters 34(12).

Ker, J.C., 1997. Latossolos Do Brasil: Uma Revisão. Geonomos, v. 5, n. 1, p. 17–40.

Latrubesse, E.M., Stevaux, J.C., Sinha, R. 2005. Tropical Rivers. Geomorphology 70, 187–206.

Latubresse, E.M., Stevaux, J.C. 2006. Características físico-bióticas e problemas ambientais associados à planície aluvial do rio Araguaia, Brasil Central. Revista UnG – Geociências V.5, N.1, 65-73.

Lewinshohn, T.M., Prado, P.I., 2002. Biodiversidade Brasileira. Síntese do estado atual do conhecimento (Contexto, São Paulo, Brazil).

Lima, H.N., Mello, J.W.V., Schaefer, C.E.G.R., Ker, J.C. & Lima, A.M.N., 2006. Mineralogia e química de três solos de uma toposseqüência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 30, p.59- 68.

Lopes, E.L.N., Fernandes, A.R., Grimaldi, C., Ruivo, M. de L.P., Rodrigues, T.E., Sarrazin, M., 2006. Características químicas de um Gleissolo sob diferentes sistemas de uso , nas margens do rio Guamá, Belém, Pará. Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais, v. 1, n. 1, p. 127-137.

Luíz, Â.M.E., Pinto, M.L.C., De Oliveira Scheffer, E. 2012. Parâmetros de cor e turbidez como indicadores de impactos resultantes do uso do solo, na Bacia hidrográfica do Rio Taquaral, São Mateus do SUL-PR. RA'E GA - O Espaco Geografico em Analise v. 24, n. 24, p. 290–310.

Magalhães, S.B., da Silva, Y.Y.P., da Luz Vidal, C., 2016. Não há peixe para pescar neste verão: efeitos socioambientais durante a construção de grandes barragens–o caso Belo Monte. Desenvolvimento e Meio ambiente 37, 111–134.

Magnusson, W.E., Grelle, C.E.V., Marques, M.C.M., Rocha, C.F.D., Dias, B., Fontana, C.S., Bergallo, H., Overbeck, G.E., Vale, M.M., Tomas, W.M., Cerqueira, R., Collevatti, R., Pillar, V. D., Malabarba, L. R., Lins-e-Silva, A.C., Neckel-Oliveira, S., Martinelli, B., Akama, A, Rodrigues, D., Silveira, L.F., Scariot, A., Fernandes, G.W. 2018. Effects of Brazil's Political Crisis on the Science Needed for Biodiversity Conservation. Frontiers in Ecology and Evolution, 6: 163

Mathis, A. 1995. Papers Do Naea N^{o} 050 Serra Pelada.

Mechi, A., Sanches, D. L. 2010. Impactos ambientais da mineração no estado de são Paulo. Estudos Avançados v. 24, n. 68, p. 209–220.

Melo, E.C. Fatores de controle dos fluxos fluviais de material em suspensão em diferentes cenários climáticos na bacia do rio Solimões. 2012. Tese de Doutorado – INPA, Manaus, Amazonas.

Melo, L.V. De, Neves, W., Santos, J.C.B. Dos, Júnior, V.S.D.S., Filho, J.C.D.A., Corrêa, M.M., 2018. Associations between attributes of Nitisols and the climate of the southern coast of Pernambuco. Revista Caatinga, v. 31, n. 1, p. 255 – 263

Mendes, R.D.A., Lima, M.O., De Deus, R.J.A., Medeiros, A.C., Faial, K.C.F., Jesus, I.M., Faial, K.R.F., Santos, L.S. 2019. Assessment of DDT and mercury levels in fish and sediments in the Iriri River, Brazil: Distribution and ecological risk. Journal of Environmental Science and Health, Part B v. 54 (12), p. 915–924.

Merten, G.H., Minella, J.P., 2002. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável 3, 33-38.

Mesquita, E.M.C., Isaac-Nahum, V.J. 2015. Traditional knowledge and artisanal fishing technology on the Xingu River in Pará, Brazil. Brazilian Journal of Biology 75(3), 138-157.

Ministério do Meio Ambiente - MMA. 2006. Caderno da Região Hidrográfica Amazônica. Brasília-DF.

Ministério do Meio Ambiente – MMA. 2006. Caderno da Região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia. Brasília-DF.

Ministério do Meio Ambiente – MMA. 2011. CEPTA – Levantamento da ictiofauna, caracterização genética e da fauna parasitária da bacia hidrográfica do rio tapajós. Pirassununga - SP.

Miranda, K., Neto, M.A., Sousa, R.P., Corrêa, R.C. 2016. Possibilidades para transição agroecológica. In: Sousa, R.P., Silva, R.C., Miranda, K., Neto M.A. (Orgs.). Governança Socioambiental na Amazônia: agricultura familiar e os desafios para a sustentabilidade em São Félix do Xingu - Pará. Editora: Instituto Internacional de Educação do Brasil - IEB, Belém, p. 123-173.

Molinier, M., De Silva Maia, A.C., Ferreira Dos Santos, D. 1991. Balanço hidrico da bacia Amazònica, metodologia e primeiros resultados, 158-167. In /X Sbnpcisio Brasileiro de Recursos Hídricos. ABRH, Rio de Janeiro. Nov. 1991, Vol. I.

Molinier, M., Guyot, J.L. L'hydrologie tropicale: géoscience et outil pour le développment (Actes de la conferénce de Paris, mai 1995). 1996. IAHS Publ. no. 238.

Molinier M., Guyot, J. L., Guimarães, E. O. V., 1996. Les regimes hydroiogiques de l'Amazone et de ses affluents.IAHS Publ 238:209–222.

Monteiro, M.D.R. et al. 2009. Composição e distribuição do microfitoplâncton do rio Guamá no trecho entre Belém e São Miguel do Guamá, Pará, Brasil. Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Cienc. Nat., v. 4, n. 3, p. 341-351.

Moraes, A., Pelissari, A., Alves, S.J., Carvalho, P.C.F., Cassol, L.C. 2002. Integração lavoura-pecuária no Sul do Brasil. In: Mello, N.A. & Assmann, T.S.

(orgs). Integração lavoura-pecuária no Sul do Brasil. Pato Branco, CEFET, 3-60p.

Morais, R.P., Oliveira, L.G., Latrubesse, E.M., Pinheiro, R.C.D. 2005. Morfometria de sistemas lacustres da planície aluvial do médio rio Araguaia. Acta Sci. Biol. Sci. v. 27, n. 3, p. 203-213.

Morsello, C. 2006. Company-community non-timber forest product deals in the Brazilian Amazon: A review of opportunities and problems. Forest Policy and Economics, n. 8, 485 - 494.

Myers, N., Mittermeier, R.A., Mittermeier, C.G., Fonseca, G.A.B., Kent, J., 2000 Biodiversity hotspots for conservation priorities. Nature 403, 853–858.

Nair, P.K.R. 1989. Agroforestry systems in the tropics. London: Kluwer, 664p.

Neill, C., Coe, M.T., Riskin, S.H., Krusche, A.V., Elsenbeer, H., Macedo, M.N., McHorney, R., Lefebvre, P., Davidson, E.A., Scheffler, R., Figueira, A.M.S., Porder, S., Deegan, l.A., 2013. Watershed responses to Amazon soya bean cropland expansion and intensification. Philos. Trans. R Soc. Lond. B. 368, 20120425.

Nobre C.A., Sellers, P. J., Shukla, J., 1991. Amazonian deforestation and regional climate. J Clim 4(10): 957–988.

Nobre, A.D. 2014. O futuro climático da Amazônia. Relatório de Avaliação Científica. São José dos Campos, São Paulo.

Norgaard, R.B., 2019. Significação do potencial para produzir arroz com irrigação controlada na várzea amazônica. Revista de Economia e Sociologia Rural 19(2), 287-313.

Oliveira, A.C.M., de Carvalho Junior, O., Chaves, R., 2004. Gestão participativa e a atividade de caça na Reserva Extrativista do Tapajós–Arapiuns, Santarém, PA. Raízes: Revista de Ciências Sociais e Econômicas 23(1-2), 42-51.

Oliveira, A.C.M., Nepstad, D.C., McGrath, D.G., da Silva, A.F., 2008. Impactos ecológicos do manejo comunitário de recursos naturais em comunidades ribeirinhas de várzea e terra firma na região de Tefé, AM. Novos Cadernos NAEA, v. 11, n. 2, 57-84.

Oliveira, L.R.R. 2010. Geomorfologia Fluvial e navegabilidade do baixo curso do rio Tocantins. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 107p.

Oliveira, M.S.B. et al. Ectoparasites community in Satanoperca jurupari (Cichlidae) from the Jari River, a tributary from Amazon River in Northern Brazil. 2017. Rev. Bras. Parasitol. Vet. [online]. vol.26, n.2, pp.136-142.

Panday, P.K., Coe, M.T., Macedo, M.N., Lefebvre, P., Almeida, A.D. De, 2015. Deforestation offsets water balance changes due to climate variability in the Xingu River in eastern Amazonia. Journal of Hydrology, v. 523, p. 822–829.

Parente, H.N., Maia, M.O., 2011. Impacto do pastejo sobre a compactação dos solos com ênfase no Semiárido Impact of grazing on soil compaction with emphasis on the Semiarid. Revista trópica - Ciências agrárias e Biológicas v. 5, n. 3, p. 3.

Pedron, F. de A., Azevedo, A.C. de, Diniz, R.S., Dalmolin, Stürmer, S.L.K., Menezes, F.P., 2009. Morfologia e classificação taxonômica de Neossolos e saprolitos derivados de rochas vulcânicas da formação serra geral no Rio Grande no Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, p.119-128.

Peixoto, R.H.P.B. 2001. Sobre a qualidade da água do rio Tocantins a jusante da usina Hidrelétrica Serra da Mesa (GO). Dissertação de Mestrado – UFCG, Campina Grande, Paraíba.

Peres, C.A., Emilio, T., Schietti, J., Desmoulière, S.J., Levi, T. 2016. Dispersal limitation induces long-term biomass collapse in overhunted Amazonian forests. Proceedings of the National Academy of Sciences 113(4), 892-897.

Pereira, E.J.D.A.L., Ferreira, P.J.S., de Santana Ribeiro, L.C., Carvalho, T.S., de Barros Pereira, H. B. 2019. Policy in Brazil (2016–2019) threaten conservation of the Amazon rainforest. Environmental Science & Policy, 100: 8-12.

Peron A.J., Evangelista, A.R., 2004. Degradação de pastagens em regiões de cerrado. Ciência e Agrotecnologia, v. 28, n. 3, p. 655-661.

Pezzuti, J., Carneiro, C., Garzón, B. R., Mantovanelli, T., 2018. Xingu, o rio que pulsa em nós: monitoramento independente para registro de impactos da UHE Belo Monte no território e no modo de vida do povo Juruna (Yudjá) da Volta Grande do Xingu. Altamira, ISA-Instituto Socioambiental.

Pignati, M.T., Costa De Souza, L., de Alcântara Mendes, R., de Oliveira Lima, M., Pignati, W. A., Pezzuti, J.C.B. 2018. Levels of organochlorine pesticides in Amazon turtle (Podocnemis unifilis) in the Xingu River, Brazil. Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes v. 53, n. 12, p. 810–816.

Pinheiro, M.L.S., Loureiro, J.P.B., Borges, F.Q., Nascimento, R.F. 2014. Cadeia produtiva do pescado no estado do Pará: estudo do segmento de distribuição em um empreendimento de captura. Rev. Agron. Mei. Amb., v. 7, n. 2, 315-336.

Redin, M., Santos, G.F., Miguel, P., Denega, G.L., Lupatini, M., Doneda, A., Souza, E.L., 2011. Impactos da queima sobre atributos químicos, físicos e biológicos do solo. Ciência Florestal, v. 21, p. 381–392.

Ribeiro, D.R.G., Faccin, H., Dal Molin, T.R., Carvalho, L.M., Amado, L.L., 2017. Metal and metalloid distribution in different environmental compartments of the middle Xingu River in the Amazon, Brazil. Science of the Total Environment 605–606, 66–74.

Rivero, S., Almeida, O., Ávila, S., Oliveira, W. 2009. Pecuária e desmatamento: Uma análise das principais causas diretas do desmatamento na Amazônia. Nova Economia. v. 19, n. 1, p. 41–66.

Rodrigues, J.B. Exploração e estudo do vale do Amazonas: Rio Tapajós. 1875. IHGE. Rio de Janeiro-RJ.

Rodrigues-Filho, J.L. et al. Spatial patterns of water quality in Xingu River Basin (Amazonia) prior to the Belo Monte dam impoundment. Braz. J. Biol. [online], vol.75, n.3, pp.34-46.

Salamons, W. 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. J. Geochem. Explor., 52:5-23.

Sales, L.E. de O., Carneiro, M.A.C., Severiano, E. da C., Oliveira, G.C. de, Ferreira, M.M., 2010. Qualidade física de Neossolo Quartzarênico submetido a diferentes sistemas de uso agrícola. Ciência agrotecnica, v.34, p.667–674.

Santos, H.P., Fontaneli, R.S., Spera, S.T., Dreon, G. 2013. Conversão e balanço energético de sistemas de produção com integração lavoura-pecuária, sob plantio direto. Rev. Bras. Ciênc. Agrár. Recife, v. 8, n. 1, 1-7.

Santos, M.L.S. et al. 2014. Influência das Condições da Maré na Qualidade de Água do Rio Guamá e Baia do Guajará. *Bol. Téc. Cient. Cepnor*, v. 14, n. 1, p: 17 – 25.

Scoles, R. 2016. Caracterização ambiental da bacia do Tapajós. In: Alarcon, D.F., Millikan, B., Torres. M. Ocekadi: Hidrelétricas, Conflitos Socioambientais, e Resistência na Bacia do Tapajós (International Rivers).

Secretária de Estado de Meio Ambiente - SEMA. Gestão das águas: por um futuro sustentável. Belém, 2010.

Siqueira-Gay, J., Sánchez, L.E. 2020. Keep the Amazon niobium in the ground. Environmental Science & Policy, 111: 1-6.

Silva, J. M., Santos, J.R. 2007. Toxicologia de agrotóxicos em ambientes aquáticos. Oecologia Brasiliensis, v.11, p.565-573.

Silva, J.M.C., Rylands, A.B., Fonseca, G.A.B., 2005. The fate of the Amazonian areas of endemism. Conserv. Biol. 19, 689–694.

Silveira, J.S. Aspectos hidroclimatológicos da Bacia do Rio Jari no período de 1968 a 2012. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. UFAP. Macapá-AP. 59 f.

Sindicato das Mineradoras do Pará - SIMINERAL. 2020. http://simineral.org.br/mineracao/nossos-minerios Acesso em 20 de junho de 2020

Sioli, H. The Amazon. Limnology and landscape ecology of mighty tropical river and its basin. 1984. Dordrecht, Pub. Junk, 800 p.

Siqueira, G.W., Aprile, F., Miguéis, A.M. 2012. Diagnóstico da qualidade da água do rio Parauapebas (Pará-Brasil). Acta Amazonica v. 42, n. 3, p. 413–422.

Souza, E.S. De, Fernandes, A.R., Martins, A., Braz, D.S., 2018. Physical , chemical , and mineralogical attributes of a representative group of soils from the eastern Amazon region in Brazil. Soil, v. 4, p. 195–212.

Souza-Filho, P.W.M., Nascimento, W.R., Versiani De Mendonça, B.R., Silva, R. O., Guimarães, J.F., Dall'Agnol, R., Siqueira, J.O. 2015. Changes in the land cover and land use of the Itacaiúnas River watershed, ARC of deforestation, Carajás, Southeastern Amazon. International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences - ISPRS Archives v. 40, n. 7W3, p. 1491–1496.

Souza, M.C.S.A. 2017. Farming and sustainability : challenges for an ecological vision of the planet. Revista Jurídica. v. 02, p. 78–98.

Thebaldi, M.S., Sandri, D., Felisberto, A.B., Rocha, M.S., Neto, S.A. 2011. Qualidade da água de um córrego sob influência de efluente tratado de abate bovino Water quality of a stream under influence of cattle slaughter treated effluent. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v. 15, n. 3, p. 302–309.

Thomé, M.T.C., Haddad, C.F.B. 2019. Brazil's biodiversity researchers need help. Science 364(6446): 1144.2-1145.

Tregidgo, D.J., Barlow, J., Pompeu, P.S., de Almeida Rocha, M., Parry, L., 2017. Rainforest metropolis casts 1,000-km defaunation shadow. Proceedings of the National Academy of Sciences 114(32), 8655-8659.

Vasquez, L.V., Rosa-Costa, L.R., Silva, C.G., Ricci, P.F., Barbosa, J.O., Klein, E.L., Lopes, E.S., Macambira, E.B., Chaves, C.L., Carvalho, J.M. and Oliveira, J.G., 2008. Geologia e recursos minerais do estado do Pará: Sistema de Informações Geográficas–SIG: Texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará. *Escala*, *1*(1.000), p.328.

Wittmann, F., Junk, W.J., Piedade, M.T., 2004. The várzea forests in Amazonia: flooding and the highly dynamic geomorphology interact with natural forest succession. Forest ecology and Management 196(2-3), 199-212.

Wotton, D. M., Kelly, D., 2011. Frugivore loss limits recruitment of large-seeded trees. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences 278(1723), 3345-3354.

Wu, H., Chen, J., Xu, J., Zeng, G., Sang, L., Liu, Q., Yin, Z., Dai, J., Yin, D., Liang, J., Ye, S., 2019. Effects of dam construction on biodiversity: A review. Journal of cleaner production 221, 480-489.

Zuazo, V.H.D., Pleguezuelo, C.R.R., Peinado, F.J.M., Graaff, J. De, Martínez, J.R.F., Flanagan, D.C., 2011. Catena Environmental impact of introducing plant covers in the taluses of terraces : Implications for mitigating agricultural soil erosion and runoff. Catena, v. 84, p. 79–88.

SEÇÃO 3

TECNOLOGIA DE TRATAMENTO E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

CAPÍTULO XVI

Aplicações da Diretiva Quadro da Água da União Europeia na avaliação do estado químico do reservatório Paiva Castro (Mairiporã, SP): uma experiência brasileira

*Sheila Cardoso-Silva[1,2], Angela Lucia Pantoja-Matta[3], Daniel C.V.R. Silva[4], Viviane Moschini-Carlos[5], Marcelo Pompêo[3]

[1]Programa em Ecologia e Manejo de ecossistemas Naturais- Universidade Federal do Acre- UFAC
[2]Departamento de Oceanografia Física Química e Geológica, Instituto Oceanográfico- IO-USP
[3]Departamento de Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo
[4]Instituto de Estudos do Xingu, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará - UNIFESSPA
[5]Programa de Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Campus de Sorocaba

*she.cardosos@gmail.com

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-16

RESUMO

Utilizando premissas da Diretiva Quadro da Água (DQA), o sistema de gestão de recursos hídricos europeu, discutiu-se a qualidade dos sedimentos do reservatório Paiva Castro, determinando o seu estado químico. Respaldado nesta e em outras linhas de evidência, definiu-se também a qualidade geral deste manancial e, propôs-se condições de referência, como preconizado pela DQA. Nos sedimentos, os teores de Cu estiveram acima da referência regional, porém, não apresentaram biodisponibilidade, categorizando os sedimentos em bom estado. Em relação à qualidade geral do reservatório registrou-se um gradiente de qualidade regular a boa no sentido montante-jusante. A parte alta do reservatório apresentou condições regulares, ocasionada pela mesotrofia em oposição à oligotrofia da área da barragem. A área de captação para abastecimento público apresentou qualidade regular devido à toxicidade crônica nos sedimentos. Comparativamente a outros mananciais da região os impactos não foram significativos. Recomenda-se investimentos em coleta e tratamento de esgoto e em fiscalização sobre as bacias hidrográficas formadoras do Sistema Cantareira para que a degradação da qualidade do Paiva Castro seja revertida.

Palavras-chave: Diretiva Quadro da Água; Estado Químico dos corpos hídricos; Reservatório Paiva Castro; Metais; Toxicidade

INTRODUÇÃO

Contextualização

No atual sistema de gestão de recursos hídricos brasileiro, o conceito de qualidade das águas de um corpo hídrico está associado ao uso que se pretende dele fazer (Porto, 2002). A adequação ou não a um determinado uso, é feita por uma série de indicadores físicos, químicos e biológicos, mas principalmente indicadores químicos, como definidos na legislação brasileira, a Resolução Conama n° 357 de 2005. A Resolução Conama n° 357/05 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e dá as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, fornecendo também outras providências. O enquadramento de corpos d'água estabelece o nível de qualidade a ser alcançado ou mantido ao longo do tempo (Brasil, 1997), definido em um pacto acordado pela sociedade, levando em conta as prioridades de uso da água (ANA, sem data). Mais do que uma simples classificação, o enquadramento deve ser visto como um instrumento de planejamento e visa "assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas" e a "diminuir os custos de combate à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes" (Art. 9º, Lei nº 9.433, de 1997). No entanto, o que se observa é que não há no âmbito da lei instrumentos que garantam a manutenção da qualidade da água referente à classe de seu enquadramento.

Quando a qualidade da água é avaliada tendo como base os parâmetros de qualidade apresentados na Resolução Conama n° 357/2005 (Brasil, 2005), é extremamente comum observar que as massas de água se encontram em não conformidade ao enquadramento e em classe menos restritivas do que a classe na qual o corpo hídrico foi enquadrado como observado nos mananciais Billings (Cunha et al., 2011; Cardoso-Silva et al., 2014) e Guarapiranga (Machado et al., 2016; Cardoso-Silva et al., 2018). É comum também que uma massa de água enquadrada como Classe 4, por exemplo, a de uso menos restritivo e considerada de pior qualidade, poderá permanecer por décadas nessa condição, sem perspectivas de alteração seja da sua qualidade ou de seu enquadramento para classes de uso mais restritivo. Isto pode ser observado, por exemplo, nos rios Pinheiros e Tietê, em

São Paulo e descritos na série de relatórios da agência ambiental local a CETESB (CETESB, 2000 a 2017). Neste sentido é importante que sejam estabelecidos prazos para que as metas estabelecidas pelo enquadramento sejam atingidas (Cardoso-Silva et al., 2015). Apesar das legislações vigentes (Araújo et al., 2015; Veiga & Magrini, 2013), na prática não há garantias de manutenção da qualidade das águas para as gerações futuras.

Quanto às causas dessa deterioração, o lançamento de esgotos domésticos pode ser considerado o principal causador da degradação da qualidade de nossas águas, como reforçado pela recente divulgação da Agência Nacional de Águas (ANA) e a Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental do Atlas Esgotos: Despoluição das Bacias Hidrográficas (ANA, 2017). Independente desse sólido histórico de conhecimento da deterioração da qualidade de nossas águas, ainda é corrente e de pleno uso outorgas para lançamento de efluentes domésticos em nossas massas de água (Alves, 2017). No presente deveríamos abolir os lançamentos *in natura* nos corpos hídricos, inclusive pelo emprego de emissários submarinos, definindo uma política de Descarte Zero (Pompêo & Moschini-Carlos, 2012).

Com uma visão diferente da aplicada no Brasil, na Diretiva Quadro da Água (DQA), o sistema de gestão de recursos hídricos da União Europeia, o conceito de qualidade não está atrelado aos usos, mas à qualidade ecológica do corpo hídrico (Cardoso-Silva et al., 2013). Assim, embora os elementos químicos sejam essenciais na avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos, elementos biológicos e hidromorfológicos apresentam importante relevância na avaliação da qualidade dos corpos hídricos. A DQA foi estabelecida pelo Parlamento Europeu em 22 de dezembro de 2000 - CE 60/2000 (EC, 2000a), com o intuito de prevenir a deterioração e assegurar o alcance do bom estado químico e ecológico das massas d'água dos países membro da União Europeia até o ano de 2015, com a possibilidade de ser prorrogada em ciclos que se estendem entre 2015 a 2021 e 2021 a 2027 (EC, 2012). Também diferente da legislação brasileira, a DQA define prazos para que todas as suas massas de água apresentem boa qualidade química e ecológica. Caso um estado membro não consiga atingir boa qualidade química e ecológica há também previsão de sanções (CIS, 2005).

Na prática a DQA se preocupa com as condições naturais do corpo hídrico definindo que toda massa de água, independente do uso deva alcançar o bom estado químico, para as águas subterrâneas, e atingir o bom estado químico e o bom estado ecológico para as águas superficiais (CIS, 2005). Entenda-se “bom estado” como condições biológicas e de qualidade da água com “ligeiro” desvio em relação às condições do corpo hídrico sem ação antrópica, as condições prístinas ou de referência (Acreeman & Ferguson, 2010).

Vale lembrar que na DQA para reservatórios são empregados os termos “bom estado químico” e “bom potencial ecológico”, visto que os reservatórios são considerados massas de água altamente modificadas, em resultado de alterações físicas resultantes da atividade humana (INAG, 2006). A construção de reservatórios resulta na criação de habitats com características muito diferentes das existentes no rio, com o desaparecimento ou diminuição da maior parte das espécies fluviais. O fluxo unidirecional lótico é interrompido, o tempo de retenção da água e solutos aumenta, dá-se o aparecimento de uma zona pelágica, e dos seus habitats superficiais e profundos, enquanto as características da zona litoral são irreversivelmente modificadas (Ferreira et al., 2009). Segundo esses autores, as espécies colonizadoras são provenientes dos habitats mais remansados do rio (por vezes completando o ciclo de vida com períodos fora do reservatório), ou são espécies cosmopolitas e de fácil dispersão, ou são espécies exóticas provenientes de habitats originalmente lacustres. Por isso, segundo Ferreira et al. (2009), o “restauro” (grifo dos autores) de um sistema fortemente modificado como um reservatório não tem sentido, pois configuraria a sua destruição. Neste caso, a comparação da qualidade da água dos reservatórios com o ambiente original, o rio, não mais é possível (Ferreira et al., 2009, INAG, 2006), visto que seus rios formadores não mais existem, pois, foram submersos pela massa de água formadora do lago que hoje se constitui o reservatório. Sendo assim, haverá que definir, dentro de princípios ecológicos que só se aplicam aos reservatórios, o significado da expressão “manutenção ou recuperação de um bom potencial ecológico’, como referido na DQA (Ferreira et al., 2009, INAG, 2006). Em Portugal, os princípios norteadores do

bom potencial ecológico para reservatórios foram definidos como (Ferreira et al., 2009):

- As zonas litorais devem possuir margens estruturadas e complexas para garantir habitats de alimento, abrigo e postura.
- As represas devem manter uma ligação funcional com as massas de água a montante, para garantia dos ciclos de vida das espécies nativas.
- Devem garantir a conectividade longitudinal do sistema lótico e da respectiva bacia hidrográfica a jusante, permitindo que as espécies migradoras, de home range longo, percorram o sistema fluvial, se existirem naturalmente no trecho a jusante.
- Devem ser mantidas condições razoáveis de transparência e de não agressividade química e bioquímica do ecossistema.
- Devem satisfazer requisitos mínimos de manutenção da biodiversidade original do sistema fluvial em que se inserem, compatíveis com as condições ambientais que oferecem.

Em relação ao estabelecimento do estado químico pela DQA é importante salientar que para o alcance do bom estado/potencial ecológico é essencial o alcance do bom estado químico, pois, os elementos físicos e químicos, incluindo aqueles designados para a avaliação da qualidade geral da água, e poluentes químicos (UKTAG, 2005), dão suporte aos elementos biológicos. No caso dos reservatórios, as condições prístinas não serão alcançadas, como já comentado, visto não mais ser possível o retorno ao rio, mas é possível, baseado na análise de diferentes linhas de evidências levantar condições de referências, definida como a situação de bom estado químico e bom potencial ecológico (CIS, 2003).

A abordagem química adotada pela DQA difere daquela instituída pela Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRHI) e pelo Sistema Nacional de Recursos Hídricos (SINGREH) brasileiro, pois, não estabelece critérios generalistas, mas reconhece que os padrões químicos não são iguais ao longo da paisagem. No Brasil, por exemplo, a resolução CONAMA n° 357/05, classifica as águas superficiais em classes conforme salinidade (águas doce, salobra e salina) e seus usos preponderantes (classes especial, 1, 2, 3 e 4 sendo a classe 4 estabelecida apenas para as águas doces); e determina uma

lista com valores individuais para uma série de padrões para cada classe estabelecida, os quais são metas a serem atingidas. Os valores determinados para estes padrões são os mesmos para todo o país, não sendo considerada, diferentemente da DQA, a variabilidade natural dos ecossistemas.

Outro ponto positivo da DQA em relação ao sistema de gestão adotado no Brasil, é que a DQA fornece diretrizes gerais para algumas das metodologias utilizadas na determinação dos estados químicos, permitindo assim a melhor comparabilidade de dados entre os países membros, o que não ocorre no sistema brasileiro, pois cada estado desenvolve seu próprio programa de monitoramento (Araújo et al., 2015; Veiga & Magrini, 2013). Além disso, na DQA, as diretrizes são divulgadas em documentos oficiais de orientação publicados pela *European Comission*, como parte da *Commom Implementation Standards* (CIS), as Normas de Implementação Comuns. Um dos objetivos da CIS é o desenvolvimento de orientações práticas sobre diversas questões técnicas para permitir a compreensão comum das implicações técnicas e científicas da DQA (Carere *et al*., 2012). Ou seja, são dadas orientações para implementar as diversas etapas da DQA, não sendo apenas relatado o processo de instauração da gestão o que favorece sua aplicação.

Também a utilização do conceito de condições de referência é um avanço. A DQA define o termo como a condição onde os impactos antrópicos são mínimos ou ausentes e a estabelece para elementos hidromorfológicos e físico-químicos gerais, e elementos de qualidade biológica. Nas condições de referência, as concentrações de poluentes sintéticos específicos serão próximas de zero ou abaixo do limite de detecção das técnicas analíticas mais avançadas em uso geral; e as concentrações de poluentes não-sintéticos específicos dentro da faixa normalmente associada aos valores de background (CIS 2003; Stoddard et al., 2006). O desvio em relação à condição de referência designa as classes de qualidade, informando assim se os locais avaliados requerem ações de restauração ou remediação para elevar sua condição ecológica a um nível aceitável (EC, 2000; Stoddard et al., 2006).

A DQA e o estabelecimento dos estados químicos

A abordagem química adotada pela DQA baseia-se no princípio da precaução da ação preventiva, da correção, prioritariamente na fonte, dos danos causados (CE/105/ 2008- EC, 2008). O artigo 16 da DQA (CE/60/2000- EC, 2000) estabelece as estratégias da União Europeia contra a poluição das águas por substâncias químicas. De acordo com as provisões deste artigo foi estabelecida uma lista com 33 substâncias prioritárias que representam risco ao ecossistema aquático, com previsão de revisão a cada quatro anos. A Diretiva nº 2013/39/UE, além de estabelecer limites de concentração para 33 substâncias prioritárias e outros oito poluentes, estabelece também a possibilidade de aplicar a análise destas substâncias no sedimento e biota.

A possibilidade de utilizar os sedimentos foi uma importante medida, pois, os sedimentos são bons indicadores da contaminação antrópica, devido à propriedade de acumular substâncias e consequente capacidade de impactar as comunidades biológicas (Rodríguez et al., 2006). As diretrizes para as análises de sedimentos e biota podem ser encontradas em *The Guidance on Sediment and Biota Monitoring- O Guia em Monitoramento de Sedimentos e Biota,* um dos documentos oficiais da CIS.

No Brasil, a resolução CONAMA n° 357/2005 (artigo 9°), também sugere que os sedimentos e/ou biota aquática sejam investigados quanto à presença eventual de substâncias, quando a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações de substâncias nas águas. Também no Brasil representou um avanço, pois, a leitura apenas de parâmetros químicos e físicos em água evidencia uma situação momentânea, uma vez que, os componentes não mais lançados há longa data podem acumular nos sedimentos e causar efeitos nocivos à biota.

Na DQA, o 'bom' estado químico é obtido quando as concentrações das substâncias prioritárias estão abaixo das Normas de Qualidade Ambiental (NQA) que podem ser definidas como os valores de qualidade e quantidade de água e a estrutura do habitat definida para assegurar que as condições ambientais darão suporte às comunidades bióticas. As NQA relacionam e definem os limites das classes ecológica e química, e ajudam a decidir quais medidas necessitam ser tomadas para proteger o ambiente aquático. Por exemplo, os padrões de qualidade da água são capazes de nos dizer a

quantidade de um poluente que pode seguramente estar presente no ambiente de água sem causar danos à biota (Anônimo, 2012). As NQA foram estabelecidas de comum acordo entre os Estados Membros após discussões entre especialistas, que utilizaram a abordagem de avaliação de risco (Coquery et al., 2005).

A abordagem da avaliação de risco é definida como o processo no qual os riscos decorrentes de perigos inerentes a processos ou situações são estimados quantitativa ou qualitativamente (Besten, 2007). Em função da grande diversidade de impactos ambientais sobre os ecossistemas aquáticos, o controle ambiental de riscos deve envolver uma abordagem integrada, através do monitoramento da qualidade física, química e biológica da água, bem como a avaliação da qualidade estrutural de habitats (Goular & Callisto, 2003).

Baseando-se nas NQA, os estados químicos dos ecossistemas aquáticos, de acordo com as diretrizes da DQA, dividem-se em cinco categorias de estado: excelente '*high'*, bom '*good'*, razoável ou regular '*moderate'*, medíocre ou ruim '*poor'* e mal ou péssimo '*bad'*. O 'excelente' e o 'bom' estado químico são obtidos quando as substâncias de ocorrência natural apresentam valores próximos às suas concentrações de referência (background) e as concentrações das substâncias prioritárias estão abaixo das NQA. Conforme crescem os impactos antrópicos ao longo da bacia de drenagem espera-se piora no estado químico e ecológico do corpo hídrico. Para o alcance do bom estado os países membro devem elaborar planos de bacias hidrográficas, incluindo programas de monitoramento ambiental, e tomar medidas quando os resultados não estiverem de acordo com as NQA.

Além das substâncias prioritárias, os Estados-Membros têm de cumprir a Diretiva (CE/83/98) do Conselho, de 3 de novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, e gerir as massas de água de superfície utilizadas para a captação de água potável de acordo com o artigo 7° da Diretiva (CE/60/2000 – EC, 2000), evitando a deterioração da sua qualidade e reduzindo o nível de tratamentos de purificação necessários na produção de água potável.

O estabelecimento do estado químico dos corpos hídricos, no âmbito da DQA, é uma etapa que ainda está em andamento e embora, alguns aspectos

dela indiquem sucesso, nos últimos anos os países membros da União Europeia tem reconhecido a necessidade de se avançar na área (João Ferreira – Inag, Instituto da Água, Portugal, comunicação pessoal). Até 2009, devido a deficiências na rede de monitoramento, 40% dos corpos hídricos europeus não possuíam seu estado químico definido (EC, 2012). As discussões em relação ao estabelecimento dos estados químicos focam entre outros aspectos a necessidade do desenvolvimento de novos métodos analíticos para as substâncias prioritárias; a definição de métodos analíticos capazes de atingir os limites de detecção consistentes com os objetivos de qualidade estabelecidos e a organização de análises efetuadas, para melhorar a comparabilidade dos resultados analíticos sobre a poluição da água, entre os estados membros (Tueros et al., 2008).

Apesar de ainda estar em curso é possível analisar as vantagens do sistema de gestão de recursos hídricos europeu e observar a possibilidade de adequar tais medidas à realidade brasileira, com discussões já iniciadas em Cardoso-Silva et al. (2013). Este trabalho tem o intuito de discutir a qualidade dos sedimentos do reservatório Paiva Castro (Mairiporã, SP), determinando o seu estado químico, baseando-se em algumas das diretrizes definidas pela DQA. Tem como objetivo complementar, respaldado nesta e em outras linhas de evidência e pesquisas desenvolvidas na área de estudo, e com base no peso das evidências definir a qualidade geral da represa Paiva Castro. Além disso, com base nesses estudos, espera-se definir condições de referência para alguns parâmetros em água e sedimento.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

A represa Paiva Castro é a última do sistema de derivações Cantareira, o maior sistema de abastecimento público da região metropolitana de São Paulo. O Sistema tem a capacidade de produzir 33 mil L/s, abastecendo cerca de 9 milhões de pessoas. Foi desenvolvido em duas etapas principais, na primeira delas foram construídos os reservatórios: Paiva Castro, Atibainha e Cachoeira, que entraram em operação em 1974 contribuindo com uma vazão de 11 m^3/s. Em 1981 foi finalizada a segunda etapa, com a inclusão no

sistema dos reservatórios Jaguari e Jacareí, quando a vazão passou a 33 m^3/s (Whately & Cunha, 2007).

Apesar de sua importância como manancial da região metropolitana de São Paulo, o Sistema Cantareira passa por intenso crescimento populacional ao longo de suas bacias formadoras. No reservatório Paiva Castro em particular há registros do aumento do aporte de nutrientes (Giatti, 2000) e registros de contaminação por metais (Cardoso-Silva et al., 2016a; Beghelli et al., 2016; Cardoso-Silva et al., 2017) em especial o cobre, associado principalmente à aplicações de algicidas a base de sulfato de cobre.

O reservatório Paiva Castro está localizado na sub-bacia do Juqueri, a qual possui área de 33.771 ha e integra a Bacia Hidrográfica do Alto Tietê e compreende parcialmente os municípios de Caieiras, Franco da Rocha, Mairiporã e Nazaré Paulista (Whately & Cunha, 2007). A bacia do Paiva Castro, conta com urbanização bastante intensa, e é a única do Sistema Cantareira que está parcialmente inserida nos limites da Área de Proteção aos Mananciais (28.372 ha, ou 84% de sua área) (SABESP, 2018).

A represa Paiva Castro é formada pelo barramento do Rio Juqueri no município de Franco da Rocha. A montante recebe os efluentes da estação de tratamento de esgotos do município de Mairiporã. Está localizada numa altitude de 745 m, possui área de drenagem de 314 km^2 e vazão média de 4,4 m^3/s (SABESP, 2018). O clima na região é tropical de altitude, as temperaturas oscilam entre 18°C e 22°C (Ab'Saber, 1978) e a precipitação média é estimada em 1500 mm. Os meses de menor precipitação ocorrem em julho e agosto.

Determinação do estado químico baseando-se em normas da DQA

Um importante fator que deve ser considerado na avaliação da qualidade das águas de um manancial é a presença de contaminantes no sedimento. Estes podem ser liberados para a coluna d'água de acordo com condições ambientais específicas e dependendo da forma em que se encontram podem causar efeitos tóxicos à biota (Fremion et al., 2016). Assim, a partir das concentrações de metais determinados no sedimento superficial foi discutida a qualidade química do reservatório, de acordo com algumas das normas da DQA. Uma vez que algumas etapas do processo de

implementação da DQA são deixadas em aberto para que os estados membros definam seus próprios estados químicos (CIS 2005), neste trabalho serão estabelecidos critérios próprios para o estabelecimento do estado químico do reservatório Paiva Castro, particularmente quando não houver claras diretrizes estabelecidas pela DQA, mas levando em considerações os estudos já efetuados no reservatório.

Além do sedimento, também podem ser empregados diferentes olhares para se determinar a qualidade química da massa de água. Os diferentes critérios de qualidade empregados neste trabalho, representando diferentes linhas de evidências, através da compilação de informações sobre a qualidade da água e do sedimento, o peso das evidências, foram transformados tendo como base os critérios de qualidade de estado químico e ecológico estabelecidos pela DQA, representado pelo mesmo esquema de cores adotado pela DQA (Tab. 1) (CIS, 2005).

Tab. 1. Estados químicos/ecológicos estabelecidos pela DQA e a cor correspondente.

Estados químicos/ ecológicos				
Excelente	**Bom**	**Regular**	**Ruim**	**Péssimo**
Azul	Verde	Amarelo	Laranja	Vermelho

A transformação da qualidade de cada linha de evidência para cores, muitas vezes definidas por números, facilita a observação e sistematiza a comparação desses diferentes olhares. Neste trabalho, as cores azul e verde serão representativas da ausência ou de mínimos impactos antrópicos. Amarelo representará um estado intermediário de impactos, normalmente considerado de alerta ou de atenção, e as cores laranja e vermelha indicarão um certo grau ou alto grau de comprometimento, respectivamente. Deste modo, pelo emprego de cores sistematizando a qualidade sob diversos olhares, será possível através do peso das evidências, discutir a qualidade química do reservatório Paiva Castro e eventualmente demonstrar seu comprometimento em termos de qualidade ou não. Cabe recordar, como já apresentado, que para reservatórios o objetivo da DQA é atingir o bom estado químico e o bom potencial ecológico, definido pela cor verde.

Determinação das concentrações de metais no sedimento

Para determinar o estado químico do reservatório Paiva Castro, foram utilizados dados levantados por diferentes autores. De Cardoso-Silva et al. (2016a) foram empregados o fator de enriquecimento para metais calculado para três zonas do Paiva Castro. Os dados compilados por esses autores referem-se à extração de metais de amostras superficiais de sedimentos coletados em março de 2010, ao longo do reservatório. Apesar desse trabalho também apresentar dados em perfil de sedimento, optou-se apenas pela utilização dos sedimentos superficiais, pois, o intuito da presente proposta é discutir a qualidade dos sedimentos mais recentes, os quais exercem maior influência na qualidade da água. A amostragem realizada por Cardoso-Silva et al. (2016a) ocorreu em três pontos: um na área da barragem (PD), outro na área de captação da elevatória Santa Inês (PC) e um terceiro na parte alta do reservatório (PR). Em campo, o sedimento foi coletado com coletor cilíndrico do tipo Ambühl & Bührer (Ambühl & Bührer, 1975). Em cada testemunho, o sedimento foi fatiado com espátula plástica a cada 2 cm e armazenado em sacos plásticos hermeticamente fechados os quais foram mantidos em bolsas térmicas até o processamento das amostras em laboratório. As amostras foram então secas em estufa a 45 °C, maceradas e lixiviadas de acordo com método 3050B da US EPA (US EPA, 1996), determinando as concentrações de metais pseudo-totais, para leitura em Espectrometria de Absorção Atômica (AAS Thermo Scientific série S).

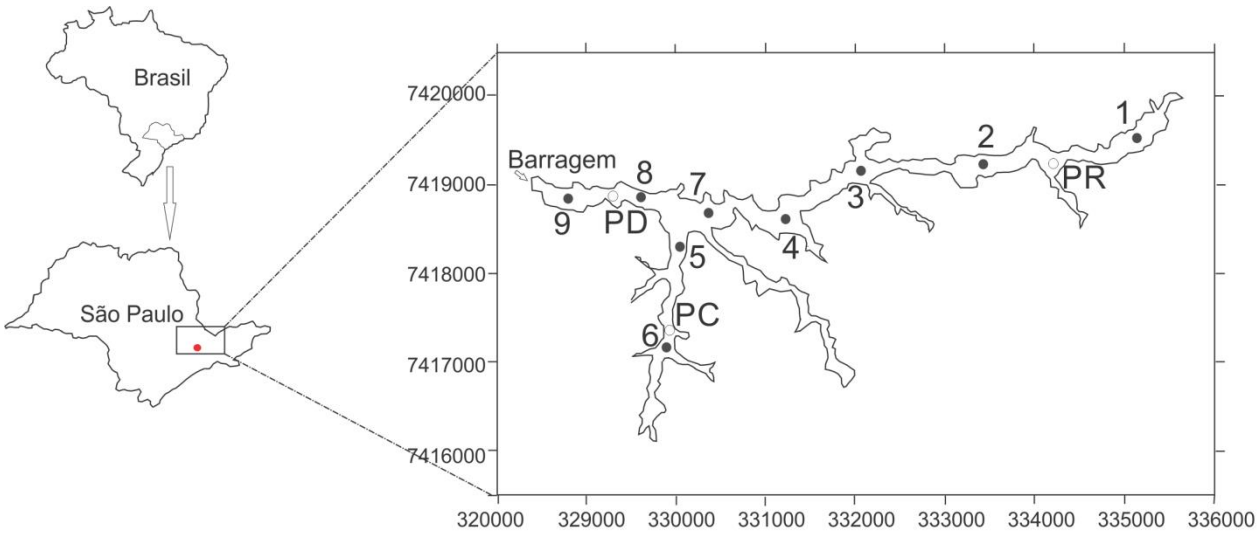


Fig. 1. Localização geográfica do Reservatório Paiva Castro no Estado de São Paulo e pontos de amostragem. Pontos PD, PC e PR referem-se à análise de metais por meio de extração segundo método 3050B da US EPA, e pontos um a nove referem-se à análise da biodisponibilidade de metais por meio da técnica de MES/SVA.

As concentrações de metais do sedimento superficial foram comparadas com os valores de referência estabelecidos para o reservatório Paiva Castro, obtidos do estudo dos perfis de sedimento desenvolvido por Cardoso-Silva et al. (2016a). Na determinação dos estados químicos é importante que se conheça o valor de referência do elemento ou substância a ser analisada, entretanto, a DQA não especifica como estes valores de referência devem ser utilizados no estabelecimento do estado químico dos corpos hídricos. Rodríguez et al. (2006) e Tueros et al. (2008) consideram que os valores abaixo do limite superior dos valores considerados de origem natural (*background*) sejam categorizados na condição de estado 'excelente'. Nesta pesquisa foram considerados em excelente estado químico os valores iguais ou abaixo do valor de referência estabelecido para o reservatório Paiva Castro (Tab. 2). O bom estado químico foi definido como o valor médio da concentração do metal analisado mais uma vez o valor do desvio padrão, obtido no cálculo das condições de referência (Tab. 2; Cardoso-Silva et al. 2016a). As concentrações acima deste valor foram categorizadas em estado incerto, ou seja, é necessário que outras análises sejam efetuadas para que se estabeleça com maior segurança o nível de impacto em relação ao elemento analisados. Aplicando sistema de cores, o estado excelente foi adotado como azul, o bom estado verde e para o estado seguinte foi adotada

o amarelo, indicando a necessidade de mais análises para que se determine o estado químico dos sedimentos, já que a concentração eventualmente ultrapassou sobremaneira o valor de *background*.

Tab. 2. Valores de referência (mg/kg) estabelecidos para o reservatório Paiva Castro, indicativo do estado químico excelente (em azul); intervalo de valores indicativo do bom estado químico (em verde) e valores acima dos quais o estabelecimento do estado químico é incerto (em amarelo).

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Excelente	0,2*	24	24	33	27	70
Bom	-	24<x <27	24< x <42	33<x<40	27<x<43	70<x<86
Incerto	-	> 27	> 42	> 40	> 43	> 86

*Valor de referência calculado por Nascimento & Mozeto (2008) para a bacia do Alto Tietê.

Para fazermos subdivisões na categoria 'incerta' entre os estados moderado, ruim e péssimo seria necessário que outras análises fossem desenvolvidas. O limite entre o estado bom e moderado, por exemplo, deve considerar Normas de Qualidade Ambiental (NQA), que para serem estabelecidas, necessitam a adoção de medidas que incluem além da química de sedimentos, testes de toxicidade, biomagnificação e biodisponibilidade (Crane, 2003). O estado moderado pode ser definido como o estado onde as concentrações variam entre as NQA e limites de precaução pré-estabelecidos (Rodríguez et al., 2006; Tueros et al., 2009). O estado moderado indica que o ecossistema está sujeito a danos graves impulsionados pela sociedade e o ecossistema apresenta um estado instável (Rodríguez et al., 2006). Na superação desses limites, o estado pode ser considerado como "ruim", com o ecossistema sendo severamente impactado.

Biodisponibilidade e toxicidade de metais por meio da aplicação de Valores Guia de Qualidade dos Sedimentos (VGQS) empírico e da teoria do equilíbrio e partição

Neste trabalho também foram utilizados dados referentes à amostragem efetuada para analisar a biodisponibilidade de metais (Cardoso-Silva et al., 2016b), efetuada em julho de 2010, pois, mesmo excedendo em várias ordens de grandeza os valores de referência, é possível que estes elementos permaneçam imobilizados no sedimento não sendo biodisponibilizados (Mariani & Pompêo, 2008). Deste modo, a análise de

biodisponibilidade complementa os dados obtidos na análise de metais pelo método de extração da US EPA 3050B. A biodisponibilidade de metais foi analisada pela técnica dos Metais Simultaneamente Extraídos e Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (MES/SVA). A utilização da técnica é recomendada pela CIS (2010) na avaliação do estado químico dos sedimentos. A metodologia empregada seguiu as recomendações de Allen et al. (1991). A coleta de sedimento superficial foi feita com coletor do tipo Ambühl e Bührer (Ambühl & Bührer, 1975). Foram amostrados nove pontos distribuídos ao longo do reservatório Paiva Castro (Fig. 1). A partir dos valores obtidos na análise de MES/SVA foi calculada a toxicidade esperada dos sedimentos por meio da relação molar, normalizada pela concentração de carbono orgânico total (COT) estabelecida pela US EPA (2005), como ∑[MES]-[SVA] /COT (Tab. 3). Valores iguais ou menores do que a metade do limite máximo estabelecido para a toxicidade improvável serão considerados nesta pesquisa como em excelente estado e indicados pela cor azul. Valores acima deste valor, porém ainda menores que o limite máximo designado para a toxicidade improvável serão classificados pela cor verde. Valores indicadores de toxicidade incerta serão categorizados pela cor amarela, valores indicadores de toxicidade serão categorizados pela cor laranja e quando excederem duas vezes o limite máximo estabelecido serão considerados como péssimos e designados pela cor vermelha (Tab. 3).

Os dados obtidos também foram comparados com Valores Guia de Qualidade dos Sedimentos (VGQS), utilizando os valores estabelecidos pelo CCME (1999), o ISQG (*Interim Sediment Quality Guidelines*) e PEL (*Probable Effect Level*). Nas concentrações abaixo de ISQG a toxicidade é considerada improvável, entre ISQG e PEL a toxicidade é incerta e acima de PEL a toxicidade é provável. Neste trabalho, os valores abaixo do limite de quantificação do método e menores do que o valor de referência regional foram categorizados pela cor azul. Resultados entre o valor de referência e o ISQG/TEL foram categorizados pela cor verde. Os valores entre ISQG e PEL, cuja toxicidade é incerta foram representados pela cor amarela, enquanto os valores acima de PEL, indicadores de provável efeito tóxico à biota, foram representados pela cor laranja, quando acima de PEL até 10 vezes e representados pela cor vermelha quando acima de PEL até dez vezes,

sugerindo o significativo impacto antrópico na qualidade dos sedimentos (Tab. 4) conforme recomendações de Leal et al. (2018).

Tab. 3. Toxicidade esperada a partir da relação molar entre metais simultaneamente extraídos (MES) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e a respectiva concentração da fração de carbono orgânico total (*f*COT) e categorização em escalas de cores e classes de qualidade. Valores expressos em mmol/kg de sedimento seco e categorização em escalas de cores e classes de qualidade.

Toxicidade	∑[MES]-[SVA] /*f*COT*	Categorização nesta pesquisa	
Improvável	< 130	< 75	Excelente
		< 130	Bom
Incerta	130 < x > 3000	130 < x > 3000	Regular
Provável	> 3000	> 3000	Ruim
		> 9000	Péssimo

***** Valores estabelecidos pela US EPA (*United States Environmental Protection Agency*) (USEPA, 2005)

Tab. 4. Valores (mg/kg) de ISQG (*Interim Sediment Quality Guideline*) e PEL (*Probable Effect Level*) estabelecidos pelo CCME (1999), valores de referência (VR) para Cr, Cu, Ni, Pb, Zn (Cardoso-Silva *et al.*, 2016a) e Cd (Nascimento & Mozeto, 2008) e categorização em escalas de cores e classes de qualidade.

Toxicidade		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Categoria
Improvável	**LQ* >x > VR**	LQ >x >0,2	LQ >x >27	LQ >x >24	LQ >x >33	LQ >x >27	LQ >x >70	Excelente
	ISQG	< 0,6	< 37,3	< 35,7	< 18	< 35	< 123	Bom
Incerta	**ISQG ≤ X > PEL**	0,6≤ x>3,5	37,3≤x>90	35,7≤ x> 197	18 ≤ x> 36	35≤ x>91,3	123≤x>315	Regular
Provável	**PEL**	≤3,5	≤90	≤197	≤36	≤91,3	≤315	Ruim
	10 x PEL	≤35	≤900	≤1970	≤360	≤913	≤3150	Péssimo

*LQ: Limite de Quantificação

Com base na integração das concentrações dos metais biodisponíveis e pseudo-totais, os sedimentos que não apresentarem biodisponibilidade de metais, cuja toxicidade com base no ISQG / PEL for improvável, e que não excederem os valores de referência poderão ser categorizados no estado excelente (cor azul). Os sedimentos que não apresentarem biodisponibilidade de metais tampouco toxicidade, porém com algum elemento excedendo os valores de referência, serão classificados como em bom estado. Isto decorre, pois, a DQA adota o princípio do '*one out all out*' (CIS, 2005; Hering, 2010), de acordo com este princípio, o estado de qualidade um corpo hídrico será determinado pelo componente que apresentar a 'pior' condição. Em outras palavras, caso apenas um dos metais

analisados apresente o estado ‘bom’ e todos os demais o estado excelente, os sedimentos serão categorizados em ‘bom’ estado.

Caso haja valores que excedam os valores de referência regional e cuja toxicidade potencial for considerada incerta ou provável o estado químico será definido como incerto, pois a partir desta condição é preciso que outras análises sejam efetuadas para que o estado do corpo hídrico seja definido com maior precisão.

Fator de enriquecimento (FE)

Visando dirimir dúvidas relativas às incertezas geradas nas determinações das concentrações dos metais pseudo-totais, particularmente quando as concentrações estão em conformidade com a categoria incerta (Tab. 2), o fator de enriquecimento (FE) pode identificar se existe processo de enriquecimento de metais e sugerir se a fonte para estes elementos é antrópica ou natural (Devesa-Rey et al., 2011). O FE apresenta cinco classes, que variam entre o enriquecimento mínimo ou depleção de um elemento até um enriquecimento significativo, e que serão representadas nesta pesquisa por esquema de cores (Tab. 5).

Tab. 5. Fator de enriquecimento (FE) (Sutherland, 2000) e respectiva informação e categorização em escalas de cores e classes de qualidade.

FE	Enriquecimento	Estado definido nesta pesquisa
<2	Depleção a enriquecimento mínimo	Excelente
02-05	Enriquecimento moderado	Bom
05-20	Enriquecimento significativo	Regular
20-40	Enriquecimento alto	Ruim
> 40	Enriquecimento muito alto	Péssimo

A cor azul foi utilizada para indicar depleção a enriquecimento mínimo para estes valores o potencial de enriquecimento é baixo ou próximo aos valores de referência, pois em grande parte o metal teria origem geogênica. A cor verde aponta um enriquecimento moderado. Já o amarelo foi adotado para valores de FE que apontam enriquecimento significativo. O enriquecimento significativo é reflexo da entrada de metais oriundos de atividades antrópicas que podem colocar em risco as comunidades

aquáticas. Portanto, o amarelo representaria um nível de atenção, sugerindo que a manutenção dos princípios que regem a gestão do reservatório e seu entorno, trarão prejuízos futuros, ao ecossistema, caso medidas protetivas não sejam tomadas. As cores laranja e vermelho foram adotadas para designar ambientes com enriquecimento alto e muito alto, respectivamente, o grau máximo de comprometimento, os quais exigiriam significativa demanda de esforços técnicos e econômicos para recuperação do ambiente.

Outras linhas de evidência para avaliar a qualidade das águas e sedimento do manancial Paiva Castro

Testes de toxicidade em sedimento e água

Referente aos testes de toxicidade efetuados em água e sedimento do período seco (maio de 2011) e chuvoso (fevereiro de 2012), Silva (2013) coletou sedimentos superficiais e amostras de águas integradas em perfil em cinco pontos, localizados na área de captação das águas para abastecimento público da represa Paiva Castro. Os testes agudos em água e sedimento foram efetuados com o organismo *Daphnia similis.* Os testes crônicos foram realizados em água com *Ceriodaphnia dubia* e em sedimento com *Chironomus xanthus*. Na presente pesquisa a amostras que sugerem toxicidade foram designadas pela cor vermelha, salientando o risco à biota e a ausência de toxicidade pela cor azul (Tab. 6).

Tab. 6. Cores utilizadas para designar a presença ou ausência de toxicidade nesta pesquisa.

Informação	Toxicidade
Ausência	
Presença	

Avaliação da qualidade das águas superficiais através de Índices de Qualidade

Índices aplicados pela CETESB

Para avaliar a qualidade da água do reservatório Paiva Castro foram compilados dados referentes ao monitoramento de águas superficiais efetuado pela CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, em um ponto localizado sob a ponte Santa Inês, na rodovia que liga Mairiporã a Franco da Rocha, para o período compreendido entre os anos 2008 e 2016. Além das análises de parâmetros físicos, a CETESB adota alguns índices para avaliar a qualidade do corpo hídrico, entre eles o Índice de Qualidade das Águas (IQA), O Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público (IAP), o Índice de Estado Trófico (IET) e o Índice de Qualidade das Águas para Proteção da Vida Aquática (IVA).

O IQA incorpora parâmetros indicadores da falta de saneamento básico, um dos principais problemas a serem enfrentados ao longo do país, tais como pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20ºC), coliforme fecal, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total, turbidez e temperatura da amostra. O IQA varia numa escala de 0 a 100 (Tab. 7).

O IAP é resultado da ponderação entre o IQA e do ISTO (Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas). O ISTO é composto pelo grupo de substâncias que afetam a qualidade organoléptica da água (fenóis, ferro, manganês, alumínio, cobre e zinco) e das substâncias tóxicas (teste de mutagenicidade, potencial de formação de trihalometanos, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio e níquel). Assim, a qualidade da água destinada ao abastecimento público é avaliada pelo IAP seguindo a mesma gradação do IQA (CETESB, 2002) (Tab. 7).

Tab.7. Valores e respectiva informação para índices de qualidade aplicados pela CETESB.

	Categoria					
	Excelente	**Bom**	**Regular**	**Ruim**	**Péssimo**	
IQA	79 < IQA ≤100	51 < IQA ≤ 79	36 < IQA ≤ 51	19 < IQA ≤36	IQA ≤ 19	
IAP	79 < IAP ≤100	51 < IAP ≤ 79	36 < IAP ≤ 51	19 < IAP ≤36	IAP ≤ 19	
IVA	IVA ≤ 2,5	2,6 < IVA ≤ 3,3	3,4< IVA≤ 4,5	4,6 < IVA ≤6,7	IVA ≥ 6,8	
	Categoria					
	Excelente	**Bom**	**Regular**	**Ruim**	**Péssimo**	
IET	**Ultraoligotrófico**	**Oligotrófico**	**Mesotrófico**	**Eutrófico**	**Supereutrófico**	**Hipereutrófico**
	IET ≤ 47	47 < IET ≤ 52	52< IET ≤ 59	59<IET≤ 63	63 < IET ≤ 67	IET >67

Já o IET descreve a condição de qualidade de um corpo d'água quanto a quantidade de nutrientes provenientes da utilização de fertilizantes na agricultura e dos descartes de esgotos domésticos e industriais sem o devido tratamento. O IET é calculado como uma média simples a partir dos IET relativos ao fósforo total e à clorofila 'a'. No cálculo do IVA, além das variáveis do IET, incluem-se variáveis essenciais para a vida aquática como o oxigênio dissolvido e pH além de substâncias tóxicas, possuindo classificação que varia entre os estados excelente e péssimo (Tab. 7).

Nesta pesquisa, os estados designados como excelente, bom, regular, ruim e péssimo pelos índices aplicados pela CETESB serão representados pelas cores azul, verde, amarelo, laranja e vermelho, respectivamente. O IET utilizará a mesma escala de cores, sendo os estados supereutrófico e hipereutrófico representados pela cor vermelha, indicativos de maior impacto (Tab. 7).

Índice de Estado Trófico ao longo do reservatório Paiva Castro

Para avaliar a qualidade das águas superficiais do reservatório Paiva Castro também foram compilados dados dos teores de fósforo total e clorofila 'a' referentes a duas amostragens ocorridas em período chuvoso (novembro de 2008) e seco (junho de 2009) (Macedo, 2011). Em cada uma destas duas épocas do ano, Macedo (2011) amostrou 36 pontos ao longo do reservatório (Fig. 2). Este foi o único trabalho publicado que amostrou uma ampla gama de pontos para avaliar a qualidade da água na região.

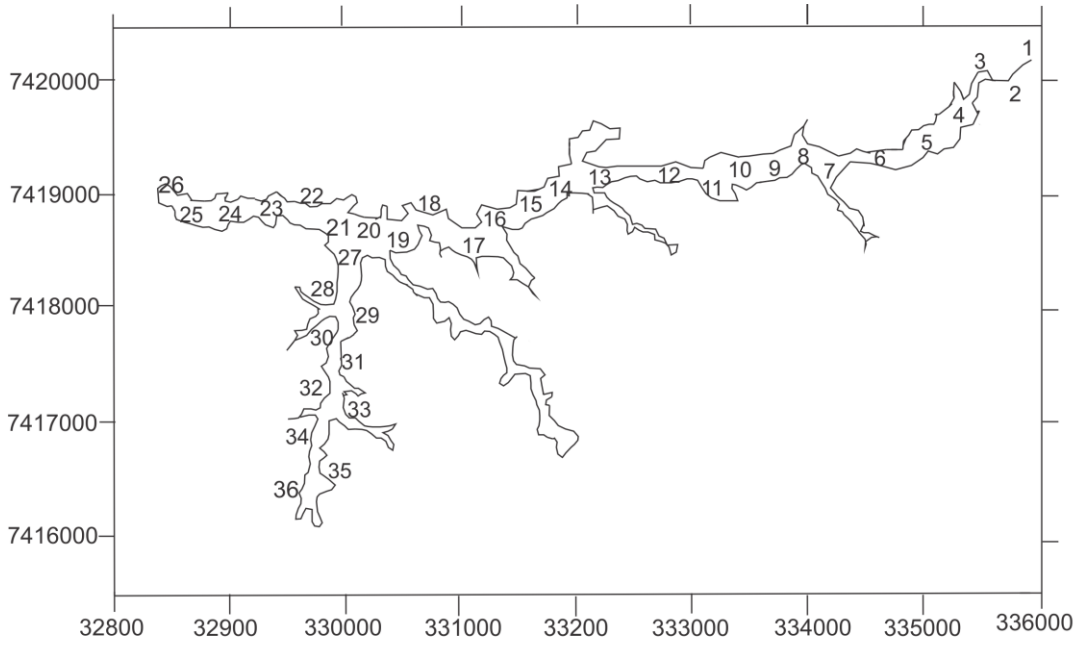


Fig. 2. Localização dos 36 pontos de amostragem de águas superficiais no reservatório Paiva Castro.

As concentrações de fósforo total e de clorofila 'a' levantados por Macedo (2011) foram utilizados para o cálculo do IET Carlson (1977) adaptado para ambientes tropicais por Cunha et al. (2013). O esquema de cores utilizado para cada nível trófico está representado na Tab. 8.

Tab. 8. Índice de Estado Trófico (IET) de Carlson (1977) adaptado para ambientes tropicais por Cunha *et al.* (2013) e esquema de cores utilizado para cada nível trófico.

	Categoria					
	Excelente	**Bom**	**Regular**	**Ruim**	**Péssimo**	
IET	**Ultraoligotrófico**	**Oligotrófico**	**Mesotrófico**	**Eutrófico**	**Supereutrófico**	**Hipereutrófico**
	IET ≤ 51,1	51,1 < IET ≤ 53,1	53,1< IET ≤ 55,7	55,7<IET≤ 58,1	58,1 < IET ≤ 59	IET >59

Análise Fitoplanctônica

Neste trabalho também foi utilizado o fitoplâncton para caracterizar a qualidade do reservatório, empregando os dados levantados por Pantoja-Matta (2016). Esta autora amostrou o fitoplâncton no reservatório Paiva Castro em duas épocas no ano de 2014 e em três diferentes estações de coletas, sendo uma estação logo na saída da cidade, outra na zona da barragem e outra no canal de saída de água para a Elevatória Santa Inês.

De acordo com a Resolução Conama n° 357/2005, as classes de 1 a 3 devem apresentar um limite superior máximo em termos de densidade e biovolume de cianobactérias (Tab. 9). Já segundo a Portaria n° 2.914/2011 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011), que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, o monitoramento de cianobactérias no manancial de abastecimento deve obedecer frequência mensal quando o número de cianobactérias não exceder 10.000 células/ml, e semanal, quando o número de cianobactérias exceder este valor. Complementada pelo Capítulo VI (§ 4º): quando a densidade de cianobactérias exceder 20.000 células/ml, deve-se realizar análise de cianotoxinas na água do manancial, no ponto de captação, com frequência semanal. Relativo à aplicação de algicidas no Cap. VI temos (§ 6º): em função dos riscos à saúde associados às cianotoxinas, é vedado o uso de algicidas para o controle do crescimento de microalgas e cianobactérias no manancial de abastecimento ou qualquer intervenção que provoque a lise das células; (§ 7º): as autoridades ambientais e de recursos hídricos definirão a regulamentação das excepcionalidades sobre o uso de algicidas nos cursos d'água superficiais.

Apesar do definido no § 6º, no presente há a Resolução CONAMA n° 467 (Brasil, 2015), que dispõe sobre critérios para a autorização de uso de produtos ou de agentes de processos físicos, químicos ou biológicos para o controle de organismos ou contaminantes em corpos hídricos superficiais e dá outras providências, o que abre a possibilidade da aplicação de algicidas, como há anos é prática corrente para muitos reservatórios paulistas (Pompêo, 2017). Este autor também apresenta críticas ao emprego de algicidas, particularmente decorrente do emprego do sulfato de cobre pentahidratado, baseando-se nos estudos desenvolvidos por Leal et al. (2018).

Assim, com base na análise conjunta da densidade e do biovolume de cianobactérias (Resolução Conama n° 357) e da Portaria n. 2.914/2011, na Tab.9 são apresentados os critérios de qualidade empregados neste trabalho. Para a qualidade excelente (azul), espera-se que a densidade de cianobactérias seja baixa, menor do que 10.000 células/ml, o que demandará frequência mensal na análise de cianotoxinas. Já para o critério bom (verde)

o número de células deve estar abaixo de 20.000 células/ml, mas acima de 10.000 células/ml, o que obrigará análise de cianotoxina com frequência semanal. Já o sinal de alerta (cor amarela) será dado quando a densidade ou biovolume forem maiores, compreendidos entre 20.000 a 50.000 células/ml ou de 2 a 5 mm^3/L, respectivamente. Já para densidades mais elevadas, acima de 50.000 células/ml, conferirá piores qualidades da água, de ruim a péssimo, respectivamente as cores laranja e vermelho.

Tab. 9. Critérios de qualidade para os limites superiores de Densidade (D) e Biovolume (B) de cianobactérias para as classes 1 a 4, segundo a Resolução Conama n° 357/2005 e pela Portaria n° 2.914/2011, com base na frequência (F) de análise de cianobactérias e cianotoxinas.

Resolução Conama n°357/05			Portaria n° 2.914				Qualidade
	D	B	Cianotoxina		Cianobactérias		
Classe	célula/ml	mm^3/L	célula/ml	F	célula/ml	mm^3/L	
					≤10.000	Mensal	Excelente
1	≤20.000	≤2		a.n.n.	>10.000 ≤20.000	Semanal	Bom
2	>20.000 ≤50.000	>2 ≤5	≥20.000	semanal	≥20.000	Semanal	Regular
3	>50.000 ≤100.000	>5 ≤10	≥20.000	semanal	≥20.000	Semanal	Ruim
4	>100.000	>10	≥20.000	semanal	≥20.000	Semanal	Péssimo

a.n.n. – análise não necessária

Nos dois últimos critérios, soma-se que as análises de cianobactérias e de cianotoxinas devem seguir periodicidade semanal, pois esse elevado número de células de cianobactérias, e eventualmente de cianotoxinas, poderá trazer comprometimento aos usos dessa água para algumas atividades humanas. Deste modo, no caso de densidades e biovolumes definindo qualidades ruim ou péssima, na Resolução Conama n° 357/2005 e na Portaria n° 2914/2011 não há definição do impedimento de captação da água bruta para o abastecimento público. No entanto, caso essas condições ocorram, mas as concentrações de todas as variantes de microcistinas na água bruta seja menor do que 1,0 µg/L, valor este máximo permitido para a água própria para o consumo humano, segundo o § 5^o da Portaria fica dispensada a análise de cianotoxinas na saída do tratamento de que trata o Anexo XII dessa mesma Portaria.

Avaliação geral da qualidade das águas e do sedimento

A partir da série de linhas de evidência descritas apresentadas acima, foi inferida a qualidade final do reservatório Paiva Castro. Aplicou-se

esquema de cores para designar condições de impacto antrópico: azul, impactos ausentes ou mínimos; verde, impactos mínimos a moderados; amarelo impactos significativos e laranja e vermelho foram adotadas para designar ambientes com impactos mais intensos o grau máximo de comprometimento, os quais exigiriam significativa demanda de esforços técnicos e econômicos para recuperação.

Elaborou-se uma tabela final onde foram utilizados os pontos obtidos na coleta efetuada para analisar a biodisponibilidade de metais, que abrangeram toda a extensão da represa (Fig. 1). Para os pontos de amostragem de outras pesquisas, foram considerados aqueles que se localizaram mais próximos aos pontos de coleta amostrados na análise de biodisponibilidade de metais. Para os índices aplicados pela CETESB, utilizamos os resultados do ano de 2010, mesmo ano em que ocorreram as amostragens de sedimento. Com base em todas as linhas de evidência a qualidade final do reservatório foi utilizada a abordagem do '*one out all out*', ou seja, o estado de qualidade do corpo hídrico será determinado pelo componente que apresentar a 'pior' condição.

Considerou-se como variável de maior peso a toxicidade. Assim, caso seja encontrada toxicidade o estado final será designado como regular ou ruim dependo do número de resultados tóxicos. Supondo que os resultados tóxicos superem os não tóxicos e mesmo que sejam encontrados valores adequados para os demais itens avaliados a qualidade final da área será considerada ruim. Caso os resultados não tóxicos superem os resultados tóxicos o estado final será considerado regular sendo recomendado maior número de análises para definir com maior precisão as condições tóxicas da área.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação do estado químico baseando-se em normas da DQA

A análise de metais em três testemunhos amostrados ao longo do reservatório Paiva Castro indicaram o excelente estado químico, de acordo com normas baseadas na DQA, para a maioria dos elementos analisados (Tab. 10). Isto decorre porque os valores dos elementos analisados (Cd, Cr,

Cu, Ni, Pb e Zn) não ultrapassaram os valores de referência regionais. A exceção ocorreu para o cobre que apresentou valores acima daquele estabelecido como referência para a bacia do Alto Tietê (Nascimento & Mozeto, 2008), de 15 mg/kg, e para o próprio reservatório Paiva Castro, de 24 mg/kg, conforme estabelecido por Cardoso-Silva et al. (2016a). Os maiores teores para o cobre foram registrados na área da barragem (PD) e na parte alta do reservatório (PR) (Tab. 10). O aumento dos teores desse elemento está associado principalmente à aplicação de sulfato de cobre pentahidratado para controle da floração de algas (Cardoso-Silva et al., 2016a; Cardoso-Silva et al., 2016b; Beghelli et al. 2016; Cardoso-Silva et al., 2017). Os autores recomendam que políticas públicas sejam tomadas no intuito de diminuir as cargas de nutrientes nos corpos hídricos como o controle efetivo da ocupação da bacia na área de mananciais e investimentos na coleta e tratamento de esgoto, medidas que, se tomadas, diminuirão as florações de algas e consequentemente o uso de algicidas.

Tab. 10. Concentrações de metais (mg/kg) no sedimento superficial do reservatório Paiva Castro. Escala de cores representando comparações com valores de referência

	Valor de Referência					
Estações	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
PD	*	25,58	97,04	17,92	23,81	99,45
PC	*	18,43	27,61	39,31	17,57	34,6
PR	*	23,24	43,11	34,51	21,17	63,56

Excelente	Bom	Incerto

Com o resultado apresentado, com valores de cobre acima dos valores de referência regionais é importante que seja analisada a biodisponibilidade desses metais. Isto porque valores elevados de um contaminate não indicam necessariamente que ele esteja sendo biodisponibilizado (Luoma & Rainbow, 2008). Utilizando valores guia de qualidade de sedimento empíricos (VGQS) e a relação molar estabelecida pela US EPA (∑[MES]-[SVA]/*f*COT), constatou-se que a toxidade dos sedimentos para os contaminantes analisados é improvável indicando portanto, que os sedimentos superficiais do reservatório Paiva Castro podem

ser categorizados por apresentarem bom estado químico para os metais de interesse ambiental levantados neste trabalho (Tab 11; Tab 12).

Em relação aos metais Cd, Pb e Ni, que estão incluídos na lista de substâncias prioritárias estabelecida pela DQA, apenas o teores de Cd, apresentaram valores nas camadas superficiais que excederam os valores de referência regionais estabelecido por Nascimento & Mozeto (2008), em três pontos de amostragem localizados na parte alta do reservatório, porém estes valores foram inferiores aos limites estabelecidos para o ISQG e a análise de MES/SVA, conforme descrito anteriormente, não indicando biodisponibilidade desses metais ao longo do reservatório Paiva Castro.

Tab. 11. Valores guia de qualidade de sedimento baseados no equilíbrio de partição MES e SVA, valores guia de qualidade de sedimento empíricos: ISQG e PEL e classificação em escala de cores de acordo com sua qualidade. Valores expressos em mmol/kg (∑[MES]-[SVA]/*f*COT) e em mg/kg (ISQG e PEL) de sedimento seco. Valores acima dos valores de referência regional representados em negrito.

Pontos	∑[MES]-[SVA]/*f*COT	ISQG e PEL (mg/kg)				
		Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1	7,76	**0,43**	*	*	20,48	25,64
2	5,2	**0,30**	3,68	2,59	13,74	15,67
3	9,21	*	4,67	2,40	23,22	13,82
4	8,94	*	20,96	*	12,39	12,94
5	1,78	*	6,42	0,47	3,84	9,87
6	1,57	**0,36**	3,47	*	13,50	11,85
7	4,49	*	3,88	1,41	9,51	7,53
8	20,57	0,14	15,50	2,27	13,81	29,95
9	1,59	*	3,66	4,55	3,41	8,85
Média	6,79	0,31	7,78	2,28	12,65	15,12

*Valores abaixo do Limite de Detecção

Categoria	Excelente	Bom	Regular	Ruim	Péssimo
Toxicidade	Improvável	Improvável	Incerta	Provável	Provável

Tab. 12. Qualidade química dos sedimentos superficiais, com base nos teores de metais, no reservatório Paiva Castro.

Pontos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Qualidade para Metais									

As concentrações de Cd, Cu e Ni estiveram abaixo do limite de detecção em alguns pontos (Tab. 11). De acordo com diretrizes da DQA, quando um valor para um elemento químico apresentar concentrações abaixo do limite de detecção este valor poderá ser então adotado como valor de referência, indicando que o ambiente apresenta o estado 'excelente' para a substância analisada.

Relativo ao fator de enriquecimento, para o reservatório Paiva Castro este foi categorizado por apresentar depleção à enriquecimento mínimo para todos os metais, com exceção do cobre, que apresentou enriquecimento moderado na área da barragem (Tab. 13). Essa maior concentração na zona da barragem pode ser explicada principalmente pelo emprego de sulfato de cobre pentahidratado como algicida, como discutido (Beghelli et al, 2016; Cardoso-Silva et al., 2016a; Cardoso-Silva et al., 2016b). Com exceção do cobre na área da barragem o fator de enriquecimento sugere que o sedimento apresenta condições excelentes para os demais metais e pontos.

Tab. 13. Fator de enriquecimento para sedimentos em três áreas amostradas ao longo da represa Paiva Castro. Valores em negrito indicam enriquecimento moderado.

	Fator de Enriquecimento					
Pontos	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
PD	*	0,75	**2,39**	0,45	0,62	0,99
PC	*	0,91	1,15	1,68	0,82	0,59
PR	*	1	1,57	1,29	0,86	0,94

Excelente	**Bom**	**Regular**	**Ruim**	**Péssimo**

Outras linhas de evidência para avaliar a qualidade das águas e sedimento do manancial Paiva Castro

Toxicidade em água e sedimentos

Os resultados dos testes de toxicidade agudo e crônico, realizados por Silva (2013), não sugerem toxicidade da água para *Daphnia similis,* entretanto, para *Ceriodaphnia dubia,* dois pontos apresentaram toxicidade crônica no período seco (Tab. 14). Para o sedimento (Tab. 15), os autores

observaram efeito tóxico agudo apenas em um dos pontos amostrados na estação chuvosa.

A toxicidade registrada também pode ser explicada pela presença de outros contaminantes que não os metais analisados. Nas determinações das concentrações de metais efetuadas nos sedimentos utilizados nos testes de toxicidade não foram registrados valores acima do ISQG para os metais Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (Silva, 2013).

Tab. 14. Teste de toxicidade (agudo - *Daphnia similis* e crônico - *Ceriodaphnia dubia*) em amostras de água da área de captação para abastecimento público do reservatório Paiva Castro (modificado de Silva, 2013).

Ponto	Agudo		Crônico			
	Mortalidade		Natalidade		Mortalidade	
	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa
P1	NT	NT	T	NT	NT	NT
P2	NT	NT	NT	NT	NT	NT
P3	NT	NT	NT	NT	NT	NT
P4	NT	NT	T	NT	NT	NT
P5	NT	NT	NT	NT	NT	NT

Não Tóxico	Tóxico

Tab. 15. Teste de toxicidade (agudo - *Daphnia similis* e crônico - *Chironomus xanthus*) em amostras de sedimento da área de captação para abastecimento público do reservatório Paiva Castro (modificado de Silva, 2013).

Ponto	Mortalidade			
	Agudo		Crônico	
	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa
P1	NT	NT	NT	NT
P2	NT	NT	NT	NT
P3	NT	NT	NT	NT
P4	NT	NT	NT	NT
P5	NT	NT	NT	NT

Não Tóxico	Tóxico

Recomenda-se a análise de outros elementos químicos que não os aqui citados sejam investigados para que se possa identificar a causa da toxicidade na área de captação. Deve ser salientado que há relativamente

poucos estudos científicos publicados para o reservatório Paiva Castro (Cardoso-Silva et al, 2016a; Cardoso-Silva et al, 2016b; Beghelli et al., 2016; Cardoso-Silva et al., 2017; Pompêo et al., 2017; Cardoso-Silva et al., 2018) principalmente no que se refere à análise toxicológica (Silva, 2013). Apenas a partir da crise hídrica de 2014 os sedimentos da represa Paiva Castro passaram a ser monitorados e investigados no que se refere à teores de contaminantes e análise ecotoxicológica, porém, apenas em um ponto localizado na área da barragem. De 2014 a 2017 observou-se toxicidade à biota em águas superficiais e de 2014 a 2016 os sedimentos apresentaram efeitos tóxicos em bioensaios (CETESB, 2014; 2015; 2016; 2017).

Avaliação da qualidade das águas superficiais com bases em Índices de qualidade

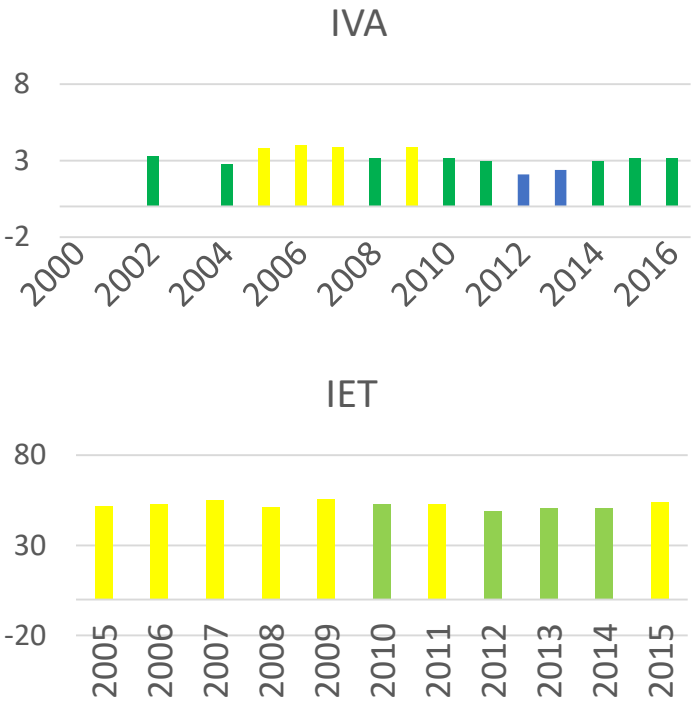
Índices aplicados pela CETESB

Os resultados médios anuais para IQA, IAP, IVA e IET referentes ao período de 2008 a 2016, compilados dos relatórios da CETESB sobre a qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, podem ser observados na Figs. 3 e 4. O IQA e o IAP apresentaram-se nas categorias excelente e bom, este último com valores muito próximos do limite mínimo para a condição excelente. Em relação ao IVA, o reservatório apresentou predomínio da condição boa na maior parte do período analisado, com exceção para os anos de 2005 a 2007 e 2009 onde foram registradas a condição regular (Fig. 4). É preciso atenção, com medidas de fiscalização e estabelecimento de políticas públicas para que as boas condições para o IVA se mantenham.

Fig. 3. Índices IQA e IAP entre os anos de 2008 e 2016. Dados extraídos dos relatórios anuais da CETESB. Ao lado direito o respectivo estado de qualidade com base em cores.

O Índice de Estado Trófico (IET) (Fig. 5) oscilou entre a oligotrofia e mesotrofia. Para o IET, os resultados indicam que apesar dos registros de aumento nas concentrações de nutrientes, entre eles o fósforo e o nitrogênio (Giatti, 2000), a trofia do ambiente não atingiu o estado eutrófico, ao menos na área da barragem.

Embora haja sinais de impacto, evidenciado pelo IET e IVA (2005 a 2009), os impactos na região não são tão significativos como aqueles observados em outros mananciais da região metropolitana de São Paulo como Billings e Guarapiranga. No complexo Billings, por exemplo, mesmo após a tomada de medidas para reduzir os aportes de nutriente ao manancial, como a redução da reversão das águas do rio Pinheiros, o contínuo lançamento de efluentes sem tratamento e as cargas internas caracteriza o ambiente como eutrófico (Cunha et al., 2011) com frequentes florações de algas (Cunha et al., 2011; Cardoso-Silva et al., 2014).



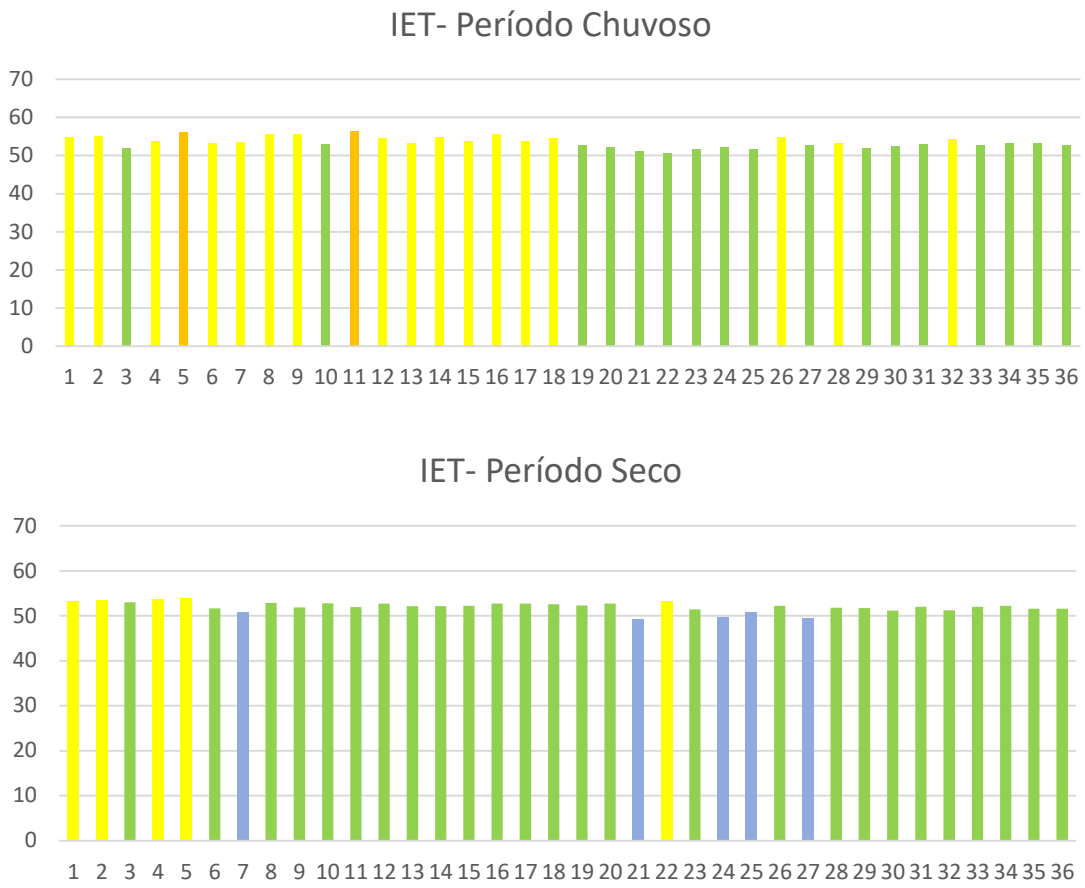
Excelente	IVA ≤ 2,5
Bom	2,6 < IVA ≤ 3,3
Regular	3,4< IVA≤ 4,5
Ruim	4,6 < IVA ≤6,7
Péssimo	IVA ≥ 6,8

Ultraoligotrófico	IET ≤ 47	Excelente
Oligotrófico	47 < IET ≤ 52	Bom
Mesotrófico	52< IET ≤ 59	Regular
Eutrófico	59<IET≤ 63	Ruim
Supereutrófico Hipereutrófico	63 < IET ≤ 67 IET >67	Péssimo

Fig. 4. Índices IVA e IET entre os anos de 2008 e 2016. Dados extraídos dos relatórios anuais da CETESB. Ao lado direito a respectiva classificação de qualidade.

Índice de Estado Trófico ao longo do reservatório Paiva Castro

O IET de Cunha et al. (2013) ao longo do reservatório mostrou que no período chuvoso o reservatório apresentou predomínio da condição oligotrófica nas áreas mais próximas à barragem e na área de captação de água para abastecimento público enquanto as demais áreas apresentaram mesotrofia com dois pontos considerados eutróficos. No período seco, por outro lado, o número de pontos em mesotrofia diminuiu e o reservatório apresentou de maneira geral predomínio da condição oligotrófica (Fig. 5). Os maiores níveis de nutrientes encontrados durante a estação chuvosa eram esperados, uma vez que neste período há um aumento do suprimento de nutrientes da bacia de drenagem ao reservatório (Akinyemi and Nwankwo 2007; Smith et al. 2014).



Excelente	Bom	Regular	Ruim	Péssimo	
Ultraoligotrófico	Oligotrófico	Mesotrófico	Eutrófico	Supereutrófico	Hipereutrófico
IET ≤ 51,1	51,1 < IET ≤ 53,1	53,1< IET ≤ 55,7	55,7<IET≤ 58,1	58,1 < IET ≤ 59	IET >59

Fig. 5. Índice de Estado Trófico (IET) calculado com base em Cunha et al. (2013) para 36 pontos distribuídos ao longo do reservatório Paiva Castro.

Apesar dos sinais de impacto antrópico evidenciado pelas condições mesotróficas nas proximidades da região de Mairiporã**,** a água superficial do reservatório apresentou predomínio de uma boa qualidade, principalmente nas regiões de captação e próximo à área da barragem.

Análise Fitoplanctônica

Na Tab. 16, são apresentados as densidades e os biovolumes de cianobactérias e do fitoplâncton total nas estações de coletas amostradas por Pantoja-Matta (2016). É possível observar que tanto a densidade como os biovolumes apresentam baixos valores e, com base nos critérios definidos neste trabalho, para todas as estações e períodos de coletas conferirá a

qualidade excelente, definida pela cor azul. Nessa tabela também é possível observar que, apesar de elevada dominância em termos de densidade (%), as cianobactérias representam baixo biovolume, quando comparado ao fitoplâncton total.

Tab. 16. Qualidade do reservatório Paiva Castro com base na densidade e no biovolume de cianobactérias, segundo dados de Pantoja-Matta (2016).

		Densidade				Biovolume			
Estação	Data	Cyanobacteria célula/ml	Total geral célula/ml	%	Grupos Dominantes	Cyanobacteria mm^3/L	Total geral mm^3/L	%	Grupos Dominantes
Rio	Mai.14	245,1	616,58	39,8	Chlorophyta	0,01	0,104	9,7	Bacillariophyceae
	Nov.14	184	616,5	29,8	Cyanobacteria	0,01	0,107	8,9	Dinophyceae
Canal	Mai.14	243,2	614,4	39,6	Cyanobacteria	0,006	0,136	4,6	Cryptophyceae
	Nov.14	414,1	666,7	62,1	Cyanobacteria	0,1	0,569	17,7	Dinophyceae
Barragem	Mai.14	316,2	887	35,6	Chlorophyta	0,008	0,184	4,4	Cryptophyceae
	Nov.14	865,1	1635,2	52,9	Cyanobacteria	0,083	1,34	6,2	Dinophyceae

Excelente	Bom	Regular	Ruim	Péssimo

Avaliação geral da qualidade das águas e sedimento

Partindo da série de linhas de evidências químicas e ecotoxicológicas citadas anteriormente, com base no peso das evidências, ponderou-se a qualidade geral das águas e sedimentos do reservatório Paiva Castro. De maneira geral, observou-se um gradiente de qualidade no sentido montante jusante no reservatório Paiva Castro, partindo de uma condição regular na área fluvial para uma condição boa na área da barragem. Em relação ao compartimento água constatou-se que a maior parte do reservatório tem qualidade da água classificada como boa e excelente (Tab. 17). Porém, há sinais de impacto com o registro de condições mesotróficas, principalmente na parte alta do reservatório, mais próximo à cidade de Mairiporã e até o ponto 4, durante o período chuvoso (Tab. 17), conferindo assim, conforme o critério 'one out all out' a qualidade regular para estes pontos (Tab 17, Fig. 6).

Tab. 17. Síntese da qualidade das águas e dos sedimentos Castro em nove áreas do reservatório Paiva Castro.

Parâmetro	Matriz analisada		Pontos amostrados								
	Água	Sedimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9
EQ (metais)		X									
FE											
Cd		X	*		*	*	*		*		*
Cr		X	*		*	*	*		*		*
Cu		X	*		*	*	*		*		*
Ni		X	*		*	*	*		*		*
Pb		X	*		*	*	*		*		*
Zn		X	*		*	*	*		*		*
Toxicidade								1 2 3 4 5			
AM (Seca)	X		*	*	*	*	*		*	*	*
AM (Chuva)	X		*	*	*	*	*		*	*	*
CN (Seca)	X		*	*	*	*	*		*	*	*
CN (Chuva)	X		*	*	*	*	*		*	*	*
CM (Seca)	X		*	*	*	*	*		*	*	*
CM (Chuva)	X		*	*	*	*	*		*	*	*
AM (Seca)		X	*	*	*	*	*		*	*	*
AM (Chuva)		X	*	*	*	*	*		*	*	*
CM (Seca)		X	*	*	*	*	*		*	*	*
CM (Chuva)		X	*	*	*	*	*		*	*	*
Índices											
IQA	X		*	*	*	*	*	*	*		*
IAP	X		*	*	*	*	*	*	*		*
IVA	X		*	*	*	*	*	*	*		*
IET (Lamparelli, 2004)	X		*	*	*	*	*	*	*		*
IET (Cunha *et al.*, 2013)											
IET (Chuva)	X										
IET (Seca)	X										
Fitoplâncton	X		*		*	*	*		*		*
QUALIDADE FINAL											

EQ: estado químico baseado em normativas da DQA; FE: Fator de Enriquecimento; A:Agudo; M:Mortalidade; C: Crônico; N: Natalidade; IQA: Índice de Qualidade das Águas; IAP: Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público; IET: Índice de Estado Trófico; IVA: Índice de Qualidade das Águas para Proteção da Vida Aquática.

Excelente | Bom | Regular | Ruim | Péssimo

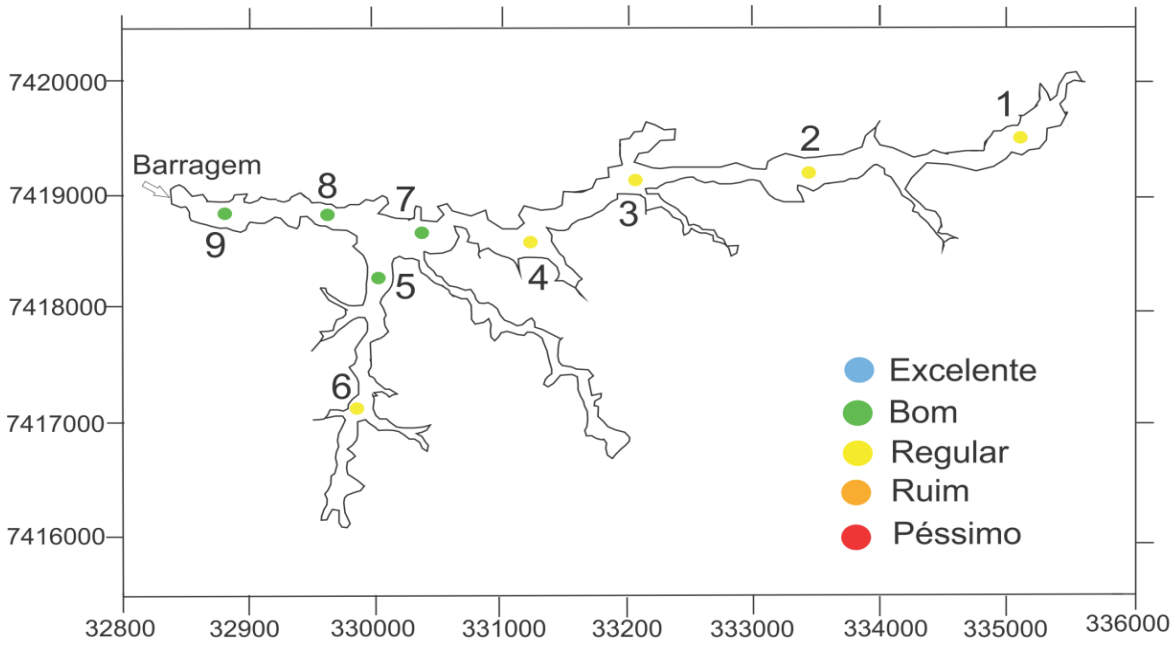


Fig. 6. Síntese da qualidade das águas e dos sedimentos em nove áreas do reservatório Paiva Castro.

Vale salientar que apesar dos sinais do processo de eutrofização observados, os teores de nutrientes tendem a ser menores no reservatório Paiva Castro em relação aos demais reservatórios do sistema (Pompêo et al., 2017; Cardoso-Silva et al., 2017). O fato de um reservatório ser o último de um sistema em cascata implica, de maneira geral, em um menor acúmulo de nutrientes e induz a uma melhor qualidade da água em relação aos demais reservatórios do sistema (Petesse & Petrere, 2012; Petesse et al., 2014; Pompêo *et al.*, 2017; Cardoso-Silva et al., 2017). A mesotrofia observada que tendeu a se estender ao longo do reservatório durante o período chuvoso confere um cenário preocupante já que a qualidade dos reservatórios a montante, no que se refere aos teores de nutrientes, pode estar mais comprometida do que a registrada no reservatório Paiva Castro. Desta forma, é importante que as ações de recuperação no intuito de diminuir os aportes de nutrientes ao reservatório Paiva Castro sejam executadas não apenas na bacia hidrográfica do Juquery, mas, ao longo de todas as bacias formadoras do Sistema Cantareira.

Consequência também do aumento da trofia na região foram os teores de cobre acima dos valores de referência, ocasionado pelas aplicações históricas de algicidas para controle da floração de algas. Apesar dos

elevados teores de cobre as análises não sugeriram a biodisponibilidade destes e, portanto, os efeitos adversos à biota são improváveis. Os valores acima da referência para cobre foram os responsáveis pela classificação boa ao invés de excelente na área da barragem (pontos 7 e 9) e em parte do braço onde ocorre a captação de água (ponto 5). No Ponto 8, além os teores de cobre, os índices IQA, IAP, IVA e IET determinaram a categoria boa na região.

A área de captação para abastecimento público (ponto 6), assim como os pontos da área a montante, foi classificada como regular. A presença de toxicidade na região foi a responsável por este resultado, a despeito da classificação 'boa' registrada para os sedimentos no que se refere à contaminação e biodisponibilidade de metais, 'excelente' para a comunidade fitoplanctônica e 'boa' para o IET. Embora a toxicidade crônica tenha sido registrada em apenas uma de um total de 10 amostras, assim como adotado pela DQA optamos pelo critério do '*one out all out*'. Esta medida, pode induzir a erros do tipo I, ou seja, pode classificar um corpo hídrico numa condição pior do que aquela em que ele realmente se encontra (Hering, 2010), entretanto, é uma medida de acordo com o princípio da precaução, e que leva a uma maior proteção das comunidades biológicas.

Em relação à análise de elementos biológicos, apesar da mesotrofia observada, a análise das densidades e os biovolumes de cianobactérias e do fitoplâncton total, indicou a condição excelente para a comunidade fitoplanctônica. Isto pode estar associado ao baixo tempo de retenção, estimado em 10,7 dias (ANA, 2013), o qual pode influenciar o estabelecimento das comunidades planctônicas (Pantoja-Matta, 2016). Quando o tempo de residência é longo, a taxa de crescimento das algas aumenta em decorrência da elevada carga de nutrientes acumulados, por outro lado, tempos de retenção mais curtos estão associados a processos de turbulência que impedem a colonização e proliferação de algas como as cianobactérias (Tundisi et al., 1988). Estes dados nos levam a inferir que ao menos para o fitoplâncton, devido às condições de operação as pressões ainda não foram suficientemente extensas para promover impactos significativos sobre esta comunidade.

Condições de referência

Uma vez que muitas das linhas de evidência estiveram entre a categoria excelente e boa, estas, poderiam ser o ponto de partida para o estabelecimento do bom potencial ecológico e do bom estado químico do reservatório Paiva Castro. Tais valores seguem alguns dos pressupostos estabelecidos para o bom potencial de reservatórios em Portugal e poderiam ser também aqui implementados. Os pressupostos incluem (Ferreira et al, 2009): 1) a manutenção das condições de não agressividade química e bioquímica do ecossistema e 2) a manutenção da biodiversidade original do sistema fluvial em que se inserem, compatíveis com as condições ambientais que oferecem, o que foi observado pela excelente condição encontrada para a comunidade fitoplanctônica.

Os valores designados para as categorias excelente e boa poderiam ser utilizados como a condição de referência para o reservatório Paiva Castro. Lembrando que assim como na DQA estamos utilizando o termo de condição de referência como o estado em que o distúrbio seja ausente ou mínimo (EC, 200). As condições de referência são essenciais para se estabelecer os impactos em uma dada área (Stoddard et al., 2006) e vêm sendo aplicadas tanto na União Europeia como em outros países tidos como referência na gestão hídrica como: Estados Unidos, Austrália e Nova Zelândia (Pizella & Souza, 2007) e seria um excelente conceito a ser aplicado para estabelecermos os reais impactos em uma dada área e estipularmos metas para sua recuperação.

Para metais (extração pseudo-total) os valores de referência foram previamente estabelecidos por Cardoso-Silva et al. (2016a) (Tab. 18). Para metais biodisponíveis em condições boas e excelentes a toxicidade será improvável e seguindo as técnicas apresentadas neste trabalho, sugere-se que as condições de referência estejam próximas aos valores apresentados na Tab. 18. Em condições de impacto antrópico mínimo ou ausente, o fator de enriquecimento deverá ser inferior a 2, indicando a fonte geogênica dos metais.

Para o IET, as condições de referência devem oscilar entre a ultraoligotrofia, principalmente nas áreas mais próximas à barragem, e a oligotrofia, para ambos os IET utilizados nesta pesquisa, o IET aplicado pela

CETESB baseado em Lamparelli (2004) e o IET de Cunha et al. (2013). Para a área da barragem tanto o IQA quanto o IAP e IVA devem apresentar média anual designada para valores em estado excelente. Tal condição, embora não tenha sido encontrada em todos os anos amostrados pela CETESB, em alguns momentos ela foi registrada como observados nas Fig. 4 e 5.

A densidade de cianobactérias deverá ser baixa com valores não ultrapassando o limite de 10000 cel/ml. Pantoja- Matta (2016), em amostragem efetuada em 2014 encontrou valores médios de 268,17 no período seco e 487,73, no período chuvoso. Entretanto para que valores de referência sejam estabelecidos para a comunidade fitoplanctônica seria interessante que mais amostragens fossem efetuadas. A amostragem de Pantoja-Matta (2016) ocorreu num momento atípico, de uma intensa crise hídrica a qual pode ter exercido influência sobre a composição da comunidade fitoplanctônica. Assim adotamos apenas os valores já estabelecidos pela Portaria n° 2.914/2011.

Tab. 18. Proposição de valores de referência para o reservatório Paiva Castro.

Parâmetros	Referência	Matriz		Unidade	Valores de referência	
		Água	Sedimento			
Cd			X	mg/kg	≤ 0,2	
Cr	Extração		X	mg/kg	≤ 27	
Cu	pseudo total		X	mg/kg	≤ 24	
Ni	(USEPA 1996)		X	mg/kg	≤ 33	
Pb			X	mg/kg	≤ 27	
Zn			X	mg/kg	≤ 70	
Cd			X	mg/kg	≤ 0,2	
Cr	Extração		X	mg/kg	*	
Cu	biodisponíveis		X	mg/kg	7,8	
Ni	(Allen et al,		X	mg/kg	2,3	
Pb	1991)		X	mg/kg	12,7	
Zn			X	mg/kg	15,2	
FE			X		≤ 2	
Toxicidade		X	X	-	Ausente	
IQA		X		-	79 < IQA ≤100	
IVA	CETESB (2017)	X		-	IVA ≤ 2,5	
IAP		X		-	79 < IAP ≤100	
IET	CETESB (2017)- Lamparelli *et al.* (2004)	X		-	IET ≤ 47 (ultraoligotrófico)	47< IET ≤ 52 (oligotrófico)
IET	Cunha *et al.* (2013)	X		-	IET ≤ 51,1 (ultraoligotrófico)	51,1 < IET ≤ 53,1 (oligotrófico)
Cianobactérias		X		Célula/ml	≤10.000 (*)	

* Frequência de amostragem mensal

FE: Fator de Enriquecimento; IQA: Índice de Qualidade das Águas; IAP: Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público; IET: Índice de Estado Trófico; IVA: Índice de Qualidade das Águas para Proteção da Vida Aquática.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Baseado na compilação de dados e dos critérios definidos neste trabalho, apesar da sugerida boa qualidade das águas e dos sedimentos do reservatório Paiva Castro, concluída a partir do peso de uma série de linhas de vidências, há sinais do aumento de impactos antrópicos na região. Os impactos observados estão associados principalmente a pressões relacionadas ao aumento dos teores de nutrientes, como o processo de eutrofização observado principalmente nas zonas fluviais e de transição do reservatório, e a contaminação por Cu devido a aplicação de algicidas a base de sulfato de cobre para controle das florações de algas.

Para que a situação não se agrave é preciso que as políticas públicas a serem tomadas abranjam todas as bacias hidrográficas formadoras do Sistema focando principalmente o uso e disciplinamento do solo, impedindo assim que a urbanização na região atinja as mesmas proporções de mananciais como Billings e Guarapiranga. Neste sentido, a fiscalização por parte do poder público precisa ser ampliada. Além disso, é primordial que investimentos em coleta e tratamento de esgoto sejam estendidos.

A implementação de alguns dos preceitos da DQA à gestão é uma medida que visa colaborar com a sustentabilidade dos ecossistemas aquáticos. Adequar algumas das diretrizes da DQA relacionadas aos aspectos ecológicos à realidade brasileira é uma medida potencialmente eficaz, embora não seja uma tarefa simples. Neste processo é essencial que a qualidade química dos corpos hídricos seja revista, pois os compostos químicos dão suporte aos elementos biológicos. Na avaliação dos estados químicos é importante a adoção da abordagem da avaliação integrada da qualidade da água e sedimentos. Embora dispendiosa a avaliação integrada é mais eficaz na predição da real condição de um corpo hídrico. Grande parte dos métodos empregados na avaliação integrada na União Europeia adotam inúmeros testes o que poderia ser alegado por muitos como um entrave na adoção destes métodos ao sistema de gestão de recursos hídricos brasileiro, isto porque poderia aumentar os custos e a necessidade de mudanças de velhas práticas.

Entretanto, o Brasil possui capacidade técnica e científica para avançar na área, Mozeto et al. (2006), por exemplo, desenvolveram método

de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos, de menor custo e mais bem adequado à realidade brasileira. No método desenvolvimento por Mozeto et al. (2006) dependendo dos resultados obtidos na análise, nem todas as etapas do processo de avaliação precisam ser executadas. Dificuldades seriam encontradas na definição dos limites entre os estados químicos e na análise de alguns compostos, como certos disruptores endócrinos, incluídos na lista de substâncias prioritárias. Consultas a especialistas seriam necessárias e devido a possíveis limitações econômicas nem todas as substâncias analisadas no âmbito da DQA, num primeiro momento, seriam investigadas no Brasil. Diversos são os desafios a serem superados na adequação da DQA ao Brasil. Entretanto esta pode ser uma maneira eficiente de se avançar na gestão dos recursos hídricos e na recuperação e preservação de nossas massas de águas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ab' Saber, A. N., 1978. O Reservatório do Juqueri, na área de Mairiporã: estudos básicos para defesa ambiental e ordenação dos espaços envolventes. Geogr. e Planej., 32: 1-28.

Acreeman, M.C. & Ferguson, J.D., 2010. Environmental flows and the European Water Framework Directive**.** Freshwater Biol., 55: 32–48.

Akinyemi, S. A., Nwankwo, D.I., 2007. Effect of seasons on phytoplankton of the Asejire Reservoir (Nigeria). Int. J. Algae, 9(1), 81–89.

Allen H.E., Boothman W., Di Toro, D.M., Mahony J.D., 1991. Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment. EPA 821-R-91-100, USEPA, Office of Water, Office of Science and Technology, Health and Ecological Criteria, Washington.

Alves, R., 2017. Agência realiza audiência pública sobre outorgas para diluição de efluentes domésticos. ANA. Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/imprensa/noticia.aspx?id_noticia=13338>. Acesso em: Nov. de 2018.

Ambühl, H. Bührer, H., 1975. Technik der Entnahme ungestörter Grossproblen von Seesedimenten: ein verbessertes Boohrlot. Scheweiz. Z. Hydrol., 37:175–186.

ANA - Agência Nacional de Águas. Série de dados hidrológicos do Sistema Cantareira (Outorga) de 2004 a 2012., 2013. Disponível em:<http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/saladesituacao/v2/SistemaCantareira.aspx>. Acesso em: Abril de 2016.

ANA - Agência Nacional de Águas. Enquadramento (sem data). Disponível em: http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/planejamento/PlanejamentoRH_enquadramento.asp Acesso em: Out. 2017.

ANA - Agência Nacional de Águas., 2017. Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas: Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. -- Brasília: ANA, 2017. 88 p.

Anônimo - 2012. Water Framework Directive Classification and Environmental Standards in the Water Framework. Environment and Heritage service.Disponível em: <www.ehsni.gov.uk>. Acesso em: Dez. 2012.

Araújo, R.S., Alves, M.G., Melo, M.T.C., Chrispim, Z.M.P., Mendes, M.P., Silva-Júnior, G., 2015. Water resource management: a comparative evaluation of Brazil, Rio de Janeiro, the European Union, and Portugal. Sci Total Environ. 511: 815–828.

Beghelli, F.G.S., Pompêo, M., Rosa, A.H., Moschini-Carlos, V., 2016. The effects of copper in sediments on benthic macroinvertebrate communities in tropical reservoirs. Limnética, 35: 103-116.

Besten, P.J., 2007. Risk assessment approaches in European countries. In: Heise, S. Sustainable Management of Sediment Resources: Sediment Risk Management and Communication Elsevier. p. 153–205.

BRASIL - Lei nº 9.433, de 8 de Janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Brasília (DF). Diário Oficial da República Federativa do Brasil.

BRASIL - Resolução CONAMA n° 357 de 17 de Março de 2005. Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. Brasília (DF): Diário Oficial da República Federativa do Brasil.

BRASIL - Portaria MS n° 2.914 de 12 de Dezembro de 2011. Ministério da Saúde, Série E. Legislação de Saúde, Brasília, DF.

BRASIL - Resolução CONAMA n° 467 de 17 de julho de 2015. Publicada no DOU n° 135, seção 1, p. 70 a 71.

Cardoso-Silva, S., Ferreira, T., Pompêo, M., 2013. Diretiva Quadro da Água: uma revisão crítica e a possibilidade de aplicação ao Brasil, Ambiente & Sociedade, 16(1): 39–58.

Cardoso-Silva, S., Nishimura, P.Y., Padial, P.R., Mariani, C.F., Moschini-Carlos, V., Pompêo, M.L.M., 2014. Compartimentalização e qualidade da água: o caso da Represa Billings. Bioikos, 28:31–43.

Cardoso-Silva, S., Mariani, C.F., Pompêo, M.L.M., 2015. Análise crítica da Resolução CONAMA n° 357 à luz da Diretiva Quadro da Água da Comunidade Europeia: Estudo de caso de um reservatório urbano

eutrofizado (Represa do Guarapiranga - São Paulo, Brasil). In: Pompêo, M. et al. (ed) Ecologia de reservatórios e Interfaces. São Paulo: USP. p. 367–375.

Cardoso-Silva, S., Ferreira, P.A.L., Moschini-Carlos, V., Figueira, R.C. L., Pompeo, M.L.M., 2016a.Temporal and spatial accumulation of heavy metals in the sediments at Paiva Castro Reservoir (São Paulo, Brazil). Environ. Earth Sci., 75: 1–16.

Cardoso-Silva, S., Silva, D.C.V.R., Lage, F., Rosa, A.H., Moschini-Carlos, V., Pompêo, M.L. M., 2016b. Metals in sediments: bioavailability and toxicity in a tropical reservoir used for public water supply. Environ. Monitor. Assess. 188: 310.

Cardoso-Silva, S., Meirelles, Frascareli, D., Lopez-Doval, J., Rosa, A. H., Pompeo, M. L. M., Moschini-Carlos, V., 2017. Metals in superficial sediments of a cascade multisystem reservoir: contamination and potential ecological risk. Environ. Earth Sci., 76:756.

Cardoso-Silva, S., López-Doval, J.C., Moschini-Carlos, V., Pompêo, M., 2018. Metals and limnological variables in an urban reservoir: compartmentalization and identification of potential impacted areas. Environ. Monitor. Assess, 190:19–32.

Carere, M., Dulio, V., Hanke, G. & Polesello. S. 2012., Guidance for sediment and biota monitoring under the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Trend Analyt. Chem., 36, 15–24.

Carlson, R.E., 1977. A trophic state index for lakes, Limnol. Oceanogr. 22(2): 36l–369.

CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment., 1999. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (CCME EPC-98E). 35 p.

CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo. Relatório Técnico. Série de relatórios – 2000 a 2017. São Paulo. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/.

CIS - Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)., 2003. Guidance on Typology, Reference Conditions and Classification Systems for Transitional And Coastal Waters, 119 p.

CIS - Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)., 2005. Guidance Document n°13. Overall Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential. 53 p.

CIS - Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)., 2010. Guidance Document n° 25. Guidance on Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive, 82p.

Coquery, M., Morin, A., Bécue, A., Lepot, B., 2005. Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. Trends Analyt. Chem., 24 (2) :117–127.

Crane, M., 2003. Proposed development of sediment quality guidelines under the European Water Framework Directive: a critique. Toxicol Lett. 42: 195–206.

Cunha, D.G.F., Grull, D., Damato, M., Blum, J.R.C., Lutti, J.E.I., Eiger, S., Mancuso, P.C.S., 2011. Trophic state evolution in a subtropical reservoir over 34 years in response to different management procedures. Water Sci Technol, 64:12.

Cunha, D.G.F., Calijuri, M.C., Lamparelli, M.C., 2013. A trophic state index for tropical/subtropical reservoirs (TSItsr). Ecol. Eng., 60: 126–134.

Devesa-Rey, R., Díaz-Fierros, F., Barral, M.T., 2011. Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River, NW Spain). Environ Monit Assess., 179: 371–388.

EC - European Commission. 2000. Directive 2000D 60D EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. Ofûcial Journal 22 December 2000 L 327D 1. Brussels. 2000.

EC - European Commission., 2012. Report from the Commission to the European Parlament and the Council on the Implementation of the Water Framework Directive (2000/60/EC): River Basin Management Plans. Brussels.15p.

Ferreira, M.T., Cortes, R.V., Morais, M., 2009. Gestão ecológica de albufeiras portuguesas, In: Ferreira, M.T. et al. Qualidade ecológica e gestão integrada de albufeiras, Lisboa: Inag. pg. 1–10.

Ferreira, M.T., Rivaes. P.P.R., Cortes, R.V., 2009. Princípios norteadores do bom potencial ecológico e pré-classificação da qualidade. In: Ferreira, M.T. *et al.* Qualidade ecológica e gestão integrada de albufeiras, Lisboa: Inag. pg. 32–51

Fremion, F., Bordas, F., Mourier, B., Lenain, J.F., Kestens, T., Courtin-Nomade, A., 2016. Influence of dams on sediment continuity: a study case of a natural metallic contamination. Sci. Total Environ. 547, 282–294.

Giatti, L.L., 2000. Reservatório Paiva Castro- Mairiporã- SP- Avaliação da qualidade da água sobre alguns parâmetros físicos, químicos e biológicos (1987-1998). (Dissertação). FSP, USP, São Paulo. 87p.

Goulart, M., Callisto, M., 2003. Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. Revista da FAPAM, 2 (1).

Hering, D., Borja, A., Carstensen, J., Carvalho, L., Elliott, M., Feld, C.K., Heiskanen, A.S., Johnson, R.K., Moe, J., Pont, D., Solheim, A.L. & Van De

Bund, W., 2010. The European Water Framework Directive at the age of 10: A critical review of the achievements with recommendations for the future. Sci. Total Environ**,** 408, 4007–4019.

INAG - Instituto da Água. 2006. Implementação da Directiva Quadro da Água: 2000-2005, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. 16p.

Lamparelli, M.C. 2004. Graus de trofia em corpos d'água de estado de São Paulo: avaliação os métodos de monitoramento. (Tese). IB, USP, São Paulo. 238p.

Leal, P.R., Moschini-Carlos, V., López-Doval, J.C., Cintra, J.P., Yamamoto, J.K., Bitencourt, M.D., Santos, R.F., Abreu, G.C., Pompêo, M. 2018. Impact of copper sulfate application at an urban Brazilian reservoir: A geostatistical and ecotoxicological approach, Sci Total Environ. 618: 621-634.

Luoma, S.N., Rainbow, P.S. 2008. Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management. Cambridge University, Cambridge

Macedo, C.C.L. 2011. Heterogeneidade espacial e temporal das águas superficiais e das macrófitas aquáticas do reservatório Paiva Castro (Mairiporã-SP-Brasil). (Dissertação). UNESP, Sorocaba. 124p.

Machado, L.S., Santos, L.G., López-Doval, J.C., Pompêo, M.L.M., Moschini-Carlos, V. 2016. Fatores ambientais relacionados à ocorrência de cianobactérias potencialmente tóxicas no reservatório de Guarapiranga. Ambiágua, 11: 810–818.

Mariani, C.F., Pompêo, M.L.M. 2008. Potentially bioavailability metals in sediment from a tropical polymictic environment Rio Grande Reservoir, Brazil. J Soils Sediments 8:284–288.

Mozeto, A.A, Umbuzeiro, G.A., Araújo, R.P.A. & Jardim, W.F. 2006. Esquema de Avaliação Integrada e Hierárquica da Qualidade de Sedimentos (AIHQS). In Mozeto, A.A; Umbuzeiro, G.A.; & Jardim, W.F. (eds). Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios iológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos: Cubo. p.195–221.

Nascimento, M.R.L. & Mozeto, A. 2008. Reference values for metals and metalloids concentration in botton sediments of Tietê river basin, soutjeast of Brasil. Soil Sediment Contam., 17 (3):269–278.

Pantoja-Matta, A.L. 2016. Dinâmica do plâncton no reservatório Paiva Castro: Heterogeneidade espacial e temporal (Sistema Cantareira-SP), Dissertação (Mestrado), IB USP, 184 p.

Petesse M.L., Petrere, M. 2012. Tendency towards homogenization in fish assemblages in the cascade reservoir system of the Tietê river basin, Brazil. Ecol. Eng., 48:109–116.

Petesse, M.L., Petrere, M., Agostinho, A.A. 2014. Defining a fish bioassessment tool to monitoring the biological condition of a cascade reservoirs system in tropical area. Ecol. Eng. 69:139–15.

Pizella, D.G., Souza, M.P. 2007. Análise da sustentabilidade ambiental do sistema de classificação das águas doces superficiais brasileiras. Eng. Sanit. Ambient. 12 (2):139–148.

Pompêo, M.; Moschini-Carlos, V. 2012. O abastecimento de água e o esgotamento sanitário: propostas para minimizar os problemas no Brasil. In: Rosa, AH, Fraceto, LF, Moschini Carlos, V. (eds.), Meio ambiente e sustentabilidade. Porto Alegre: Bookman, pp. 41–61.

Pompêo, M. 2017. O controle da flora e fauna aquáticas pela Resolução CONAMA 467: Considerações sobre a normativa brasileira. Ver. Dep. de Geografia, 33: 24–35.

Pompêo, M.L.M.. Moschini-Carlos, V.. Lopez-Doval, J.. Cardoso-Silva, S.. Martins, N.A.. Freire, R.H.. Beghelli, F.G.S.. Lopez, P.. Brandimarte, A.L.. Rosa, A.H. 2017. Nitrogen and phosphorus in cascade multi-system tropical reservoirs: water and sediment. Limnol. Review, 17: 133.

Porto, M.A.F. 2002.Sistemas de gestão da qualidade das águas: uma proposta para o caso brasileiro. (Tese livre docência). USP, São Paulo. 131p.

Rodríguez, J.G.. Tueros, I.. Borja, A.. Belzunce, M.J.. Franco, J.. Solaun, O.. Valencia, V. & Zuazo, A. 2006. Maximum likelihood mixture estimation to determine metal background values in estuarine and coastal sediments within the European Water Framework Directive. Sci. Total Environ., 370:278–293.

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. 2018. Cantareira. Disponível em:< http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=132> Acesso em Julho de 2018.

Silva, D.C.V.R. 2013. "Avaliação temporal da toxicidade da água e sedimento dos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro, na Região Metropolitana de São Paulo". (Dissertação). USP, São Paulo.

Smith, W. S., Espíndola, E. L. G. & Rocha, O. 2014. Environmental gradient in reservoirs of the medium and low Tietê River: limnological differences through the habitat sequence. Acta Limnol. Bras., 26(1), 73–78.

Stoddard, J.L., Larsen, D.P., Hawkins, C.P., Johnson, R.K., Norris, R.N. 2006. Setting expectations for the ecological condition of Streams: the concept of reference condition. Ecol. Appl.,16(4):1267–1276.

Sutherland RA. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu. Hawaii. Env Geol 39(6):611–627

Tueros, I., Rodríguez, J.G., Borja, A., Solaun, O., Valencia, V.& Millán E. 2008. Dissolved metal background levels in marine waters, for the

assessment of the physico-chemical status, within the European Water Framework Directive. Sci. Total Environ., 407: 40–52.

Tueros, I., Borja, Á., Larreta, J., Rodríguez, J. G., Valencia, V., Millán, E. 2009. Integrating long-term water and sediment pollution data, in assessing chemical status within the European Water Framework Directive. Mar. Pollut. Bull., 58: 1389–1400.

Tundisi, J. G. et al. 1988. Comparações do estado trófico de 23 reservatórios do Estado de São Paulo: eutrofização e manejo. In: Tundisi, J.G. (ed.). Limnologia e Manejo de Represas**.** São Paulo: Editora da USP. pp.165–204.

UKTAG - United King Technical Advisory Group (UKTAG) on the Water Framework Directive Environmental standards for use in classification and the Programme of Measures for the Water Framework Directive. p 1–7. 2005.

US EPA United States Environmental Protection Agency. 1996. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil. Revision 2.

US EPA, United States Environmental Protection Agency. 2005. Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, cooper, lead, nickel, silver and zinc. Office of Research and Development. Washington, D. C.: January, 2005 (EPA-600-R-02-011).121 p.

Veiga, L.B.E., Magrini, A. 2013. The Brazilian Water Resources Management Policy: Fifteen Years of Success and Challenges, Water Resour. Manage., 27(7): 2287–2302.

Whately, M., Cunha, P.M. 2007. Cantareira 2006: Um olhar sobre o maior manancial de água da Região Metropolitana de São Paulo—Resultados do Diagnóstico Socioambiental Participativo do Sistema Cantareira. Instituto Sócio Ambiental, São Paulo.

CAPÍTULO XVII

A Legislação brasileira, a ferramenta de enquadramento dos corpos hídricos e sua efetividade na garantia da qualidade das águas no Brasil

*Amrita K.K.C. Lopes[1], Lucas G. Queiroz[1], Sheila Cardoso-Silva[2], Daniel C.V.R. Silva[3]

[1]Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP
[2]Programa em Ecologia e Manejo de ecossistemas Naturais, Universidade Federal do Acre, Rio Branco-AC
[3]Instituto de Estudos do Xingu, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, São Félix do Xingu-PA

*amritak.eng@gmail.com

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-17

RESUMO

A água é um elemento primordial para a sobrevivência de todos os seres vivos e para o desenvolvimento de inúmeras atividades antrópicas, como a produção de alimentos, a assimilação de efluentes e a produção industrial. Apesar de ser um recurso em abundância, principalmente no Brasil, a água não se distribui de forma igualitária e, muitas vezes, se apresenta em condições de qualidade inadequadas, sendo essencial o estabelecimento de políticas e instrumentos capazes de unir a gestão de sua quantidade com a de sua qualidade. Por conta disso, a Política Nacional de Recursos Hídricos estabeleceu como um de seus instrumentos de gestão o Enquadramento dos corpos hídricos em classes segundo seus usos preponderantes, que visa garantir aos mananciais brasileiros níveis de qualidade condizentes com os usos a que estão destinados. O foco do presente capítulo consiste, então, em avaliar se as diretrizes que embasam o Enquadramento, dispostas na CONAMA 357/05, são de fato suficientes para a garantia da qualidade das águas doces superficiais, além de analisar se a aplicação da ferramenta tem trazido resultados efetivos para a gestão dos rios brasileiros. Através da análise comparativa da CONAMA 357/05 com legislações e índices internacionais modelos, como a dos EUA e Canadá, constatou-se haver uma ineficiência tanto no texto legislativo nacional, como na aplicação da ferramenta de Enquadramento, de forma a indicar a necessidade de melhoria da gestão hídrica no país para que se garanta a existência desse recurso ainda para as gerações futuras.

Palavras-chave: Corpos hídricos; Legislação brasileira; Legislação Canadense; Qualidade das águas; Poluição

INTRODUÇÃO

A água é uma das substâncias essenciais para a existência de vida no planeta. É através dela que mantém-se o equilíbrio do meio ambiente e que todos os seres vivos realizam boa parte de seus processos fisiológicos básicos. Na subsistência humana, a água ainda é utilizada para diversos outros propósitos, como para as atividades de lazer, agricultura e indústria (Silva et al., 2019).

Embora ocupando 70% da superfície da Terra (Saveh, 2016), a água não se distribui de forma igualitária, acessível e assimilável por todos os seres vivos no planeta. Do total, apenas 2,5% de toda a água do planeta corresponde à água doce, sendo o restante água salgada, não assimilável por boa parte dos seres. Deste montante de água doce, boa parte (68,9%) está em forma de gelo nas regiões do Ártico, da Antártica e das montanhas. Outra parte ainda se encontra alocada subterraneamente (29,9%) e uma parcela consiste em pântanos ou solos úmidos (0,9%). Sendo assim, apenas 0,3% do total da água doce se apresenta de forma acessível e assimilável pelos seres vivos no planeta (Silva et al., 2019), estando, no entanto, distribuída de forma irregular entre todos os continentes do mundo. O Relatório Mundial das Nações Unidas (WWAP, 2018) comprova este fato apontando que já no ano de 2018, 3,6 bilhões de pessoas estavam residindo em áreas já com sinais de escassez de água pelo menos em um mês do ano.

Acrescido à má distribuição e ao difícil acesso, ainda existe o fato de que inúmeras atividades antrópicas acarretam em impactos tanto na quantidade, como na qualidade dos recursos hídricos, reduzindo ainda mais a quantidade disponível de água com qualidade para uso. O crescimento populacional vem ainda à intensificar esse quadro, uma vez que, com o aumento da população, há também o aumento das necessidades humanas, tais como abastecimento, sistema de esgotamento e produção de alimentos, de forma a estimular mais ainda as atividades e seus impactos no meio. A Tab. 1 traz mais detalhes sobre os impactos que são gerados através das atividades antrópicas.

Tab. 1. Síntese dos impactos ambientais proporcionados por atividades antrópicas

ATIVIDADES ANTRÓPICAS	IMPACTOS DAS ATIVIDADES NOS CORPOS HÍDRICOS	REFERÊNCIAS
Abastecimento público	- Desperdício	CARMO et al., 2007; SILVA et al., 2013; SNIS, 2015
Agricultura	- Desperdício; - Promoção da eutrofização; - Contaminação por pesticidas, herbicidas e fertilizantes;	CARMO et al., 2007; ROCHA et al., 2011; REBOUÇAS, 2003, 2004; EVENSON; GOLLIN; AFRICA, 2003; GARNETT et al., 2013; MULLER et al., 2017; CHIARELLO et al., 2017; PINHEIRO et al., 2017; SILVA et al., 2008; SCHIESARI; GRILLITISCH, 2011
Industrial	- Contaminação por resíduos tóxicos	SOUZA et al., 2014; ANA, 2017
Despejo de efluentes urbanos tratados de forma inadequada	- Aumento da DBO; - Promoção do processo de Eutrofização; - Metilação de mercúrio e bioacumulação do metal no ecossistema e nos organismos aquáticos, podendo alcançar o organismo humano através da cadeia alimentar.	LIBANIO, 2016; LACERDA; SALOMONS, 1998; MALM, 1998; LACERDA et al., 2001; AZEVEDO, 2005
Garimpo	- Contaminação por mercúrio.	LIMA, 2013; LACERDA, L. D.; MALM O., 2008; NRIAGU,1992; LACERDA, 1995
Pecuária	- Promoção da eutrofização; - Contaminação por pesticidas; - Diminuição da recarga dos aquíferos; - Aumento da entrada de material particulado nos corpos hídricos superficiais.	ARMOUR, 1991; ZANINI, 2000; ZEN, 2008; VESCHI; BARROS; RAMOS, 2010
Mineração	-Liberação de rejeitos tóxicos, incluindo metais pesados e compostos solúveis, acarretando na contaminação das águas superficiais e do solo, podendo atingir também as águas subterrâneas; - Assoreamento de corpos hídricos da região; - Contaminação e bioacumulação dos poluentes nos organismos vivos aquáticos presentes nos corpos hídricos contaminados, acarretando em danos no seu material genético e expondo riscos de contaminação aos humanos através da cadeia alimentar	LIBANIO, 2016; VASCONCELLOS, et al., 2012; PEREIRA, 2019; MECHI; SANCHES, 2010; KREWSKI et al., 2007; ACHARY et al., 2008; SAMARDAKIEWICZ; WOŹNY, 2005; FUSCONI et al., 2006; GUERRA, 2009; DUTRA, et. al., 2019

Em específico para o Brasil observa-se que, apesar de ser um país privilegiado pela abundância de rios, a água acessível também se distribui

de forma desigual dentro de seu território, havendo maiores quantidades em locais menos habitados, como a Amazônia, e maiores carências em locais com maiores populações (Saveh, 2016). Além disso, a má condução política do país, que vem se mostrado bastante permissiva com relação ao monitoramento da qualidade das águas e a execução de remediações, fiscalizações e aplicação de punições, permite que sejam cometidos grandes desperdícios de água em atividades como a de abastecimento e agricultura, além das contaminações diretas através dos despejos *in natura* de esgotos domésticos e industriais recorrentes em diversas regiões, como a do Rio Paraíba do Sul (Santos et al., 2015). Essa má gestão resulta, então, na diminuição da quantidade de água disponível com qualidade no país.

Assim, os diversos usos da água, sua má distribuição e, principalmente, sua gestão permissiva à degradação, influenciam diretamente na sua disponibilidade para consumo e na sobrevivência desta e das demais gerações. Desta forma, se torna evidente que a adoção de ferramentas de controle é necessária em todo o mundo, inclusive no território brasileiro. Essas ferramentas são propostas pelos sistemas de gestão de cada país, que se consagram por meio das Políticas, do Gerenciamento e dos Sistemas de Água (Setti, 2000). No Brasil, a política que abrange os recursos hídricos nacionais é a chamada PNRH - Política Nacional de Recursos Hídricos, que propõe instrumentos de gestão responsáveis por auxilia-la a chegar em seus objetivos.

Neste capítulo, então, será analisada a aplicação e a efetividade de um desses instrumentos de gestão – o enquadramento dos corpos hídricos segundo seus usos preponderantes, de forma a avaliar se este tem sido aplicado de forma eficiente, colaborando na garantia da qualidade das águas do país. Salienta-se ainda que a CONAMA 357/05, Resolução que será aprofundada adiante, define como objeto de enquadramento qualquer segmento de corpo d'água (BRASIL, 2005), sendo o foco do presente manuscrito os corpos de água doce superficiais, que compreendem qualquer manancial hídrico, reservatório artificial ou natural, curso d'água, trecho de rio, lago ou lagoa (SEMAD., 2008).

A PNRH E SUA FERRAMENTA DE ENQUADRAMENTO DOS CORPOS HÍDRICOS

A PNRH foi instituída no Brasil em 1997, pela lei de nº 9.433, e é considerada um grande marco no país por instaurar um sistema mais integrado e participativo, quebrando o centralismo burocrático tradicional no país desde as ordenações portuguesas (Gomes, 2004; Silva, 2008).

Seus princípios estão contidos no art. 1º da Lei no 9.433, que define que a água é um bem de domínio público, cuja gestão deve sempre garantir os usos múltiplos feitos dela e que o poder de decisão de sua gestão deve recair aos Comitês de Bacias Hidrográficas, que são grupos gestores formados por representantes do governo, da comunidade usuária e da sociedade civil (ANA, 2014b). Baseado nestes princípios, a PNRH, define seus objetivos em seu art. 2º que consistem em melhorar em qualidade e quantidade todas as fontes de recursos hídricos, superficiais ou subterrâneas, de forma que o aumento da disponibilidade reduza os conflitos de uso de água e garanta o controle da situação até mesmo no caso de eventos hidrológicos críticos (BRASIL, 1997).

Assim como dito, a PNRH conta ainda com instrumentos de gestão, que a auxiliam a conduzir sua política em direção aos seus objetivos de forma eficiente. Esses instrumentos são apresentados abaixo, pela Fig.1.

Fig. 1. Instrumentos de gestão determinados pela Política Nacional de Recursos Hídricos, instituída na Lei no 9.433/1997. **Fonte:** BRASIL, 1997.

Dentre eles, destaca-se então o instrumento de enquadramento dos corpos hídricos segundo os usos preponderantes, considerado uma ferramenta de grande importância, uma vez que viabiliza a união entre a gestão da quantidade e a gestão da qualidade das águas do país (Setti et al., 2000).

Seus objetivos consistem em assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas, de forma a diminuir os custos de combate à poluição das águas, através de ações preventivas permanentes (BRASIL, 1997). Isso é, então, proposto por meio do enquadramento das bacias hidrográficas brasileiras em classes, que variam de acordo com o uso atual que já é feito de suas águas e com os usos que ainda pretende-se fazer para que as comunidades vinculadas à elas tenham suas necessidades supridas (BRASIL, 2005).

Partindo-se do conceito de que cada uso exige determinado nível de preservação e de qualidade de água, estabelece-se para cada classe do enquadramento limites de concentração de algumas substâncias consideradas nocivas. A partir deles, são, então, elaboradas metas de preservação para a bacia, que deverão ser alcançadas ou simplesmente mantidas através de políticas públicas e investimentos financeiros direcionados (Silva et al., 2015). São fixadas ao todo treze classes de enquadramento, sendo cinco delas direcionadas às águas doces (cuja salinidade se limita à menos de 0,05%), quatro às águas salobras (com taxa de salinidade entre 0,05% e 3%) e quatro às águas salinas (cuja salinidade se encontra com taxa maior que 3%), (BRASIL, 2005; Silva et al., 2015).

Tanto as classes de água, como as substâncias nocivas e seus limites de concentração foram estabelecidos e atualizados pela última vez pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 (Lopes, 2018; Brito et al., 2007) – a chamada CONAMA357/05. Esta Resolução nomeia como “Parâmetros” todas essas substâncias nocivas e outros indicadores que possam traduzir a qualidade de um corpo hídrico, definindo como Padrão de Qualidade os valores limites de tolerância (concentração) dessas substâncias e indicadores no meio. Estes valores são, então, adotados como requisitos normativos (BRASIL, 2005).

A lista dos parâmetros adotados no Brasil como indicadores da qualidade hídrica e suas respectivas concentrações permitidas são encontradas nesta mesma Resolução. Como cada classe possui um grau de exigência de qualidade específico, usos menos exigentes implicam, portanto, em padrões e parâmetros de qualidade mais permissivos, ocorrendo o contrário para as classes de usos mais exigentes (Lopes, 2018), conforme relacionado pela Fig. 2. O Quadro 1 expõe ainda a relação entre as classes de água e seus usos permitidos.

Fig. 2. Relação entre a qualidade da água, as classes de enquadramento e os tipos de uso. **Fonte:** ANA, 2018

Quadro 1. Classificação dos corpos de água doce estabelecida pela CONAMA 357 de 17 de março de 2005. **Fonte:** BRASIL, 2005.

Classificação das águas doces, segundo o art. 4º da Resolução CONAMA 357/05	
Classes	***Usos/Destinação***
Classe Especial	a) abastecimento para consumo humano, com desinfecção; b) preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e, c) preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
Classe I	a) abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; b) proteção das comunidades aquáticas; c) recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; d) irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
Classe II	a) abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) proteção das comunidades aquáticas; c) recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; d) irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e e) aqüicultura e à atividade de pesca.
Classe III	a) abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; b) irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; c) pesca amadora; d) recreação de contato secundário; e e) dessedentação de animais.
Classe IV	a) à navegação; e b) à harmonia paisagística.

A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357 DE 2005

Anteriormente à CONAMA 357/05, os critérios e padrões de qualidade ambiental para proteção da saúde, do bem-estar e do equilíbrio ecológico eram instituídos pela CONAMA 20/86 (Pizella, 2006; Amaro, 2009), considerada um marco no sistema de enquadramento de corpos hídricos, visto que era a primeira vez que se falava em padrões e condições de qualidade de água. Além de fixar metas de qualidade para garantir os diversos usos preponderantes da água, a resolução 20/86 também trouxe diretrizes para consagrar o enquadramento como ferramenta de planejamento para atender as necessidades da comunidade (Diniz, 2006).

No entanto, com o surgimento do Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) de 1997 e da Resolução 12/00 do Conselho Nacional de

Recursos Hídricos (CNRH) em 2000, certas incongruências da CONAMA 20/86 começaram a ficar em maior evidência. Além de alguns padrões de qualidade serem muito restritivos perante a capacidade tecnológica de controle de poluição da época, alguns outros padrões eram permissivos demais perante a qualidade ambiental pretendida e ao que requeria a Resolução 12/00 e a PNRH. Tais incongruências sucederam, então, na revogação da CONAMA 20/86, instaurando-se a atual Resolução – a CONAMA 357/05, complementada posteriormente pela CONAMA nº 430 de 2011, que a complementa apenas no que tange às condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos (Lopes, 2018; Pizella, 2006).

A CONAMA 357 manteve a relação entre classes e usos, porém, foi observada uma repaginação no texto legislativo, que passou a estabelecer, de uma forma geral, princípios e metas finais mais protetivas e a incluir novas classes, novos usos e novos parâmetros e padrões mais exigentes. Para o alcance efetivo dessas metas finais passou a ser permitido, então, o estabelecimento de metas intermediárias de qualidade, que devem ser progressivas e ter peso obrigatório, para que não se crie uma permissividade no processo de despoluição.

Sobre as novas classes, estas abrangeram, principalmente, as águas salinas e salobras, de forma que o total de classes instituídas foi de nove para treze. O número de classes exclusivas para as águas doces permaneceu o mesmo, sendo cinco no total (Quadro 1), porém, observou-se a inclusão de novos usos na maioria delas, destacando-se as seguintes alterações (Lopes, 2018; BRASIL, 1986; BRASIL, 2005; Pizella, 2006):

- Inclusão da “preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral” dentre os usos da classe especial;
- Inclusão da “proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas” dentre os usos definidos para a Classe I;
- Inclusão da pesca e da “irrigação de locais nos quais o público possa vir a ter um contato direto com a água” como usos permitidos na Classe II;
- Inclusão da pesca amadora e recreação de contato secundário como uso permitido para a Classe III;

- Exclusão do item “usos menos exigentes” da Classe IV, permanecendo apenas os usos de navegação e harmonia paisagística.

Apesar das modificações listadas acima tornarem os usos de algumas classes mais exigentes, de forma a torná-las mais restritivas à poluição, não se pode deixar de destacar que, para a Classe IV, é observado o oposto. O fato da Classe IV relacionar apenas usos menos nobres que não exigem nenhum tipo de tratamento e, em adição, ela não possuir uma lista de substâncias orgânicas e inorgânicas com padrões que garantam o mínimo de proteção às águas assim como as outras classes, faz com que seja constatada uma permissividade à degradação para os corpos hídricos enquadrados dentro dela, de forma a não haver nem mesmo uma garantia efetiva da disponibilidade futura dessas águas. Além disso, a aceitação de enquadramentos finais permissivos faz com que a legislação não crie incentivos para que os rios desta classe melhorem progressivamente sua qualidade, pois, uma vez que seus objetivos de qualidade forem alcançados, os corpos hídricos já passam a ser considerados qualificados perante o enquadramento, mesmo este sendo bastante condescendente à poluição (Pizella, 2006).

Quanto às modificações ocorridas nos parâmetros e padrões de qualidade, na nova Resolução como um todo foi constatada a inclusão de 19 novos parâmetros, de caráter principalmente químico. Especificamente para as águas doces, foi observado que 131 parâmetros foram modificados de alguma forma com relação à resolução anterior, contudo, observou-se que 91 parâmetros ainda permaneceram inalterados (MMA; IBAMA, 2004). Dentre essas modificações, observou-se, em específico, a adoção do fósforo e da densidade de cianobactéria, ambos importantes para acompanhar a presença e o grau do processo de eutrofização presente no rio (Lopes, 2018). Também observou-se melhorias no monitoramento dos parâmetros microbiológicos, que passou a considerar a *Escherichia coli* como indicador de protozoários e outros patógenos, de forma a traduzir de maneira mais significativa a presença de esgoto doméstico/poluição fecal nos corpos hídricos, diferentemente dos coliformes fecais e totais que, apesar de adotados na resolução anterior com a mesma intenção, são

considerados indicadores mais genéricos (Libanio, 2016; BRASIL, 2005). Além disso, passou-se a exigir que as medições deste tipo de indicador ocorressem bimestralmente e em infraestruturas laboratoriais adequadas, também de forma diferente do que acontecia na CONAMA 20/86, na qual os ensaios não possuíam uma periodização definida e toleravam uma falta de estrutura laboratorial mediante à flexibilização dos valores máximos permitidos (BRASIL, 1986).

Esse aumento do rigor observado na CONAMA 357/05 foi inspirado em legislações de países com objetivos de qualidade mais rigorosos, estando entre eles os EUA e o Canadá (MMA; IBAMA, 2004). No entanto, apesar da melhora assistida em algumas considerações da CONAMA 357/05, algumas outras considerações continuam apresentando fortes carências quando comparadas com legislações internacionais e/ou a estudos mais atuais. Como a legislação norte-americana é considerada referência em inúmeros trabalhos e estudos sobre modelos de gestão de águas (Diniz, 2006; Pizella, 2006; Corrêa, 2007; Tundisi, 2014; Barros et al., 2015), e o Canadá é, evidentemente, um país que possui um cenário de abundância hídrica parecida com a do Brasil (Pizella, 2006; Waldman, 2016), esses dois países se apresentam como importantes bases comparativas para a análise do que tem sido feito no panorama internacional a respeito da proteção dos recursos hídricos, compreendendo-se quais foram as direções tomadas para a atualização da resolução CONAMA de 1986 para 2005 e, em complemento, levantando-se o que mais poderia ser implementado para torná-la uma legislação eficiente e e mais completa.

Em adição, também vale brevemente destacar um outro modelo de gerenciamento de recursos hídricos – o modelo europeu, que é baseado na Diretiva Quadro Água, a DQA. Apesar dela não ser o enfoque do presente trabalho, cabe também apresentá-lo, brevemente, como uma alternativa promissora na gestão dos corpos hídricos, que pode auxiliar no aprimoramento de outras legislações brasileiras (Cardoso-silva, et. al., 2013). De uma forma geral, na DQA o objetivo é alcançar-se o ‘bom estado’ ecológico em todas as massas de água (EC, 2000; CIS, 2003), sendo este o primeiro ponto de discordância com a legislação brasileira, que possui o

foco de sua gestão apontado apenas para os usos que se faz da água, sem priorizar o seu bom estado. Para que o seu objetivo seja alcançado, a DQA adota, então, uma abordagem ecossistêmica que analisa, além dos parâmetros físicos e químicos e poluentes específicos, os elementos hidromorfológicos, biológicos e geológicos, tendo-se, inclusive, a cautela de não se estabelecer critérios generalistas, uma vez que se reconhece que os padrões não são iguais ao longo de toda uma paisagem (Cardoso-Silva et. al., 2013). Apesar de haver um número mais restrito de publicações acerca da aplicação da DQA em outros países que não pertencentes à União Europeia, as possibilidades de aplicação da Diretiva no Brasil foram levantadas por Cardoso-Silva et. al. (2013) em seu trabalho. O estudo aponta que a Diretiva seria uma alternativa promissora na gestão de recursos hídricos do país, contanto que se ajustasse alguns pontos, como a consideração dos possíveis efeitos recorrentes das alterações climáticas. Seria necessário também que sua adequação ao país fosse vista com muita cautela, tendo em vista ser um assunto vasto e que requer debates entre os tomadores de decisão e a comunidade científica acerca das adequações ao cenário social, político e econômico brasileiro. Assim, aponta-se para a importância do desenvolvimento de trabalhos complementares acerca da estrutura institucional da DQA para verificação das possibilidades de aplicação dela nas diretrizes brasileiras, a fim de se aprimorar ainda mais o gerenciamento dos recursos hídricos do país também através desta importante normativa. Relativo aos rios, há recente publicação que discorre sobre a aplicação dos princípios da DQA para rios sulamericanos (Rodríguez-Olarte et al., 2020).

OS ESTADOS UNIDOS E A LEI DA ÁGUA LIMPA

Nos EUA, o documento que estabelece e regulamenta as descargas de poluentes em seus corpos hídricos é o chamado Clean Water Act – CWA (Lei da Água Limpa) (USEPA, 2018a), no qual encontram-se definidos os critérios e padrões nacionais de qualidade da água, determinados pela Agência de Proteção do Meio Ambiente americana - a USEPA. O primeiro ponto que merece destaque desta lei, principalmente por conta de

diferenciar-se da legislação brasileira, é que um dos objetivos do documento americano é estabelecer nos recursos hídricos do país condições de qualidade suficientes para garantir a propagação da vida aquática e o uso para recreação primária sempre que possível, recuperando suas águas a ponto de manter sua integridade física, química e biológica.

No país, apesar da existência de uma Tabela de Critérios Recomendados em âmbito nacional, observa-se que existe um forte incentivo pela independência entre os estados com relação à gestão hídrica e seus aspectos legais e administrativos, ficando à cargo da USEPA a emissão de documentos orientativos que permitam que cada estado ou província possua sua autonomia para designar os objetivos de qualidade dos seus corpos d'água e selecionar os padrões que melhor reflitam os usos escolhidos e as condições naturais locais (Pizella, 2006). Assim, para que se mantenha o controle de cada província e para que a legislação individual de cada uma delas não perca sua qualidade e eficiência, a USEPA é responsável por publicar trienalmente recomendações legislativas, exigindo que todos os Estados revisem seus padrões pelo menos uma vez a cada três anos, sendo necessária a prestação de contas diretamente à Agência nos casos da não atualização periódica (USEPA, 2016).

Para a designação de usos aos corpos hídricos, a USEPA ainda orienta os Estados a levar em consideração, além das características físicas, químicas e biológicas, a hidromorfologia do rio, a estrutura e funcionamento de seus ecossistemas aquáticos e os aspectos socioeconômicos de seu entorno, fatores esses que oferecem uma análise mais completa de quais são as necessidades e tendências de uso mais adequadas à comunidade da região (USEPA, 2018c). O mesmo acontece para a definição dos padrões de qualidade: a USEPA determina que outras análises devam complementar os indicadores físicos, químicos e biológicos das águas, a citar a análise dos sedimentos presentes na água e dos ecossistemas adjacentes ao corpo hídrico, ambos capazes de fornecer uma leitura mais completa acerca do histórico da degradação sofrida pelo rio. Isso demonstra que no país há uma valorização da abordagem

ecossistêmica e integrada da qualidade das águas (Pizella, 2006), o que ocorre de forma diferente na legislação federal brasileira, que além de não buscar orientar sobre análises complementares, se mantém basicamente na leitura dos indicadores físicos, químicos e biológicos (Pizella, 2006).

A USEPA ainda permite que sejam atribuídos usos sazonais aos seus rios, contanto que também sejam estabelecidos padrões de qualidade que se ajustem a estes usos. Desta forma, se dentro desta sazonalidade houver a intercalação de usos mais protetivos em uma estação e usos menos protetivos em outra, os padrões de qualidade definidos para ambos os casos não devem atrapalhar a obtenção e a manutenção da qualidade de uma estação para a outra. (USEPA, 2015). Esta abertura na legislação comprova mais ainda a necessidade de se estudar mais especificamente cada corpo hídrico, possibilitando aliar seu uso à preservação de sua qualidade.

O CANADÁ E O GUIA CANADENSE DE QUALIDADE AMBIENTAL

Assim como nos EUA, no Canadá também é observado este incentivo pela independência da gestão hídrica entre as províncias e os estados. No país, o órgão responsável por efetivar os padrões de qualidade hídrica em nível nacional e nortear os estados a fazerem a derivação desses padrões em escala local é o Conselho de Ministros do Meio Ambiente (CCME). Foi através deste conselho que, em 2014, foi publicado o *Canadian Environmental Quality Guidelines (Guia Canadense de Qualidade Ambiental - EQG)*, documento que estabelece metas e diretrizes de gerenciamento direcionados a qualidade dos ecossistemas tanto aquáticos, como terrestres (CCME, 2014).

Junto ao EQG (2014), estão ainda vinculados outros documentos complementares que auxiliam no processo de derivação dos padrões de qualidade à nível regional, de forma a tornar o gerenciamento mais específico e independente entre as províncias, sendo de responsabilidade do próprio CCME a publicação e a revisão periódica de todos estes documentos (Lopes, 2018).

Para instruir especificamente sobre a derivação dos padrões de qualidade hídrica entre as províncias, o CCME publicou, então, em 2003, as "*Diretrizes canadenses de qualidade da água para a proteção da vida aquática - ORIENTAÇÃO ESPECÍFICA DO LOCAL"* (CCME, 2003), que disserta mais a fundo sobre como esse processo de derivação deve ocorrer de forma eficiente. De uma maneira geral, é estabelecido que os gestores de cada localidade devem, primeiramente, identificar de forma adequada os indicadores mais apropriados para a tradução da saúde e integridade do ecossistema em estudo, selecionando, em seguida, as variáveis presentes no meio que melhor representarão esses indicadores, e, por fim, determinar os padrões aceitáveis para cada uma dessas variáveis (CCME, 2003). O CCME instrui ainda que, para o desenvolvimento dos valores específicos para cada local, os gestores devem considerar o ecossistema aquático como uma unidade composta por componentes aquáticos e terrestres, e não como sistemas isolados afetados por um ou alguns poluentes (CCME, 2011), devendo, portanto, ser levado em conta fatores como as espécies bióticas residentes (como algas, macrófitas, invertebrados, peixes, protozoários, bactérias e anfíbios), as demandas de água necessárias à comunidade, as condições sociais locais e as políticas econômicas da bacia (Lopes, 2018). Estas considerações evidenciam, então, que assim como nos EUA, o Canadá também preza pela leitura ecossistêmica da qualidade da água, que, como já abordado, é capaz de fornecer um contexto mais realista sobre os corpos hídricos em estudo.

Assim, para que essa visão ecossistêmica ocorra de forma orientada, o CCME também publicou outros documentos que instruem sobre a adoção de outros tipos de indicadores, além dos físicos e químicos, para uma leitura mais ampla da situação dos sistemas hídricos. É o caso, por exemplo, das "*Diretrizes canadenses de qualidade de sedimentos para a proteção da vida aquática"* (CCME, 2001), documento que define os sedimentos como sendo um forte indicador da qualidade hídrica. Neste documento é orientado sobre o estabelecimento de dois tipos de valores para a avaliação do grau de contaminação dos sedimentos – o PEL e o TEL – através dos quais são definidas faixas de probabilidades de ocorrência de um efeito deletério sobre a biota do rio. Enquanto o TEL ("*Threshold Effect*

Level") representa a concentração a baixo da qual raramente são esperados efeitos nocivos para os organismos, o PEL ("*Probable Effect Level")* representa a concentração a cima da qual os efeitos adversos são frequentemente esperados. Entre o PEL e o TEL existe ainda uma faixa de transição, na qual os efeitos nocivos à biota ocorrem de forma ocasional (Lopes, 2018; Silva, 2013; CCME, 2001).

Além dos sedimentos, o CCME também orienta, através do documento "*desenvolvendo biocritérios como ferramenta de avaliação da qualidade da água no Canadá: avaliação do escopo"* (CCME, 2006), a adoção dos bio-critérios como indicadores da qualidade hídrica. Neste documento, o CCME reconhece que a saúde de uma comunidade aquática reflete os efeitos combinados da química presente na água, dos seus sedimentos e das suas características físicas, tornando a análise dessa comunidade uma importante ferramenta para a avaliação integrada dos distúrbios sofridos pelo ambiente a longo prazo. Sendo assim, as avaliações físicas, químicas e toxicológicas dos sedimentos devem ser complementadas pelas avaliações biológicas, que serão definidas de acordo com os grupos de seres vivos representativos de cada meio, aos quais serão atribuídos padrões numéricos ou narrativos de qualidade (CCME, 2007).

Dois outros importantes documentos complementares publicados pelo CCME são as fichas técnicas e as fichas de suporte, emitidas especificamente para cada substância química considerada nociva ao meio. Nelas são trazidos maiores detalhes sobre suas propriedades físico-químicas, possíveis interações junto ao ambiente aquático, concentrações ambientais e dados toxicológicos, sendo todas essas informações relevantes para que se conheça melhor o poluente e se execute com maior eficiência o processo de derivação de seus padrões à níveis locais. Essas fichas são documentos constantemente atualizados pelo CCME, que inclui novas substâncias nocivas ou retifica informações sobre substâncias já existentes de acordo com a disponibilidade de novos dados e descobertas, obtidas através da inovação das técnicas de avaliação (CCME, 2011). Como exemplo de atualização recente, pode-se citar as inclusões/retificações das fichas técnicas do Manganês, ocorrida em 2019,

do zinco e da cabamazepina, ocorridas em 2018, e da Prata, em 2015, cujas datas de publicação evidenciam o compromisso do CCME em sempre rever seu material de forma frequente a medida que as inovações tecnológicas de avaliação vão se consagrando (CCME, 2011, 2020).

Em suma, o EQG (2014) e seus documentos complementares possuem o objetivo principal de proteger todos os ciclos e formas de vidas aquáticas – inclusive aquelas mais sensíveis – dos estressores antropogênicos, tais como o despejo de elementos químicos no rio e as modificações de seus componentes físicos (pH, temperatura, etc.) (CCME, 2011). A ideia é que através desses documentos citados e todos os outros já publicados, seja possível se estabelecer concentrações numéricas máximas/mínimas ou declarações narrativas que resultem em um risco ínfimo para a biota, para suas funções ou para qualquer interação ocorrente no meio, mesmo após longos períodos de exposição (CCME, 2011; Pizella, 2006).

A DEFASAGEM BRASILEIRA

No Brasil, apesar da CONAMA 357/05 permitir a possibilidade de uso de parâmetros complementares na avaliação dos ambientes aquáticos, a Resolução não impõe caráter obrigatório e tampouco orienta sobre como proceder com essas análises alternativas, ao contrário do observado nos EUA e no Canadá (Pizella, 2006). Os artigos 8º e 9º da referida legislação dispõem apenas que, caso a metodologia analítica disponível não seja suficiente para quantificar a concentração de certas substâncias na água, pode-se adotar organismos, comunidades aquáticas, e/ou até mesmo sedimentos para complementar a investigação da qualidade do corpo hídrico. Acontece que, na verdade, os sedimentos funcionam como um importante arcabouço de substâncias nocivas que vão se acumulando em sua estrutura ao longo do tempo (CCME, 2001), o que faz com que sua análise seja de suma importância para a leitura da qualidade do rio. Além dele, o estudo das comunidades presentes no meio também auxilia na avaliação química da água, visto que muitos componentes químicos se atrelam à biota, por, por exemplo, bioacumulação (Pizella, 2006). A

estrutura geológica e a composição do solo, por sua vez, também são análises importantes que exprimem a caracterização física do rio, de forma a possibilitar uma maior investigação dos habitats existentes e, consequentemente, das comunidades relacionadas ao meio (Pizella, 2006). Desta forma, a falta de orientação por parte da legislação brasileira, somada à ausência de protocolos e a falta de definição de valores para esses parâmetros de indiscutível importância, dificulta que estes sejam de fato adotados no país (Pizella, 2006). Isso evidencia, então, que, ao contrário do observado nos outros dois países, que priorizam a leitura ecossistêmica dos corpos d'água, o Brasil se satisfaz com uma leitura mais rasa, que prioriza e impõe como obrigatoriedade apenas a análise dos parâmetros químicos, físicos e alguns parâmetros biológicos.

Outra tendência que aparece com força nos outros países, mas não é observada no Brasil, é a de revisão e repaginação periódica dos parâmetros, critérios e padrões considerados nas legislações de recursos hídricos. Enquanto que nos EUA essa revisão e calibração acontecem de três em três anos e no Canadá, as noções sobre as substâncias químicas foram e são constantemente atualizadas de acordo com as novas descobertas, no Brasil a última reformulação legislativa foi feita em 2005, fazendo com que muitos conceitos e metodologias adotados nela já estejam ultrapassados, ao passo que novos conceitos, estudos e substâncias nocivas tenham sido descobertas.

Essa defasagem no texto legislativo prejudica, por exemplo, a leitura da qualidade da água com relação à presença de agroquímicos, que, por serem amplamente utilizados na produção agrícola atual do país, têm sido alvo de preocupações ambientais. Sabe-se que durante as últimas décadas, o Brasil tem se apresentado como um consumidor bastante ativo de agrotóxicos e pesticidas, principalmente na produção de cana-de-açúcar, na qual metade dos compostos aplicados são considerados muito perigosos ou altamente perigosos ambientalmente (Ministério da Saúde, 2018; Schiesari et al., 2011). No último relatório emitido pelo Ibama, referente ao ano de 2018, o consumo de agrotóxicos e afins foi de 549.280,44 toneladas de ingredientes ativos, o que representa cerca de 1,7% a mais do que o ano anterior. Com relação à comercialização dessas substâncias, o IBAMA

(2018) ainda declarou ter registrado que 34,18% das vendas totais ocorridas no Brasil foram de produtos contendo ingredientes ativos considerados muito perigosos ao meio ambiente e 62%, de produtos considerados perigosos (IBAMA, 2018). Esses dados, aliados à estudos recentes sobre a nocividade de alguns agroquímicos, como o estudo de Lippi et al. (2014), que sugere a inclusão do herbicida clomazone na regulamentação nacional, e o de Silva *et al.* (2016), que indica a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a presença do inseticida Espinosade nos corpos hídricos, reforçam a urgência na atualização dos parâmetros e conceitos considerados na Resolução atual, que, apesar de já englobar alguns parâmetros agroquímicos, se apresenta desatualizada com relação aos novos agrotóxicos que vêm sendo registrados e comercializados.

Outro tipo de parâmetro que merece atenção especial são os poluentes emergentes, constituídos pelos produtos tóxicos não removidos ou eliminados pelos processos tradicionais de tratamento de água (EMBRAPA, 2018). Entre eles estão, principalmente, os produtos da indústria química e farmacêutica, incluindo medicamentos, desinfetantes, meios de contraste, detergentes, surfactantes, pesticidas, corantes, tintas, conservantes, aditivos alimentares e produtos para cuidados pessoais (Kummerer, 2011). Assim, por serem produtos que apresentam estruturas químicas diversificadas, o comportamento de cada composto no meio ambiente também acaba sendo diversificado, fazendo com que haja diversos riscos à saúde humana e à própria natureza (Souza, 2011; Kuster et al., 2008). Dentre estes riscos está, por exemplo, a bioacumulação. Muitos dos compostos emergentes são bioacumuláveis, o que resulta na sua distribuição entre os níveis tróficos da cadeia alimentar e ainda, muitas vezes, na sua distribuição entre diferentes regiões através da movimentação dos seres vivos, de forma a dispersar o poluente pelo planeta. (Souza, 2011). Além da bioacumulação, os poluentes emergentes ainda podem provocar a toxicidade letal e sub-letal dos organismos aquáticos, o desenvolvimento de bactérias patogênicas mais resistentes, a genotoxicidade e a desregulação endócrina (Peake et al., 2009). Ainda assim, com todos estes riscos emergentes, os estudos de monitoramento

desses poluentes no Brasil ainda são incipientes. Na literatura encontram-se poucos trabalhos nacionais abrangendo a presença desses compostos nas matrizes ambientais (Leite et al., 2010) e, na prática, estes compostos não são monitorados e nem regulados por nenhuma legislação correspondente (Araújo, 2014). Na CONAMA 357/05 é apenas sugerido que se execute ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos, ou outros métodos cientificamente reconhecidos para a investigação de possíveis interações entre substâncias e a presença de contaminantes não listados na resolução (BRASIL, 2005). No entanto, o texto legislativo não estabelece nenhuma diretriz, parâmetros ou valores de referência para que esses ensaios sejam realizados, dificultando, então, que eles sejam de fato adotados nos monitoramentos usuais, caracterizando-se como mais uma permissividade da gestão brasileira.

Outra limitação observada na legislação brasileira é relacionada à falta de regionalização dos parâmetros e padrões de qualidade hídrica. Enquanto que nos EUA e no Canadá os estados e províncias são responsáveis por estabelecer objetivos e padrões de qualidade condizentes com sua região, recebendo suporte da agência e do órgão ambiental do país para a derivação dos parâmetros nacionais à níveis regionais, a CONAMA 357/05 fixa padrões generalistas que não necessariamente consideram as peculiaridades de cada local (Silva et al., 2015). No caso específico do Brasil, as diferenças regionais com relação à demanda hídrica, uso e ocupação de solo, usos da água, grau de desenvolvimento econômico-social e variabilidades relacionadas ao relevo, geologia e clima são evidentemente muito marcantes, o que torna impraticável a aplicação dos mesmos padrões ambientais em todo território brasileiro. Um exemplo desta realidade diversificada brasileira é as águas amazônicas – as águas brancas, negras e claras. Na região amazônica essas três colorações de águas, além de se diferenciarem drasticamente na cor, naturalmente se diferenciam também nas suas interações físicas e químicas, nas suas origens, nos relevos em que percorrem e na influência geológica de cada área. Assim, apesar de estarem na mesma região, apresentam condições diferentes de pH, de compostos dissolvidos, de teores de matéria orgânica e de tipos de solos (Zeidemann et al., 2001), o que acaba resultando em

necessidades de preservação específicas e leituras de qualidade diferentes. Isto demonstra, então, que todos esses fatores influenciam diretamente nas características hídricas de cada região, fazendo com que cada local apresente uma situação individual de estresse hídrico e ambiental (Pizella, 2006). Portanto, a adoção de parâmetros e padrões de qualidade hídrica em escala regional se apresenta como um procedimento muito mais adequado, visto que assim possibilita-se uma análise mais profunda e realista das dificuldades específicas de preservação de cada região, de forma a facilitar o direcionamento eficiente dos investimentos de combate à degradação, tornando-o mais eficaz para a recuperação e/ou preservação dos corpos d'água.

Em adição, ressalta-se ainda que o Brasil não possui uma rede de monitoramento que funcione de forma padronizada em absolutamente todas as UFs do país (ANA, 2019). Apesar de muitas UFs já serem abrangidas pela Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade da Água (RNQA), coordenada pela ANA, não são todos os estados que possuem um sistema de monitoramento completo e eficaz, de forma que, muitas vezes, estes operaram de forma independente, sem haver uma padronização das frequências de coletas ou das metodologias e procedimentos das análises laboratoriais, acarretando em uma grande dificuldade na integração dos dados de monitoramento do país (ANA, 2017).

Assim, fica evidente que a ausência de revisões das diretrizes brasileiras e, consequentemente, a falta de validação de novas substâncias e indicadores relevantes para a leitura da qualidade da água, somada ainda à falta de incentivo à regionalização dos parâmetros e à análise ecossistêmica dos corpos hídricos, acabam caracterizando a CONAMA 357/05 como uma resolução incompleta, visto que estabelece parâmetros e padrões desatualizados e insuficientes, que se limitam a fazer uma leitura superficial da qualidade hídrica sem avaliar a fundo todo o cenário em que o corpo hídrico está inserido. Esse desconhecimento da condição real da água pode, portanto, prejudicar qualquer um de seus usos, desde os mais protetivos até os mais permissivos (Pizella, 2006), culminando em uma aplicação ineficiente de investimentos para a recuperação dos rios e prejudicando mais ainda o objetivo principal da gestão dos recursos hídricos

brasileiros, que é a preservação das águas para todos os usos e para as gerações futuras (BRASIL, 1997).

Enquanto se observa que nas legislações internacionais citadas o apelo é para que as águas adquiram condições de qualidade suficientes para a proteção e propagação da vida aquática e/ou, minimamente, para o uso para recreação primária, no Brasil verifica-se que os objetivos de qualidade hídrica levam em consideração apenas as prioridades de usos da água, priorizando muito mais à saúde pública do que a preservação da água e da vida aquática propriamente dita (Granziera, 2001). Esta falta de incentivo pela melhoria progressiva da qualidade dos rios faz com que a ferramenta de enquadramento, por sua vez, estabeleça metas de preservação pouco ambiciosas, que não estimulam a mobilidade entre as classes e nem a melhoria das condições de preservação após alcançada conformidade com a classe. Na prática, isso significa que massas de água enquadradas em classes menos restritivas, como a classe IV, não tem obrigatoriedade nenhuma de alcançar padrões de qualidade mais ambiciosos e suficientes para a proteção da vida aquática, uma vez que, alcançados os requisitos mínimos de qualidade da classe, não há mecanismos legais que obriguem e determinem prazos para melhoria progressiva dos padrões. Este fato demonstra que a legislação se mostra tolerante à cenários de preservação mínimos, que satisfazem as condições de uso, mas não objetivam a proteção de todos os ciclos e formas de vidas aquáticas como ocorre nas legislações internacionais, sendo este mais um ponto de permissividade à degradação da gestão de recursos hídricos brasileira.

Com base nessa realidade brasileira, uma maneira de não burlar a Comana 357, mas de acelerar a melhoria na qualidade das águas, seria nunca permitir o enquadramento de massas de água na Classe 4. Para as já enquadradas na Classe 4, poderiam ser definidos prazos, como de 20 anos, para o desenvolvimento de ações de remediação. Isso permitiria que ao menos para algumas massas de água estas fossem recuperadas, a um custo razoável, assimilável por todos.

O Quadro 2 sintetiza as defasagens observadas no texto legislativo brasileiro, trazendo algumas sugestões de como contorna-las, sugestões

estas baseadas no que foi observado no panorama internacional, composto pelas noções adotadas pelos EUA e Canadá, e no que tem sido apresentado em novos estudos e publicações.

Quadro 2. Defasagens e Sugestões acerca da revisão necessária à CONAMA 357/05.**FONTE:** Lopes, 2018

DEFASAGEM	SUGESTÕES
Falta da regionalização das condições e padrões de qualidade hídrica por estados	✔ Sugere-se a concessão, por parte do governo federal, de **incentivos à ideia de regionalização**, de forma que a noção de enquadramento como ferramenta de planejamento se fortifique e se consagre em absolutamente todos os estados, possibilitando que cada um deles estabeleça condições próprias e eficientes de qualidade, como ocorre nos Estados Unidos e no Canadá, e que todos possuam redes de monitoramento completas e eficazes para o acompanhamento da situação de seus rios; ✔ Sugere-se a emissão de **documentos orientativos e guias**, por parte do governo federal, acerca de como fazer a derivação das condições de qualidade hídrica a nível estadual, para que cada estado seja então capaz e se sinta motivado a levantar informações e desenvolver suas próprias diretrizes para a definição dos parâmetros e padrões de qualidade de água, assim como ocorre nos documentos emitidos periodicamente no Canadá e Estados Unidos; ✔ Sugere-se a consideração de fatores como as condições sociais, políticas e econômicas de cada comunidade vinculada ao corpo hídrico, de forma que **os objetivos e padrões de qualidade adotados reflitam a realidade local**, assim como é feito no Canadá e nos Estados Unidos, ao invés de adotar-se simplesmente o que é estabelecido pela diretriz nacional, sem adaptação alguma, como ocorre na maioria dos Estados Brasileiros
Ausência de maiores esclarecimentos acerca de certas estratégias e métodos abordados na CONAMA 357/05	✔ A Resolução comenta rapidamente sobre **a adoção das comunidades aquáticas e dos sedimentos para a determinação da qualidade hídrica**, quando pertinente. Sugere-se, portanto, que a adoção desses indicadores se torne de caráter obrigatório, tendo em vista sua importância para a definição da realidade do meio, sendo também obrigatório o fornecimento de orientações legislativas para o estabelecimento desses parâmetros, de forma que se passe a considerar, inclusive, o conceito de bioacumulação de substâncias em organismos e comunidades aquáticas; ✔ A Resolução disserta sobre a adoção de **metas progressivas de qualidade**, sendo permitido, portanto, o estabelecimento de **metas intermediárias (menos exigentes) anteriores às finais**. Quanto à isso, sugere-se oferecimento de maiores instruções e diretrizes legislativas para que essas metas intermediárias e seus padrões intermediários progressivos não tragam uma permissibilidade no processo de obtenção das metas finais de qualidade, mas sim, se consagrem como uma estratégia de adequação da sociedade à metas cada vez mais ambiciosas de preservação;

	✔ A Resolução, apesar de englobar condições de qualidade para todas as classes de uso, cada qual com seu nível de exigência, é considerada permissiva com relação às exigências relacionadas à classe IV. Sugere-se, portanto, que as condições de qualidade desta classe se tornem mais abrangentes e exigentes OU então que haja um **incentivo à melhora contínua da qualidade hídrica mesmo após o alcance das exigências mínimas da classe (isto é, uma mobilidade entre as classes)**, pois apesar de serem destinados a usos menos nobres, não significa que os corpos hídricos das classes menos restritivas não devam oferecer condições para a sobrevivência dos ecossistemas aquáticos, uma vez que, o objetivo maior é a preservação das águas para as gerações futuras.
Necessidade de inclusão de novos conceitos	✔ Sugere-se a a**doção obrigatória de parâmetros que considerem também os fatores geomorfológicos e a composição e função das comunidades biológicas**, como ocorre nos Estados Unidos e no Canadá ✔ Sugere-se a **consideração de eventos como as mudanças climáticas iminentes e a sazonalidade das chuvas para a redefinição dos usos, parâmetros e padrões de qualidade das bacias**, de forma que as políticas de preservação estejam sempre adequadas aos estados variáveis do meio ambiente ✔ Sugere-se a **revisão e atualização dos parâmetros agroquímicos** e suas interferências na qualidade das águas principalmente nas regiões cujo uso ocupação do solo englobem as atividades agropastoris e industriais.
Necessidade de incentivos à atualização de conhecimento	✔ Sugere-se que haja um **incentivo governamental para pesquisas e estudos acerca do território brasileiro atual, suas peculiaridades e seu histórico de condições hídricas**. Esses trabalhos podem auxiliar tanto na investigação de novos parâmetros a serem considerados no Brasil, como na construção de maiores noções acerca dos impactos dos usos já existentes nos corpos d'água, possibilitando a elaboração de metas de qualidade mais específicas de acordo com o histórico de cada região; ✔ Sugere-se a **cobrança de revisões periódicas obrigatórias das legislações estaduais, dos seus parâmetros elencados e seus respectivos padrões**, podendo ser, inclusive, baseado no modelo americano: com frequência periódica de três anos, exigindo-se, no caso de não haver modificação do texto legislativo, que o estado justifique os motivos disso por meio de relatórios e notas. Essa medida aumentaria o envolvimento dos estados com a questão do enquadramento e da qualidade hídrica do país.

ÍNDICES DE QUALIDADE DE ÁGUA

Como visto, para a leitura da qualidade da água são avaliados diferentes parâmetros que, segundo a legislação, refletem importantes características do corpo hídrico, como cor, temperatura, presença de sólidos dissolvidos, etc. Cada um destes parâmetros é submetido à uma análise, gerando, portanto, inúmeros resultados, que necessitam ser sintetizados para produzirem uma leitura única acerca da condição real da água (Fernandes et al., 2015). Para a realização dessa síntese, são, então, aplicados os chamados Índices, que consistem em funções matemáticas capazes de reunir todos os parâmetros considerados e criar uma leitura holística de todos os resultados obtidos (Laura, 2004). São inúmeros os índices que podem ser aplicados, cada qual com sua metodologia e objetivo. Os Índices de Qualidade de Água, além de auxiliarem na juntada de informações sobre o estado atual do corpo hídrico, ainda possibilitam a avaliação dos sucessos e falhas presentes no gerenciamento da qualidade hídrica, de forma a também alertar sobre problemas existentes e auxiliar na tomada de decisões dos gestores (Lacerda et al., 2013; Rickwood et al., 2009). Por este motivo, sua utilização acaba sendo muito difundida em programas e ações governamentais, de forma a orientar a gestão e o planejamento de políticas, bem como avaliar as ações já existentes (Miranda et al., 2011; Martins et al., 2010).

No Brasil, a própria CONAMA 357/05 cita e reconhece a importância de se criar esse tipo de instrumento, uma vez que, com ele, se torna possível monitorar a evolução da qualidade das águas em direção ao que é definido pelo enquadramento, visando facilitar o alcance gradativo das metas propostas (BRASIL, 2005). Os dois outros países referenciados na seção anterior, assim como o Brasil, também reconhecem a importância dos índices, tendo sido desenvolvido por cada um deles um índice próprio, com metodologias distintas de cálculo e categorizações diferentes de resultados, mas com intenção análoga de se avaliar a qualidade hídrica de determinado trecho de rio a partir das medições de certos parâmetros.

IQA – Índice de Qualidade da Água

O IQA foi desenvolvido nos EUA, em 1970, pela "National Sanitation Foundation - NSF" (“Fundação Nacional de Saneamento”, tradução nossa), sendo hoje empregado em diversos países (Libanio, 2016), principalmente no Brasil, que o considera seu principal índice de medição da qualidade hídrica (FERREIRA et al., 2015; ANA, 2020; CETESB, 2017b). No estado de São Paulo, a visibilidade do IQA é ainda maior: sua aplicação é feita anualmente em todos os pontos de monitoramento da Rede Básica integrada pelo Estado (CETESB, 2017b; CETESB, 2017). Seus resultados e considerações são ainda apresentados em todos os Relatórios anuais oficiais da agência ambiental paulista – a CETESB -, demonstrando ser um índice norteador do gerenciamento de recursos hídricos do estado paulista (CETESB, 2017a).

Sua metodologia de cálculo abrange a análise de nove parâmetros biológicos e físico-químicos pré-estabelecidos, considerados relevantes para a leitura da qualidade da água (ANA, 2017). Para cada um deles são atribuídos um peso e uma curva de variação da qualidade, definidas de acordo com o seu grau de relevância (CETESB, 2017b). Tanto os parâmetros, como os pesos e as referidas curvas são apresentados a seguir, na Fig. 3.

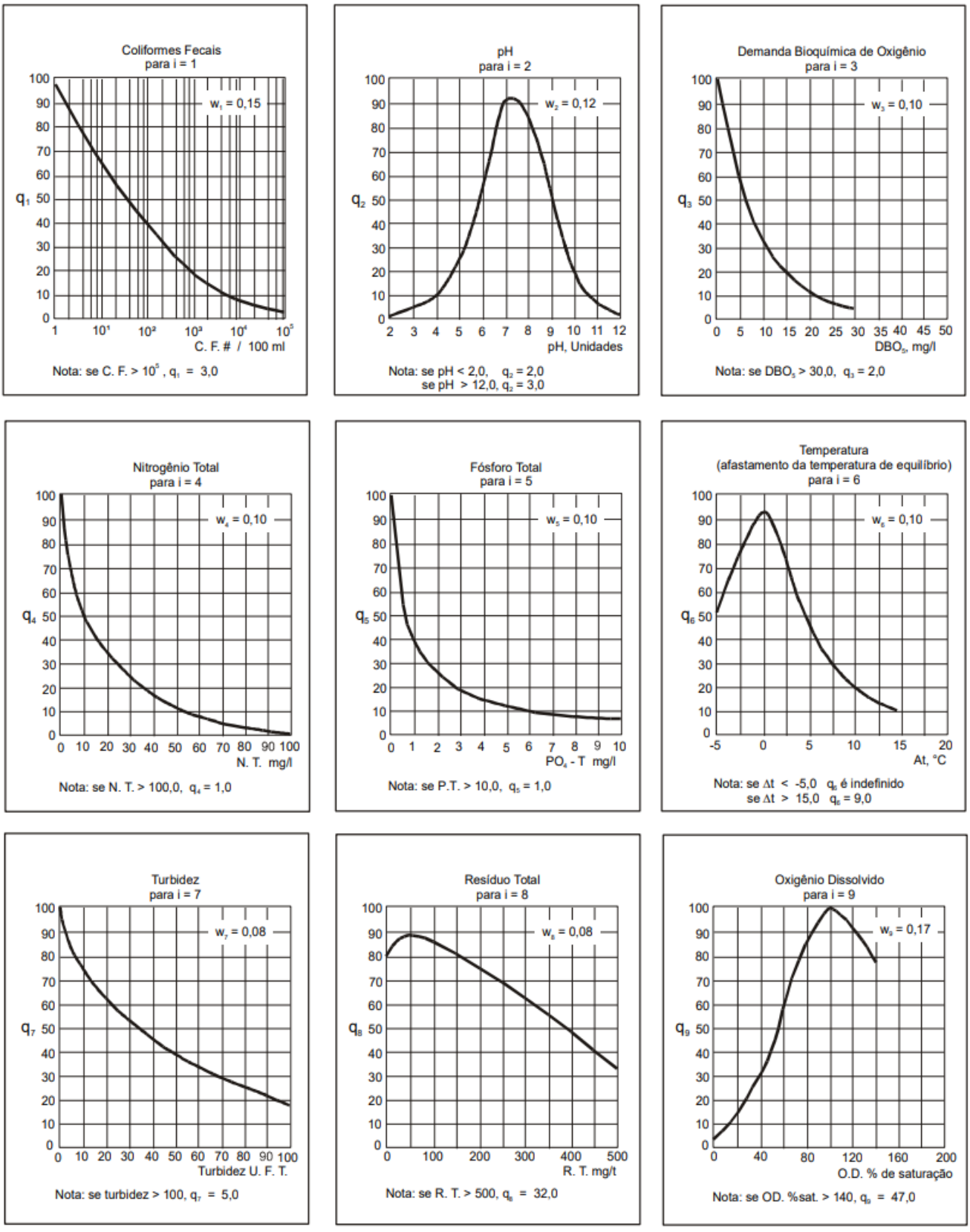


Fig. 3. Relação dos parâmetros biológicos, físicos e químicos abrangidos pelo índice, apresentados juntamente com seus respectivos gráficos de curva média de qualidade e valores de peso (w) Fonte: CETESB, 2017b

O cálculo do IQA é, então, realizado através do produtório ponderado das qualidades de água de cada parâmetro (CETESB, 2017b), conforme equacionado abaixo

$$IQA = \prod_{i=1}^{n} q_i^{w_i}$$

Equação (1)

Sendo:

IQA = índice de qualidade da água;

qi = qualidade do i-ésimo parâmetro, um número de 0 a 100, obtido da respectiva “curva média de variação da qualidade”, em função da sua concentração ou medida;

wi = peso correspondente ao i-ésimo parâmetro, um número de 0 a 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global da qualidade.

Resumidamente, o valor de qualidade (q) de cada parâmetro é obtido através da relação entre a concentração medida experimentalmente em campo e a curva de qualidade definida nos gráficos da Fig. 3. Esse valor da qualidade (q) é, então, elevado ao valor da importância do parâmetro (w), também constante na Fig. 3, de forma que a multiplicação de cada componente (q^w) resulte no valor final de IQA (ANA, 2018b, CETESB, 2017). O IQA obtido é, por fim, enquadrado em uma categoria de qualidade, de acordo com a faixa de valores a qual pertence. Essa categorização do IQA, no entanto, costuma variar de acordo com o estado brasileiro onde o corpo hídrico está inserido (ANA, 2018b), sendo a apresentada a seguir àquela utilizada pela CETESB e adotada para estudos nacionais pela ANA (ANA,2019)

Tab. 2. Categorização do IQA **Fonte:** CETESB, 2017b.

FAIXA IQA	CATEGORIAS
79 < IQA ≤ 100	ÓTIMA
51 < IQA ≤ 79	BOA
36 < IQA ≤ 51	REGULAR
19 < IQA ≤ 36	RUIM
IQA ≤ 19	PÉSSIMO

Apesar do IQA ser um índice capaz de traduzir nove diferentes parâmetros em uma categoria de qualidade, de forma a torna-lo uma importante ferramenta de comunicação e informação entre os órgãos ambientais e a população brasileira (CETESB, 2017b), ele acaba apresentando algumas limitações com relação à sua efetividade.

Como sua metodologia já estabelece previamente os parâmetros que devem ser levados em consideração e, como estes são em sua maioria indicadores da contaminação por efluentes sanitários, o IQA acaba refletindo muito mais a influência de esgotos domésticos, de efluentes industriais de natureza orgânica biodegradável, de nutrientes e de sólidos na qualidade da água, de forma a descartar a inclusão de alguns outros parâmetros importantes que também apresentam toxicidade e ameaças para os corpos hídricos (CETESB - Apêndice D, 2017b; ANA, 2018b). Além disso, observa-se que há uma certa sobreposição entre alguns dos parâmetros escalados para o seu cálculo, o que acaba fornecendo informações redundantes acerca da contaminação da água. É o caso da OD e da DBO, da turbidez e dos sólidos totais e, muitas vezes, dos coliformes termotoletantes e a DBO (Libanio, 2016). Essa sobreposição também acaba restringindo o IQA à obter outros resultados, que ofereceriam um maior contexto acerca do estado real da água. Por fim, salienta-se que a pré-definição dos parâmetros também acaba, muitas vezes, inviabilizando o cálculo do IQA quando não há a disponibilidade do valor experimental de um dos nove parâmetros fixados.

Sendo assim, se torna evidente a importância da adoção de um indicador mais holístico, capaz de oferecer maior flexibilidade com relação aos dados utilizados para cálculo, de forma a fornecer uma leitura mais completa acerca

da qualidade da água sem que haja o risco de se inviabilizar sua aplicação por conta de uma falta de dados.

ICE - Índice de Conformidade de Enquadramento

Este índice, chamado originalmente de CCME-WQI, foi desenvolvido pelo Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) e sua principal vantagem consiste em oferecer flexibilidade em relação aos dados de referência utilizados para seu cálculo (Rickwood et al., 2009), diferentemente do que é empregado pelo IQA.

O ICE é um índice aprovado e endossado como índice global pela Organização das Nações Unidas (ONU) e seu respectivo Sistema de Monitoramento Ambiental Global (Global Environment Monitoring System – GEMS) (Fernandes et al., 2015), se mostrando um índice capaz de ser aplicado em qualquer um dos cinco continentes do mundo, tanto para avaliação da água bruta, como para a tratada, tendo sido citado em diversos estudos desenvolvidos internacionalmente, como na Turquia, na Albânia, mais especificamente nos estudos de Boyacioglu (2010) na Turquia, Damo e Icka (2013) na Albânia, como nacionalmente, no estudo de Jeronimo e Souza (2013) no Rio Grande do Norte, Brasil.

No Brasil, o CCME-WQI é também aplicado para a verificação da condição de conformidade dos corpos hídricos com relação ao seu enquadramento nas classes de água da Resolução CONAMA 357/05. Esta aplicação já foi praticada, inclusive, por órgãos brasileiros gestores de recursos hídricos, como o IGAM (2010) e a ANA (2017), visando a avaliação e publicação de estudos oficiais acerca das condições das bacias brasileiras. Nestes casos, foi adotado para o CCME-WQI a sigla ICE – Índice de Conformidade de Enquadramento, nome que será utilizado no presente capítulo e que é oficialmente adotado pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2017).

Como citado, ao contrário do IQA, o ICE não restringe os parâmetros que devem ser adotados para o seu cálculo, sendo necessário, no entanto, seguir algumas orientações. É fundamental que os parâmetros a serem adotados sejam relevantes para o corpo hídrico em estudo, de forma que

eles tenham relação com os possíveis motivos de degradação da água do rio, com a área de localização da bacia e com os usos da água que são majoritariamente feitos. Além disso, também devem ser seguidas algumas outras regras relacionadas a quantidade de parâmetros a serem adotados e a quantidade de amostragens experimentais anuais desses parâmetros: o cálculo do ICE não deve ser feito com menos de quatro parâmetros e quatro amostras coletadas por ano. Recomenda-se ainda que sejam utilizados no mínimo oito e no máximo vinte parâmetros para o cálculo, e, quanto ao número de amostras, é importante que se estabeleça uma quantidade e uma periodicidade de coleta que seja capaz de captar o comportamento da qualidade perante os fatores de estresse sofridos pelo corpo hídrico e região. Vale ainda destacar que, quando a intenção for avaliar a qualidade da água de determinado trecho do rio ao longo do tempo, é indicado que se adote um período de estudo que equilibre períodos curtos e longos, sendo geralmente, considerado o período de três anos de estudo (CCME, 2012, 2017; Costa, 2016).

Quanto ao cálculo do ICE, este baseia-se na comparação entre os valores obtidos pela rede de monitoramento (valores medidos) e os valores limites constantes na legislação para cada parâmetro de qualidade elencado. Dessa forma, é de fato avaliado o desajuste do corpo hídrico em relação à qualidade que ele deveria ter segundo seu enquadramento em classes (Silva, 2017).

Esse desajuste é calculado por meio da aplicação de três fatores (F1, F2 e F3) indicados abaixo Tab. 3 (CCME, 2017). O CCME, além de elaborar manuais para que os estados definam seus parâmetros de qualidade, como visto na seção anterior, é responsável pela publicação dos manuais que orientam sobre cada um dos fatores, fornecendo suas formulações de cálculo e instruindo sobre toda a aplicação do ICE e a categorização de seus valores finais, que variam de 0 a 100 e são enquadrados em categorias de qualidade, assim como ocorre para o IQA, conforme apresentado na Tab. 4.

Tab. 3. Metodologia de cálculo do ICE

ICE – ÍNDICE DE CONFORMIDADE DE ENQUADRAMENTO		
FATOR	**CONCEITO**	**FÓRMULA**
FATOR F1 Abrangência	Mede, em porcentagem, o número de parâmetros que tiveram, pelo menos uma vez, seus valores medidos em desconformidade com relação aos limites estabelecidos por lei	$$F1 = \frac{número\ de\ variáveis\ que\ violaram}{número\ total\ de\ variáveis\ analisadas}$$ **Equação (2)**
FATOR F2 Frequência	Mede, em porcentagem, a quantidade de testes que apresentaram desconformidade com relação à legislação. Estes testes desconformes são os chamados "testes-falhos" pelo CCME (2017)	$$F2 = \frac{número\ de\ testes\ que\ violaram}{número\ total\ de\ testes}$$ **Equação (3)**
FATOR F3 Amplitude	É aplicado apenas para os testes falhos, pois mede a diferença existente entre o valor medido experimentalmente e o valor limitado por lei (equação 4) O cálculo do F3 exige ainda que se faça, anteriormente, uma soma normalizada das variações (snv) existentes, conforme Equação (5) também indicada na presente tabela.	$$F3 = \frac{snv}{(0{,}01\ x\ snv) + 0{,}01}$$ **Equação (4)** $$snv = \frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta v_i}{número\ total\ de\ coletas}$$ **Equação (5)** Sendo $\Delta\ v$: *1 - Para os casos em que o parâmetro é limitado por valores máximos de concentração* $$\Delta v = \frac{(valor\ do\ teste\ que\ falhou)}{(valor\ do\ padrão)} - 1$$ **Equação (6)**

		ou *2 - Para os casos em que o parâmetro não deve violar um valor mínimo* $$\Delta v = \frac{(valor\ do\ padrão)}{(valor\ do\ teste\ que\ falhou)} - 1$$ **Equação (7)**

Esses três fatores são, portanto, combinados como vetores, de forma que o somatório deles produz um valor único e final, que corresponde, de uma forma geral, ao número de parâmetros que superam os limites definidos por lei, bem como a frequência e a magnitude dessas superações (CCME, 2009). O cálculo do ICE pode então ser obtido pela formula abaixo, sendo interpretado segundo as cinco categorias também apresentadas a seguir, que foram propostas pelo CCME (2017) e são seguidas pela ANA (2012)

$$\mathrm{ICE} = 100 - \left(\frac{\sqrt{F1^2 + F2^2 + F3^2}}{1{,}732} \right)$$

Equação (8)

Tab. 4. Categorias do Índice de Conformidade ao Enquadramento (ICE) e suas atribuições

VALOR ICE	CATEGORIAS	SIGNIFICADO
95 ≤ ICE ≤ 100	**EXCELENTE**	A qualidade de água está protegida com virtual ausência de impactos. A qualidade da água está muito próxima da condição natural. Essa escala de índice é atingida somente quando todos os parâmetros se mantiverem dentro dos padrões do enquadramento imutavelmente.
80 ≤ ICE ≤ 94	**BOM**	A qualidade da água está protegida, apresentando apenas um pequeno grau de impacto. A qualidade da água raramente se desvia da condição natural ou dos padrões estabelecidos pelo enquadramento.
65 ≤ ICE ≤ 79	**REGULAR**	A qualidade da água está protegida, mas ocasionalmente ocorrem impactos. A qualidade da água se desvia dos padrões estabelecidos pelo enquadramento.
45 ≤ ICE ≤ 64	**RUIM**	A qualidade da água é frequentemente afetada. Com frequência os parâmetros de qualidade de água não atendem os padrões estabelecidos pelo enquadramento
ICE ≤ 44	**PÉSSIMO**	A qualidade da água quase sempre está alterada. Os parâmetros de qualidade geralmente não atendem os padrões estabelecidos pelo enquadramento.

Salvo sua formulação e suas regras, a aplicação desse índice como ferramenta de análise da qualidade das águas o torna, então, de extrema importância para o acompanhamento da evolução temporal da qualidade dos corpos hídricos, de modo a proporcionar um processo mais ágil de tomada de decisão aos gerenciadores dos recursos. Além disso, a partir do momento que sua aplicação também possibilita verificar a situação atual dos corpos hídricos com relação a realidade de qualidade que eles deveriam apresentar segundo o enquadramento, se torna possível avaliar a eficácia das ações e investimentos que têm sido aplicadas até então para preservação das águas, para que assim sejam feitos os devidos ajustes nessas estratégias (ANA, 2020; Amaro, 2009). Por fim, cabe destacar que, segundo o CCME (2017), o ICE tem se consagrado em todo o mundo como uma ferramenta de gerenciamento e comunicação quando aplicada corretamente.

Comparativo: IQA versus ICE

Como já abordado, os dois índices apresentados fazem a leitura da qualidade dos corpos hídricos através de uma categorização dos valores

obtidos, que é estabelecida de acordo com uma escala que vai de 0 à 100, como representado na Tab. 5.

A Tab. 5 também traz o comparativo das duas categorizações com relação à escala de 0 à 100. Nela, observa-se que o IQA possui amplitudes menores para as categorias “péssima”, “ruim” e “regular”, havendo uma maior amplitude para as categorias “boa” e “ótima”. Já o ICE distribui as amplitudes de suas categorias de forma mais restritiva: as categorias mais favoráveis, “boa” e “excelente”, possuem amplitudes menores enquanto que as categorias menos favoráveis – péssimo, ruim e regular – ocupam a maior parte da escala. Isso tudo faz com que, pelo IQA, as categorias mais favoráveis – boa e ótima – se iniciem em valores mais baixos, fazendo com que seja mais fácil que os trechos do rio avaliados alcancem uma categoria de qualidade maior com índices não tão elevados. Já pelo ICE, é mais dificultoso que os trechos do rio alcancem as melhores categorias, pois para isso, ele teria que possuir valores mais próximos de 100, pelo menos a partir de 80, tornando-o um índice mais exigente.

Tab. 5. Comparativo entre as escalas classificatórias do ICE e do IQA

VALORES	0	19	20	36	37	44	45	51	52	64	65	79	80	94	95	100
IQA	PÉSSIMO		RUIM		REGULAR				BOA				ÓTIMA			
ICE	PÉSSIMO						RUIM				REGULAR		BOM		EXCELENTE	

Na prática isso significa que o IQA favorece a classificação das águas em categorias de qualidade consideradas mais despreocupantes, enquanto que, quando aplicado outro índice de medição de qualidade, como o ICE, as mesmas águas são categorizadas em interpretações mais restritivas. Isso foi observado e comprovado no estudo do Rio Paraíba do Sul, no qual foi aplicada a metodologia do ICE nos pontos de monitoramento utilizados pela CETESB para a aplicação do IQA, para um período que variou entre 2012 à 2017.

A Tab. 6 relaciona, então, os valores de ICE, calculados por Lopes (2018), com os de IQA, fornecidos pelos relatórios da CETESB dos referidos

anos, indicando-se também o município a qual cada ponto de monitoramento pertence.

Tab. 6. Resultados do ICE e do IQA para os pontos de monitoramento correspondentes ao Rio Paraíba do Sul

ANO		2012		2013		2014		2015		2016		2017	
ESTAÇÕES	MUNICÍPIOS	ICE	IQA	ICE	IQA	ICE	IQA	ICE	IQA	ICE	IQA	ICE	IQA
PARB02050	SANTA BRANCA	77	69	93	75	93	75	93	74	85	69	85	71
PARB02100	SANTA BRANCA	85	72	93	76	76	73	85	75	85	71	85	72
PARB02200	JACAREÍ	71	66	90	69	84	67	77	67	73	63	73	62
PARB02300	S. JOSÉ DOS CAMP.	63	59	59	57	66	62	64	57	63	55	62	57
PARB02310	S. JOSÉ DOS CAMP.	66	59	61	58	77	63	69	58	73	59	72	61
PARB02400	CAÇAPAVA	61	54	66	55	71	53	68	49	67	52	72	58
PARB02490	TREMEMBÉ	56	58	69	63	74	64	75	63	71	60	69	59
PARB02530	PINDAMONHANG.	55	59	68	59	77	64	75	59	56	55	61	57
PARB02600	APARECIDA	42	51	43	49	54	52	47	49	34	50	47	51
PARB02700	LORENA	62	56	69	56	61	54	63	50	63	53	63	56

LEGENDA

VALOR ICE	Categorias
95 ≤ ICE ≤ 100	EXCELENTE
80 ≤ ICE ≤ 94	BOM
65 ≤ ICE ≤ 79	REGULAR
45 ≤ ICE ≤ 64	RUIM
ICE ≤ 44	PÉSSIMO

FAIXA IQA	Categorias
79 < IQA ≤ 100	ÓTIMA
51 < IQA ≤ 79	BOA
36 < IQA ≤ 51	REGULAR
19 < IQA ≤ 36	RUIM
IQA ≤ 19	PÉSSIMO

Observa-se, portanto, que poucos pontos de monitoramento obtiveram a mesma categorização pelo IQA e ICE. Foram apenas 22% deles que tiveram traduções correspondentes. Ainda nota-se que, na maioria das vezes, a divergência se deu entre as classes “boa” do IQA e “Regular” do ICE, comprovando haver, então, uma permissibilidade na aplicação do IQA que, ao fornecer melhores qualidades para trechos ainda poluídos, chama menos atenção para a necessidade investimentos que visariam a recuperação do corpo hídrico, de forma a, consequentemente, acabar permitindo o prolongamento de sua degradação.

Vale ainda destacar que o Rio Paraíba do Sul, além de consistir no maior manancial de sua Bacia - a Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (CBH-PS, 2017), ainda interliga dois dos estados brasileiros mais influentes, nascendo no estado de São Paulo e percorrendo até a divisa com o Rio de Janeiro (CEIVAP, 2011; Demanboro, 2015). Por conta disso e pelo fato da sua região se tratar de uma área de alta industrialização, tanto sua Bacia, como o próprio Rio Paraíba, possuem uma forte influência socioeconômica no país, de forma a serem de extrema importância para o desenvolvimento da região (Braga et al., 2008; Demanboro, 2015).

Devido à esta importância, verifica-se ser altamente necessário utilizar o ICE para a análise da qualidade temporal do Rio Paraíba do Sul, afim de se verificar a eficiência dos programas e ações governamentais aplicadas para a estabilização do rio em seu devido enquadramento.

A Tab. 7 traz, então, os resultados do ICE dos anos de 2012 à 2017, relacionando-os com os municípios de localização das estações de monitoramento. A Tab. 8, em complemento, demonstra a incidência que cada categoria apresentou ao longo do estudo.

Tab. 7. Relação entre estações de monitoramento, municípios e resultados de ICE obtidos

	ANO	2012	2013	2014	2015	2016	2017
ESTAÇÕES	**MUNICÍPIOS**	**ICE**	**ICE**	**ICE**	**ICE**	**ICE**	**ICE**
PARB02050	SANTA BRANCA	77	93	93	93	85	85
PARB02100	SANTA BRANCA	85	93	76	85	85	85
PARB02200	JACAREÍ	71	90	84	77	73	73
PARB02300	S. JOSÉ DOS CAMP.	63	59	66	64	63	62
PARB02310	S. JOSÉ DOS CAMP.	66	61	77	69	73	72
PARB02400	CAÇAPAVA	61	66	71	68	67	72
PARB02490	TREMEMBÉ	56	69	74	75	71	69
PARB02530	PINDAMONHANG.	55	68	77	75	56	61
PARB02600	APARECIDA	42	43	54	47	34	47
PARB02700	LORENA	62	69	61	63	63	63
MÉDIAS ICE (ANUAIS)		**64**	**71**	**73**	**72**	**67**	**69**

Tab. 8. Quantidade de resultados de ICE por categoria

CATEGORIAS	INCIDÊNCIAS	%
EXCELENTE	0	0%
BOM	12	20%
REGULAR	26	43%
RUIM	19	32%
PÉSSIMO	3	5%
TOTAL	60	100%

Os valores apresentados evidenciam, portanto, que de todos os resultados, nenhum trecho do Rio Paraíba do Sul se mostrou em condição excelente de enquadramento, existindo, no entanto, três resultados para a condição péssima. Observa-se ainda que, de uma forma geral, a maioria dos trechos se apresentaram com enquadramento regular, que é uma categoria mediana (Lopes, 2018).

A CETESB (2017a) justifica em seu relatório de 2017 que alguns corpos hídricos do estado de São Paulo podem não estar de acordo com as exigências de suas classes por conta do enquadramento consistir em uma meta a ser atingida ao longo do tempo, através da aplicação de ações de controle de poluições. No entanto, avaliando-se temporalmente as médias anuais, observa-se que os valores de ICE apresentam valores crescentes apenas até 2014, ano a partir do qual os valores se tornam decrescentes, havendo uma pequena melhora apenas de 2016 para 2017 (Fig. 4). Isso comprova que se foi criando um distanciamento da meta de qualidade desejada principalmente nos anos mais atuais, como 2015, 2016 e 2017, indicando haver, na verdade, uma ineficiência das ações de combate à poluição ao longo dos anos (Lopes, 2018). Cabe destacar ainda que esse decréscimo apresentado em 2015 foi justificado pela intensificação das atividades industriais na região, pela seca observada neste período e pelo aumento populacional assistido (CBH-PS, 2016a, 2016b). Esses fatores, além de interferirem no nível de qualidade do rio, acabam interferindo também na quantidade de água disponível para consumo, reforçando ainda mais a importância de ações eficientes de preservação dos recursos hídricos, principalmente em períodos críticos (CBH-PS, 2017).

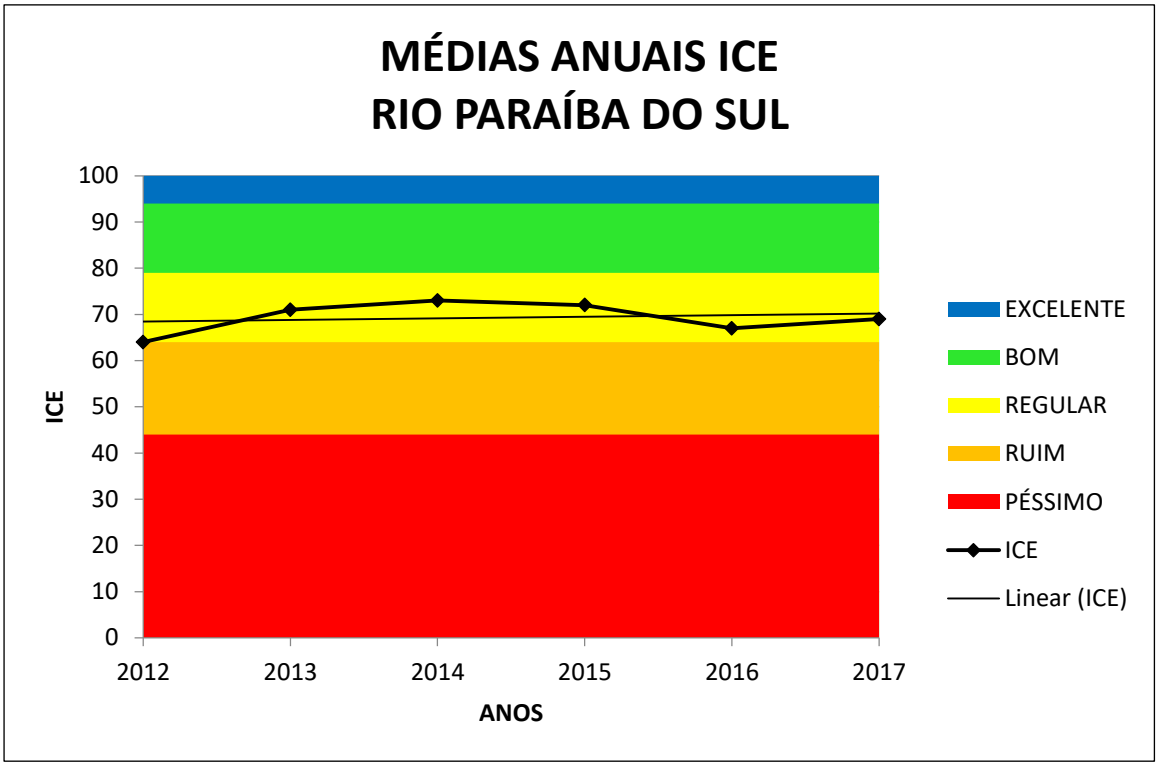


Fig. 4. Gráfico da evolução temporal de conformidade média ao enquadramento do Rio Paraíba do Sul (ICE)

Com relação aos municípios, é possível observar que os pontos que apresentam uma qualidade mais elevada da água são os pertencentes à Santa Branca (Tab. 7). Isso ocorre, pois as estações em questão estão localizadas em pontos mais próximos à nascente do Rio Paraíba do Sul, onde há menor interferência antrópica e, consequentemente, menor degradação das águas. Em contrapartida, observa-se que à medida que o rio vai adentrando os outros municípios, atingindo centros urbanos e regiões mais industrializadas, sua qualidade passa a oscilar entre as categorias "ruim" e "regular". Nesses trechos, de uma maneira geral, os parâmetros que mais se apresentaram desconformes foram a *E. Coli,* o oxigênio dissolvido e o fósforo total, que são parâmetros que geralmente indicam haver forte atividade antrópica nociva ocorrendo na região e cuja presença recorrente em vários municípios indica haver uma falta de controle no combate à essa poluição. No estudo em questão, destacou-se ainda que, dentre as três variáveis, a que mais apresentou desconformidade foi a *E. Coli*, parâmetro responsável por indicar a presença da percolação de fossas e/ou lançamento de esgotos domésticos. Isto acaba evidenciando, portanto, uma grande

dificuldade da região em estabelecer um sistema de coleta e esgoto eficiente (Libanio, 2016). Esse fato foi ainda corroborado pela publicação do Comitê de Bacias, feita em 2016, a Revisão e Atualização do Plano de Bacias da UGRHI 02 - Paraíba do Sul (CBH-PS, 2016a), e pelo Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil de 2019, nos quais foi verificado o mesmo destaque para a *E. Coli*.

Ressalta-se ainda que, para os parâmetros que não apresentaram nenhuma desconformidade ao longo dos anos estudados, notou-se haver uma certa permissibilidade com relação aos limites de concentração estabelecidos na CONAMA 357/05. Muitas vezes, esses parâmetros apresentaram oscilações drásticas de uma medição para a outra, obtendo valores com o dobro ou o triplo de concentração com relação à medição anterior, obtida dois meses antes, e, ainda assim, não entraram em desconformidade com os limites preconizados pela Resolução. Este fato faz com que a própria Resolução tolere a ocorrência variações drásticas nas concentrações em um curto período de tempo, o que acaba, de certa forma, permitindo que haja uma desestabilização na qualidade contínua do rio.

Por fim, destaca-se que essa realidade de afastamento da meta foi também observada em nível nacional, através de estudos coordenados pela ANA. Aplicando o ICE em todos os corpos hídricos com estações de monitoramento existentes, no período de 2001 a 2015, foi possível constatar a existência de uma distância considerável entre a realidade dos rios e suas condições de enquadramento (ANA 2017). Isso indica, então, que as ações governamentais em todo território não têm sido suficientes e/ou eficientes para o alcance das metas. Tendo tudo isto em vista, sugere-se, portanto, que as ações governamentais criem estratégias para prever, prevenir e remediar o agravamento da degradação dos rios, principalmente aqueles de importância econômica do país, para, consequentemente, remediar, prever e prevenir também a diminuição da quantidade de recurso disponível, estabelecendo um combate à poluição mais preparado e eficiente, capaz de ir se aproximando das metas ao longo do tempo até realmente atingi-las.

DIRETIVA QUADRO DA ÁGUA COMO FERRAMENTA PARA GESTÃO DE RESERVATÓRIOS BRASILEIROS

Diferentes ferramentas têm sido empregadas na avaliação da qualidade da água e na gestão de reservatórios brasileiros. Além do IET, já mencionado anteriormente, o Índice de Qualidade da Água em Reservatórios (IQAR) e o Índice de Proteção da Vida Aquática (IVA) são amplamente utilizados por estudos científicos e por órgãos fiscalizadores como instrumento de gestão de reservatórios (Beló et al., 2014; Lima et al., 2017; Souza et al., 2017). Estes índices podem ainda ser utilizados em conjunto com as normativas em curso no país, como a Resolução CONAMA 357/05 que estabelece limites de poluentes sobre diferentes classes de uso de corpos hídricos de água doce (Bueno et al., 2020; Cunha et al., 2013), ou ainda a Resolução CONAMA 302/02 que define critérios e limites de áreas preservadas ao redor do reservatório (Faria et al., 2014).

A partir de diferentes parâmetros físicos e químicos, e em alguns casos, biológicos (Tab. 9), estas ferramentas são capazes de sintetizar as diferentes informações em um único valor, tornando a interpretação dos resultados mais simplificada. Além disso, permite orientar ações de monitoramento e gestão da qualidade da água de reservatórios avaliados.

Por outro lado, estes índices levam em conta somente aspectos da água, desconsiderando a influência que as áreas ripárias e o sedimento exercem sobre o reservatório, bem como a importância da biota ali presente como indicadores de contaminação. Embora importantes, ferramentas de avaliação da qualidade da água, bem como uma legislação protetiva, podem não ser suficientes para a preservação de um reservatório se utilizadas de forma independente e sem uma abordagem definida. A falta de um método integrado de avaliação dificulta ainda a proposição de estudos comparativos baseados em séries históricas de dados entre reservatórios brasileiros.

Deste modo, uma ferramenta que considere diferentes compartimentos ambientais relacionados ao corpo hídrico, bem como o seu entorno poderia trazer informações mais realistas e abrangentes, permitindo o desenvolvimento de um modelo de gestão que atenda às necessidades de cada reservatório.

Tab. 9. Principais ferramentas para avaliação da qualidade da água de reservatórios.

Ferramentas para Avaliação da Qualidade da Água	Variáveis
Índice de Estado Trófico (IET)	Fósforo total, Clorofila-a e Profundidade
Índice de Qualidade da Água (IQA)	pH, Temperatura, Oxigênio dissolvido, Coliformes termotolerantes, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Nitrogênio total, Fósforo total, Turbidez e Resíduo total
Índice de Qualidade da Água em Reservatórios (IQAR)	Déficit de Oxigênio Dissolvido, Clorofila-a, Fósforo total, Profundidade, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Tempo de residência, Nitrogênio inorgânico total, Cianobactérias e Profundidade média
Índice de Variáveis Mínimas para Preservação da Vida Aquática (IPMCA)	pH, Oxigênio Dissolvido, Cobre, Zinco, Chumbo, Cádmio, Mercúrio, Níquel, Cromo total, Surfactantes e Toxicidade
Índice de Proteção para a Vida Aquática (IVA)	IPMCA e IET

Um exemplo de plano de ações que tem se mostrado eficiente na preservação de reservatórios é a Diretiva Quadro da Água (DQA) (2000/60/CE) (CE, 2000). A DQA aprovada pelo Parlamento Europeu em outubro de 2000 é o principal instrumento político da União Europeia voltado à proteção de ecossistemas aquáticos. O principal objetivo desta diretiva é estabelecer um quadro de ação comunitária para a proteção dos corpos hídricos dos países associados a partir de medidas protetivas destinadas aos ecossistemas aquáticos e terrestres, bem como as áreas úmidas que exercem influência sobre corpos hídricos de interesse. Deste modo, medidas como o uso sustentável da água, redução significativa da poluição e cumprimento à legislação foram propostas a fim de assegurar os serviços ecossistêmicos oferecidos pelos corpos hídricos superficiais, subterrâneos e costeiros.

Mais especificamente, em relação às águas superficiais, os Estados-membros devem tomar as medidas especificadas nos Planos de Gestão de Bacias Hidrográficas (PGBH) definidas pela DQA, a fim de garantir a sua exequibilidade.

Dentre estas medidas propostas pela DQA estão: a prevenção contra a deterioração do estado ecológico e químico dos corpos hídricos; proteção, melhoria e recuperação de todos os corpos hídricos, sejam eles naturais ou

artificiais, em especial aqueles impactados, a fim de alcançar equilíbrio químico e ecológico; e a redução progressiva da poluição causada por lançamento de efluentes e por substâncias que possam oferecer risco aos ecossistemas aquáticos.

A DQA consiste de um plano em longo prazo composto por uma série de ações e metas atribuídas a diferentes setores da sociedade e do poder público (Fig. 5), utilizando diferentes variáveis físicas, químicas, biológicas e ambientais para avaliação da qualidade de corpos hídricos europeus. As variáveis físicas e químicas consideradas pela diretiva são temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido, capacidade de neutralização de ácidos, além da determinação de uma série de poluentes sintéticos e orgânicos.

O regime hidrológico e elementos morfológicos do corpo hídrico, como escoamento, tempo de residência, ligações com águas subterrâneas, profundidade, estrutura do substrato e das margens, são também considerados a fim de se compreender o estado da qualidade hidromorfológica do ambiente de interesse.

A qualidade biológica dos corpos hídricos, por sua vez, é avaliada a partir do estudo da composição e abundância das comunidades de fitoplâncton, macroalgas, angiospermas, invertebrados bentônicos e fauna piscícola.

Além disso, a DQA também considera possíveis efeitos tóxicos agudos e crônicos sobre diferentes grupos taxonômicos, como algas e/ou macrófitas, dafinídeos e peixes.

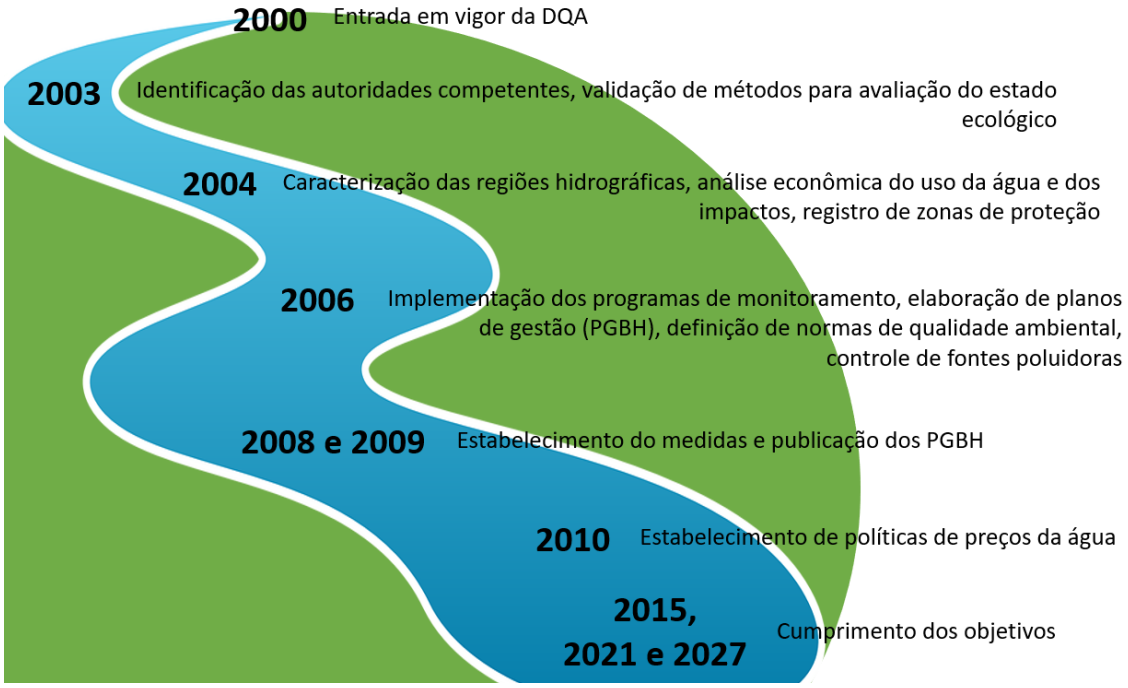


Fig. 5. Principais ações propostas pela Diretiva Quadro da Água (DQA) (2000/60/CE).

A implementação de um plano de ações que utilize uma abordagem mais ampla, no que diz respeito às variáveis associadas à preservação dos ecossistemas aquáticos, poderia trazer resultados mais relevantes para a conservação dos reservatórios brasileiros. Entretanto, para que uma agenda como a DQA seja implementada no Brasil, é necessário que algumas mudanças sejam promovidas no campo político e social.

Evidentemente que para obter resultados tão relevantes em relação à preservação de mananciais, é necessário um grande investimento em tecnologias e mão-de-obra especializada por parte do poder público. Assim, seria possível desenvolver e implementar metodologias mais rápidas, eficazes e de baixo custo que considerem as especificidades de cada corpo hídrico. Entretanto, além do investimento técnico-científico, o Brasil necessita implementar uma agenda que promova a conscientização ambiental de sua população. Uma vez conscientizado, o indivíduo reflete sobre o seu papel como parte do problema e da solução. Assim, a comunidade poderia, juntamente com os órgãos públicos, atuar na proposição de uma legislação protetiva, bem como no cumprimento da mesma, trazendo resultados mais significativos em relação à conservação de reservatórios brasileiros.

CONCLUSÃO

A construção do panorama internacional e nacional das diretrizes de qualidade hídrica indicou haver necessidade de revisão na legislação brasileira em vigor, revisão esta que poderá ser conduzida conforme os pontos e sugestões levantadas no Quadro 2 e as considerações do item 8. De uma forma geral, destaca-se ser essencial a busca por indicadores de qualidade mais ecossistêmicos e por conhecimentos atualizados acerca da nocividade de novas substâncias, de forma que se inclua na Resolução conceitos mais modernos e mais condizentes com a realidade atual dos rios. Sugere-se também a criação de mecanismos legais que incentivem à mobilidade entre as classes, para que as massas de água enquadradas em classes menos restritivas sejam estimuladas a elevarem seus padrões de qualidade, visando atingir condições que garantam a propagação e preservação da vida aquática e não somente o uso para o qual foram atribuídas, como no caso da Classe 4, que é praticamente um esgoto a céu aberto. Inclusive, indica-se também a repaginação desta mesma classe (IV), para que até mesmo a classe menos restritiva da legislação não seja permissiva à degradação, como é atualmente. Evidencia-se, por fim, que a regionalização dos parâmetros e padrões de qualidade é mais do que uma tendência internacional, sendo um ato necessário, particularmente para um país de dimensões continentais como o Brasil, para que se adquira um maior entendimento das peculiaridades de cada região e, consequentemente, se obtenha maior sucesso nas ações governamentais para a preservação das águas do país, auxiliando na garantia da sua disponibilidade para os usos múltiplos e gerações futuras. Há também a necessidade de ampliação da rede de monitoramento nacional, mas numa etapa anterior, é importante a integração das redes estaduais à nacional, seguindo suas premissas, permitindo rapidamente ampliar a base de dados.

Com relação aos indicadores de qualidade, o comparativo entre os resultados do IQA e ICE para o Rio Paraíba do Sul demonstrou haver uma defasagem na fiscalização por meio da aplicação do IQA, que constatou qualidades otimistas para águas fora de seu enquadramento. O ICE, além de ter se mostrado mais restritivo, de forma a tornar a leitura da qualidade mais crítica, possibilitou o acompanhamento da situação dos corpos hídricos com

relação àquela planejada pelo enquadramento, permitindo, portanto, que se analise a eficácia das ações governamentais e dos investimentos aplicados para a preservação das águas, sendo sua adoção de suma importância para a gestão hídrica. Assim, os resultados obtidos com a aplicação do ICE no estudo de caso sugerem a ocorrência de falhas na tomada de providências por parte do poder público para o estabelecimento da qualidade necessária para o Rio Paraíba do Sul, uma vez que este se mostrou, em grande parte do período estudado e em grande parte de sua extensão, desconforme com relação aos padrões de qualidade exigidos pela sua classe. Ainda, caso o observado no Paraíba do Sul ocorra em muitas massas de águas brasileiras, demonstrará a extrema urgência em alterar princípios que regem os programas de monitoramento hoje em cursos em muitos estados.

Por fim, sabendo-se que o objetivo final da gestão da qualidade é a conservação e proteção dos recursos hídricos brasileiros para as gerações presentes e futuras, conclui-se que há falta de eficiência tanto nas diretrizes tomadas pela Resolução CONAMA 357/05, que necessitam aprimoramento, como no atendimento ao enquadramento, que se mostrou não ser efetivamente aplicado no Rio Paraíba do Sul e que sugere ocorrer o mesmo na maioria dos corpos hídricos brasileiros. Assim, para que se tenha um aperfeiçoamento da gestão hídrica, espera-se que exista um incentivo maior e uma cobrança mais incisiva do governo federal para que todos os governos e/ou órgãos ambientais estaduais, sem exceção, estabeleçam diretrizes mais adequadas regionalmente e, principalmente, aprimorem suas redes de monitoramento hídrico, passando a adotar realmente o enquadramento como ferramenta de planejamento, sem espaço para a extrapolação dos limites pré-estabelecidos ou para a adoção de índices de qualidade permissivos. Também cabe à população acompanhar a qualidade de nossos mananciais, através de ONGs, corroborando o observado pelas agências de monitoramento oficiais, mas também para cobrar mudanças de rumo sempre que se fizerem necessárias, visando atingir sustentabilidade em médio e longo prazo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Achary, V.M.M. et al., 2008. Aluminium induced oxidative stress and DNA damage in root cells of Allium cepa L. Ecotoxicology and Environmental Safety, New York, v.70, p.300-310

Amaro, C.A., 2009. Proposta de um índice para avaliação de conformidade da qualidade dos corpos hídricos ao enquadramento. 2009. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Hidráulica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009

Araújo, S.A.M.,2014. Desenvolvimento e validação de um método analítico (SPE-HPLC) para determinação de compostos emergentes em águas superficiais. Tese (Doutorado em Engenharia Civil - Saneamento Ambienta). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014

ANA, 2017. Agência Nacional de Águas, 2017. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2017: relatório pleno. Brasília, DF: ANA, 2017. 169p.

ANA, 2019. Agência Nacional de Águas. Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil. Brasília, DF, 2019. 110p. Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/static/media/conjuntura-completo.bb39ac07.pdf>. Acesso em 15 fev. 2020.

ANA, 2020. Agência Nacional de Águas. Indicadores de Qualidade - Índice de qualidade das águas (IQA). Brasília, DF. Disponível em: <http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx#_ftn9>. Acesso em 09 jan. 2020

Barros, C.M. et al., 2015. Análise comparativa entre os sistemas de gestão da água: Brasil, Estados Unidos, Alemanha, África do Sul. Universidade de São Paulo, 2015.

Beló, A., Mathias, A. L., Gontarski, C.A.U. Comparison of the physical, chemical and biological parameter magnitudes and cyanobacterial bloom in the Alagados reservoir of Ponta Grossa - PR. Revista Ambiente e Água, v.9, n.3, p.445-458, 2014.

Boyacioglu, H., 2010. Utilization of the water quality index method as a classification tool. Environmental Monitoring and Assessment, v. 167, n. 4, p. 115-124, 2010

Braga, P.F. et al., 2008. Pacto federativo e gestão de águas. Estudos Avançados, 2008, São Paulo, v.22, n.63, 2008.

BRASIL, 1986. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução No. 20, de 8 de junho de 1986. Diário Oficial da União. Brasília, DF: SEMA. 14 p. 1986.

BRASIL, 1997. Lei Federal nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997. Diário Oficial da União, Brasília, DF, de 9 de janeiro de 1997.

BRASIL, 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução No. 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União. Brasília, DF: SEMA. 27 p. 2005.

Brito, L.T.L., Silva, A. S., Porto, E. R., 2007. Disponibilidade de Água e a Gestão dos Recursos Hídricos. In: Brito, L.T.L., Moura, M.S.B., Gama, G.F.B. (Ed.) Potencialidades da Água de Chuva no Semiárido Brasileiro. Petrolina, PE: Embrapa Semiárido, 2007, pp.15-32

Bueno, A.S., Rodrigues, E.S., Maruyama, L.S., Castro, P.M.G. Evaluation of water quality in fee-fishing ponds located in Guarapiranga's sub basin, Upper Tietê River basin, São Paulo State. Brazilian Journal of Biology, v. 80, n.2, p. 319-329, 2020.

Cardoso-Silva, S., Ferreira, T., Pompeo, M.L.M., 2013. Diretiva Quadro D'Água: uma revisão crítica e a possibilidade de aplicação ao Brasil. Ambient. Soc., São Paulo, v. 16, n. 1, p. 39-58. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1414-753X2013000100004>. Acesso em 20 de mai. 2020.

CBH-PS, 2016a. Comitê das Bacias Hidrográficas do Rio Paraíba do Sul. Revisão e Atualização do Plano de Bacias da UGRHI 02 - Paraíba do Sul - Plano de Bacia. São Paulo, 2016a.

CBH-PS, 2016b. Comitê das Bacias Hidrográficas do Rio Paraíba do Sul. Revisão e Atualização do Plano de Bacias da UGRHI 02 - Paraíba do Sul - Relatório de Situação. São Paulo, 2016b.

CBH-PS, 2017. Relatório de Situação da UGRHI 02 - Ano base: 2016. São Paulo, 2017.

CCME, 2011. Canadian Council f Ministers Of The Environment. Canadian Environmental Quality Guidelines: Introduction, 2011. Updated. In: CCME. Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg. 1999.

CCME, 2001. Canadian Council f Ministers Of The Environment. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Introduction. - revisada - Ottawa, CA. 2001.

CCME, 2003. Canadian Council f Ministers Of The Environment. Guidance on the Site-Specific Application of Water Quality Guidelines in Canada: Procedures for Deriving Numerical Water Quality Objectives. In: CCME. Canadian Environmental. Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Site-Specific Guidance, Winnipeg. 2003.

CCME, 2006. Canadian Council f Ministers Of The Environment. Developing Biocriteria as a Water Quality Assessment Tool in Canada: Scoping Assessment, North Vancouver, 2006.

CCME, 2007. Canadian Council f Ministers Of The Environment. A Protocol for the Derivation of Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. In: CCME. Canadian Environmental Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Protocol, Winnipeg. 2007.

CCME, 2014. Canadian Council f Ministers Of The Environment. Canadian Environmental Quality Guidelines, 2014. Disponível em: <https://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/>. Acesso em 20 jan. 2020

CCME, 2017. Canadian Council f Ministers Of The Environment. Water Quality Index: User's Manual 2017 Update. In: Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. 2017

CCME, 2020. Canadian Council f Ministers Of The Environment. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Factsheets: Fichas técnicas das substâncias consideradas nocivas. Canadá, CA. Disponível em: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html#void>. Acesso em: 16 fev. 2020.

CEIVAP, 2011. Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Estudos para identificação, localização e quantificação das causas da proliferação de plantas aquáticas, principalmente macrófitas, ao longo da calha do rio Paraíba do Sul, inclusive em braços mortos, reservatórios e afluentes, 2011.

CETESB, 2017. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2016. São Paulo: 2017.

CETESB, 2017a. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatórios de Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo (2009-2017). 2017a. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em 29 ago. 2018

CETESB, 2017b. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo - APÊNDICE D, 2017b. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em 06 mar. 2020

CIS, 2003. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/ 60/EC). Guidance Document N° 10. River and Lakes Guidance on Typology, Reference Conditions and Classification Systems. 94p.

Corrêa, M.A., 2007. Desenvolvimento de indicadores de sustentabilidade para gestão de recursos hídricos na UGRHI Tietê-Jacaré (SP). 2007. 233f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, 2007.

Cunha, D.G.F., Calijuri, M. C., Lamparelli, M. C., Menegon, N. Resolução CONAMA 357/2005: Análise espacial e temporal de não conformidades em rios e reservatórios do Estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005-2009). Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 19, n. 2, p. 159-168, 2013.

Damo, R., Icka, P. 2013. Evaluation of water quality index for drinking water. Polish Journal of Environmental Studies, v. 22, n. 4, 1045-1051, 2013.

Demanboro, A.C., 2015. Gestão ambiental e sustentabilidade na macrometrópole paulista - Bacia do Rio Paraíba do Sul. Soc. nat., Uberlândia, v. 27, n. 3, p. 515-529, Dez. 2015.

Diniz, L.T., 2006. Efetivação das Metas de Qualidade de Águas Superficiais no Brasil. 2006. 159f. Tese (Mestrado Ciência Ambiental), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006

Dutra, A.S.F., Navoni, J.A., Amaral, V.S., 2019. Percepção do Risco Ambiental de uma População Exposta a Atividade de Mineração no Semiárido Nordestino. Revista Educação Ambiental em Ação. No. 67. Disponível em: http://www.revistaea.org/artigo.php?idartigo=3600. Acesso em 20 mai. 2020.

EC, 2000. European Commission. Directive 2000D 60D EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. Oficial Journal 22 December 2000 L 327D 1. European Commission, Brussels.

EMBRAPA, 2018. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano. Notícias. Estudos socioeconômicos e ambientais. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32796742/contaminantes-emergentes-podem-ser-uma-ameaca-na-agua-para-consumo-humano>. Acesso em 20 mai. 2020.

Faria, L.C., Júnior, F.C.A., Tonello, K.C., Valente, R.O.A. Reflexos das alterações no Código Florestal Brasileiro em Áreas de Preservação Permanentes de duas propriedades rurais em Itu e Sarapuí, SP. Revista Ambiente e Água, v.9, n.3, p. 445-458, 2014.

Fernandes, N., Scalize, P., 2015. Comparação entre dois métodos para determinação da qualidade da água tratada. Ciência & Engenharia, Uberlândia. v. 24, p. 85-93, 2015.

Ferreira, K.C.D. et al., 2015. Adaptação do índice de qualidade de água da National Sanitation Foundation ao semiárido brasileiro. Revista Ciência Agronômica, Fortaleza, CE, 2015.

Fusconi, A. et al., 2006. Effects of cadmium on meristem activity and nucleus ploidy in roots of Pisum sativum L. cv. Frisson seedlings. Environmental and Experimental Botany, Elmsford, v.58, p.253–260.

Gomes, J.L., Barbieri, J., 2004. Gerenciamento de recursos hídricos no Brasil e no Estado de São Paulo: um novo modelo de política pública. Cad. EBAPE.BR, Rio de Janeiro , v. 2, n. 3, p. 01-21, Dez. 2004.

Granziera, M.L.M., 2001. Direito de Águas: disciplina jurídica de águas doces. Atlas. São Paulo. 245 p.

Guerra, R.C., 2009. Estudo do lodo gerado em reator biológico, pelo tratamento da água de produção do petróleo, no Terminal Marítimo Almirante Barroso, município de São Sebastião, SP. visando sua disposição final. 126p. Tese (Doutorado em Microbiologia Aplicada) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro/SP.

IBAMA, 2018. Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatórios de comercialização de agrotóxicos, 2018. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/relatorios/quimicos-e-biologicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em 20 jan. 2020

Jeronimo, C.E. de M., Souza, F.R.S. Determinação do índice de qualidade da água da lagoa de Extremoz, RN: Série temporal e correlação a índices pluviométricos. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 10, n.10, p. 2219-2232, 2013. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/7888/0>. Acesso em: 20 mai. 2020.

Krewski, D., et al., 2007. Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. Journal of toxicology and environmental health, Washington, v.10, p.1–269.

Kummerer, K., 2011. Emerging Contaminants. Treatise on Water Science. PETER, W. Oxford: Elsevier: 69-87 p. 2011.

Kuster, M. et al., 2008. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). Journal of Hydrology, v. 358, p. 112 - 123, 2008.

Lacerda, C.S., Cândido, G.A., 2013. Modelos de indicadores de sustentabilidade para gestão de recursos hídricos. In: Lira, W.S.; Cândido, G.A., orgs. Gestão sustentável dos recursos naturais: uma abordagem participativa [online]. Campina Grande: EDUEPB, 2013, pp. 13-30. ISBN 9788578792824.

Laura, A.A., 2004. Um método de modelagem de um sistema de indicadores de sustentabilidade para gestão de recursos hídricos – MISGERH: o caso da bacia

dos Sinos. 2004. 506 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004

Leite, G.S., Afonso, R.J.C.F., Aquino, S. F. 2010. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. Química nova, v. 33, n. 3, p. 734-738, 2010.

Libanio, M., 2016. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Campinas, SP: Editora Átomo, 2016. 638p. 4ª edição.

Lima, R.S., Alves, J.P.H. Avaliação da qualidade da água dos reservatórios localizados nas bacias hidrográficas dos rios Piauí-Real, utilizando o índice de qualidade da água (IQA). Scientia Plena, v. 13, n. 10, p. 1-10, 2017.

Lippi, A.M.F. et al., 2014. Características físico-químicas e toxicológicas do Clomazona. RevInter - Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade, v. 7, n. 1, p. 24-39, 2014.

Lopes, A.K.K.C. 2018. Diagnóstico acerca da eficiência brasileira na gestão de qualidade dos recursos hídricos: uma revisão sobre a aplicação da ferramenta legislativa de enquadramento dos corpos d'água segundo seus usos preponderantes. 2018. 125f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

Martins, M.F; Candido, G.A., 2010 Indicadores de Desenvolvimento Sustentável para Localidades: uma proposta metodológica de construção e análise. In: CANDIDO, G.A. Desenvolvimento Sustentável e Sistemas de Indicadores de Sustentabilidade: formas de aplicação em contextos geográficos diversos e contingências especificas. Campina Grande – PB: Ed. UFCG, 2010. Cap. 1.

Mechi, A., Sanches, D.L. 2010. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. Estud. av., São Paulo, v. 24, n. 68, p. 209-220.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2018. Vigilância em saúde: Agrotóxicos. Disponível em: <http://portalms.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilanciaambiental/vigipeq/contaminantes-quimicos/agrotoxicos>. Acesso em 20 de out. 2018.

Miranda, G. M.; Braga, R., 2011 Indicadores de desempenho na gestão dos recursos hídricos nos municípios das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Revista GEONORDESTE, Sergipe, Ano XXII, n. 2, p. 96-113, 2011.

MMA; IBAMA, 2004. Avaliação dos valores máximos estabelecidos para os parâmetros das classes de águas. MMA e IBAMA, Brasília, Jun. 2004.

Peake, B.M., Braund, R., 2009. Environmental Aspects of the Disposal of Pharmaceuticals in New Zealand. Chemistry in New Zealand, v. 73, n. 2, p. 58-63, 2009.

Pereira, B.R.F. 2019. Mineração de scheelita no Semiárido Potiguar: avaliação da qualidade e percepção ambiental em áreas degradadas por esta atividade antrópica. 79 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). PRODEMA/UFRN, Natal, 2019

Pizella, D., 2006. Análise da sustentabilidade ambiental do sistema de classificação das águas doces superficiais. 2006. 172 f. Tese (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental). USP, São Carlos, 2006

Rickwood, C.J., Carr, G.M., 2009. Development and sensitivity analysis of a global drinking water quality index. Environmental Monitoring and Assessment, v. 156, n. 1-4, p. 73-90, 2009.

Rodríguez-Olarte, D., Barrios, M., Caputo, L., Fierro, P., Jiménez-Prado, P., Navarro, E., Macchi, P., Mojica. J.I., Molinero, J., Montoya, J.V., Pantoja, A., Pompêo, M., Ríos-Touma, B., Teixeira de Mello, F., Tobón, F., Torremorell, A., Villalba, A., Villamarín, C. 2020. Criterios para la evaluación de estresores y parámetros en la estimación del estado ecológico de ríos en Suramérica. Serie Publicaciones Especiales. Museo de Ciencias Naturales. Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado (UCLA). Barquisimeto, Lara. Venezuela.68 pp.

Samardakiewicz, S., Woźny, A. 2005. Cell division in Lemna minor roots treated with lead. Aquatic Botany, Amsterdam, v.83, p.289–295.

Santos, M.L.V., Santos, E. N., Filho, J. T. S. 2015. O Rio Paraíba do Sul e o abastecimento no estado do Rio de Janeiro. Semioses, Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p. 36-42, jan./jun. 2015.

SAVEH, Sistema de Autoavaliação da Eficiência Hídrica, 2016. A disponibilidade de água no mundo e no Brasil. 2016. Disponível em: <https://saveh.com.br/artigos/a-disponibilidade-de-agua-no-mundo-e-no-brasil/>. Acesso em 26 abr. 2018.

Schiesari, L., Grillitsch, B., 2011. Pesticides meet megadiversity in the expansion of biofuel crops. Front Ecol Environ 9: 215–21, 2011

SEMAD., 2008. Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Glossário de Termos Relacionados à Gestão de Recursos Hídricos. In: Publicação específica para a I Oficina do Sistema Estadual de Informações sobre Recursos Hídricos. Disponível em: < http://www.conhecer.org.br/download/GESTAO%20HIDRICA/leitura%20anexa%202.pdf>. Acesso em 20 mai. 2020

Setti, A.A. et al., 2000. Introdução ao Gerenciamento de Recursos Hídricos. 2a edição. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, 2000. 207p.

Silva, B.S.F. et al., 2016. Características físico-químicas e toxicológicas do Espinosade. Limeira: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – FACULDADE DE TECNOLOGIA, 2016.

Silva, D.C.V.R. 2013. Toxicidade da água e sedimento dos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro, na Região Metropolitana de São Paulo. 141 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. Departamento de Ecologia. São Paulo.

Silva, J.F.A., Pereira, R. G. 2019. Panorama global da distribuição e uso de água doce. Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais, v.10, n.3, p.263-280, 2019. DOI: http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2019.003.0023

Silva, J.S. 2008. Análise Das Diretrizes Do Plano Nacional De Recursos Hídricos No Contexto Internacional De Governança Da Água. 2008. Dissertação de TCC -

Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.

Silva, S.C., Mariani, C.F., Pompêo, M., 2015. Análise crítica da resolução CONAMA N° 357 à luz da Diretiva Quadro da Água da União Europeia: estudo de caso (Represa do Guarapiranga - São Paulo, Brasil). In: Marcelo Pompêo, M., MoschiniCarlos, V., Nishimura, P.Y., Silva, S.C., Doval, J.C.L. Ecologia de reservatórios e interfaces. São Paulo, SP: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015, p. 367 - 375.

Souza, E. G., Studart, T.M.C., Pinheiro, M.I.T., Campos, J.N.B. Segurança hídrica no reservatório Castanhão-CE: Aplicação da matriz de sistematização institucional. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 22, n. 5, p.877-887, 2017.

Souza, R. R., 2011. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de disruptores endócrinos resultantes de atividades antrópicas nas águas da região do rio Paraíba do Sul, SP. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2011.

Tundisi, J.G. (Coord.), 2014. Recursos hídricos no Brasil: problemas, desafios e estratégias para o futuro. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2014, 76 p.

USEPA, 2015. United States Environmental Protection Agency. Title 40: Protection of Environment - PART 131: Water Quality Standards, Subpart B: Establishment of Water Quality Standards, §131.10: Designation of uses, 2015.

USEPA, 2016. United States Environmental Protection Agency. Priorities for Water Quality Standards and Criteria Programs - FY 2017-2018, 2016.

USEPA, 2018a. United States Environmental Protection Agency. Summary of the Clean Water Act, 2018a

USEPA, 2018c. United States Environmental Protection Agency. Water quality standards: basic information. 2018c.

Vasconcellos, M.C., Pagliuso, D., Sotomaior, V.S., 2012. Fitorremediação: Uma proposta de descontaminação do solo. Estudos de Biologia Ambiente e Diversidade.vol. 34, n 83, p. 261-267, jul/dez.

Waldman, M., 2016. Recursos hídricos e rede urbana mundial: dimensões globais da escassez (Anais). Anais do XIII Encontro Nacional de Geógrafos, João Pessoa (PB), Editora Kotev, 2016.

WWAP, World Water Assessment Programme, 2018. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2018: resumo

executivo. Colombella: UNESCO, 2018. 12 p.

Zeidemann, V.K., 2001. O Rio das Águas Negras, p.62-87. In: Oliveira, A.A., Daly, D. (Eds.). Florestas do Rio Negro. Companhia das Letras, São Paulo. 344p.

CAPÍTULO XVIII

Geração de bioeletricidade em corpos hídricos

*Gilmar Clemente Silva[1,2], Rodrigo José Marassi[1,3], Mariella Belén Galeano López[1,2], Luísa Jardim Faria de Araújo e Sousa[1,2], Teresa Cristina Brazil de Paiva[3], Fabiana Soares dos Santos[1,2]

[1]Grupo de Eletroquímica e Energia da UFF - Geuff, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro
[2]Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental - PGTA, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro
[3]Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo

*gilmarcs@id.uff.br

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-18

RESUMO

O estudo científico e a compreensão do funcionamento dos ecossistemas aquáticos tornam-se cada vez mais importantes devido à fatores climáticos, à atividade antropogênica, e ao potencial desses ambientes em produzir tecnologias sustentáveis. A célula a combustível microbiana (*MFC*) é uma tecnologia recente, na qual é possível gerar energia elétrica de forma sustentável, aproveitando o metabolismo de bactérias eletroquimicamente ativas, como por exemplo as dos gêneros *Geobacter*, *Shewanella* e *Clostridium*. Embora ainda muito novo, este conceito alternativo de produção de eletricidade já ultrapassou as fronteiras do laboratório, estendendo-se para aplicações tecnológicas em tratamento de águas residuárias, biossensores e dipositivos *self-powered*. As *MFCs* geralmente utilizam microrganismos em consórcios, coculturas ou culturas puras como biocatalisadores para oxidar substâncias e transferir os elétrons da reação de oxidação para o eletrodo. Na configuração mais comum há separação dos compartimentos anódicos e catódicos por uma membrana polimérica trocadora de prótons. Entretanto, nas configurações destinadas à ambientes aquáticos os microrganismos já estão presentes no ambiente em que o dispositivo é montado. Além disso, a maioria das montagens é feita sem membrana de separação, ou seja, catodo e anodo encontram-se contíguos em um mesmo ambiente. Quando o anodo (local onde ocorre a oxidação com geração de elétrons) está inserido nos sedimentos anaeróbicos, por exemplo de um lago, o dispositivo é chamado célula a combustível sedimentar (*SMFC*). Nesta montagem a parte catódica fica mais na superificie da água (região aeróbica), onde o oxigênio pode ser reduzido pelo elétron gerado durante o metabolismo, juntamente com os prótons oriundos da oxidação. O primeiro protótipo de uma *SMFC* foi implantado no rio Potomac, em Washington, EUA em 2008, e tinha capacidade para produzir 18,5 mW/m^3. Também em 2008 surgiu na Holanda um conceito de *MFC* chamado de célula a combustível microbiana em plantas vivas (*Plant-MFC*), onde o material exsudado pelas raízes das plantas é oxidado e os elétrons são

coletados por um condutor, enquanto os prótons se difundem até atingir o catodo, gerando uma corrente elétrica. Este conceito de *MFC* pode ser construído com plantas terrestres ou aquáticas, portanto com grande aplicação em corpos hídricos. Embora a potência gerada por estes dispositivos ainda seja relativamente baixa, da ordem de miliwatts, é possível operar pequenos equipamentos eletrônicos para monitoramento remoto em corpos hídricos.

Palavras-Chave: Bioeletricidade; Elétrons; Corpos hídricos; MFC; Sustentabilidade

INTRODUÇÃO

A sociedade atual é fortemente dependente de tecnologias que usam os combustíveis fósseis como fonte de energia. Entretanto, a dependência destas tecnologias vem ocasionando problemas ambientais principalmente ligados à poluição atmosférica. Adicionalmente, os combustíveis fósseis são considerados recursos naturais não renováveis. Diante desta realidade, o estudo de fontes alternativas de energia surge como uma necessidade para garantir o desenvolvimento sustentável das atuais e futuras gerações.

Dentre as fontes alternativas de produção de energia, a bioenergia surge como uma forma com grande potencial de aplicação, além de ser renovável e possuir baixo impacto ambiental. A bioenergia compreende a energia obtida a partir da transformação química da biomassa. Entre as fontes já estabelecidas destacam-se a produção de bioetanol, biodiesel e biogás, além de tecnologias emergentes como bio-hidrogênio e as células a combustível microbianas, ou simplesmente *MFCs*.

As *MFCs* são dispositivos bioeletroquímicos capazes de converter a energia química das substâncias diretamente em energia elétrica. Isso é possível pela ação de microrganismos, mais especificamente bactérias eletroativas, que usam a matéria orgânica como fonte de carbono e conseguem transferir o elétron oriundo do seu metabolismo para um eletrodo (sólido condutor elétrico). Atualmente existem diversas configurações de *MFCs*, entre elas algumas podem ser utilizadas na produção de energia em ecossistemas aquáticos.

Os ecossistemas aquáticos e as áreas úmidas (áreas de transição entre os ecossistemas aquáticos e terrestres) constituem uma zona importante para a manutenção da biodiversidade e aumento da segurança hídrica da

população, desempenhando várias funções ecológicas como a recarga de água subterrânea, a proteção contra enchentes, a retenção de macro e micronutrientes, abrigo de espécies endêmicas, entre outras.

Apesar de prestarem importantes serviços ambientais, os ecossistemas aquáticos são frágeis e sensíveis, pois embora tenham capacidade de se adaptar às mudanças externas, este processo é lento e exige acompanhamento minucioso, necessitando de mais estudos científicos para compreensão de seu funcionamento.

Dentro desta perspectiva, a ciência eletroquímica pode dar contribuições valiosas para produção de energia em ecossistemas aquáticos, por meio da aplicação das chamadas células a combustível microbianas do tipo sedimentar (*SMFCs*) e em células a combustível microbiana em plantas vivas (*Plant-MFCs*). Esses dispositivos podem transformar a energia química dos compostos orgânicos, presentes em sedimentos ou em raízes de plantas aquáticas, diretamente em energia elétrica.

Neste capítulo será abordado o desenvolvimento das *MFCs* e aplicações desta tecnologia em corpos hídricos como lagos, córregos e mangues, por meio das reações que ocorrem em sedimentos ou na superfície das raízes de plantas aquáticas.

Bioeletricidade e desenvovimento das *MFCs*

O fenômeno da bioeletricidade foi primeiramente registrado por Luigi Aloisio Galvani, o qual por volta de 1786 observou a passagem de corrente elétrica em músculos e células nervosas de rãs (Malmivuo e Plonsey, 1995). Ao dissecarem uma rã com um bisturi, Galvani e seus alunos, perceberam que o animal embora morto, se contraía vigorosamente e concluíram que bastava tocar nos músculos da rã com um instrumento feito com dois metais diferentes, para que as contrações ocorressem. Então iniciaram experimentos para tentar provar que a corrente elétrica era proveniente de seres vivos e que o corpo da rã continha uma “carga elétrica”. Entretanto, em 1794, Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta descobriu que os tecidos animais não eram, necessariamente, indispensáveis para geração de corrente elétrica (Malmivuo e Plonsey, 1995). Originou-se então um grupo defensor da “eletricidade animal” e outro da “eletricidade metálica”. Em 1799, um ano após a morte de Galvani,

Volta consegue provar que a reação da rã se dava em razão da presença de ácidos no corpo do animal, concluindo que o contato dos metais umedecidos com ácido é que produziam a corrente elétrica.

A descoberta de Volta abriu novos rumos na ciência quando em 1800 ele publicou um trabalho no qual juntou placas de prata, de zinco e de papelão molhado com água salgada, as empilhou em diversas camadas e obteve um fluxo contínuo de eletricidade nos extremos daquela pilha (Shukla e Kumar, 2008). Estava feita a primeira "célula elétrica", precursora das baterias usadas hoje em dia. Assim, o século XIX foi marcado por importantes progressos e descobertas no campo da eletricidade a partir de fenômenos físicos ou químicos com os trabalhos de Hans Christian Örsted, Georg Ohm, Michael Faraday e James Clerk Maxwell.

Em 1842 Sir Willian Robert Grove criou um dispositivo por ele nomeado *"gas voltaic battery"*, o que seria a primeira célula a combustível. Em seu experimento, Grove mostrou que os gases hidrogênio e oxigênio poderiam se combinar para formar água e eletricidade num processo reverso à eletrólise (Grove, 1843).

A relação entre biologia e eletricidade só voltou a ficar em evidência quando em 1910, Michael Cresse Potter, um professor de botânica da Universidade de Durham, Reino Unido, demonstrou que os microrganismos poderiam gerar uma diferença de potencial (voltagem) e produzir uma corrente elétrica enquanto degradavam compostos orgânicos. Logo em seguida, em 1911, Potter descobriu a energia elétrica produzida por culturas de *Escherichia coli* e *Saccharomyces cerevisiae* usando eletrodos de platina como coletores de elétrons. Esta descoberta levou-o a construir o que seria um "embrião" da célula a combustível biológica (Potter, 1911).

Cohen (1931) observou que usando ferrocianeto de potássio ou benzoquinona em células a combustível biológica (tipo microbianas) conectadas em série, possibilitaria a produção de mais de 35 V, uma voltagem bastante expressiva para a época. Durante muito tempo o tema foi visto apenas como uma curiosidade científica e, somente na década de 1960, a idéia de célula a combustível tornou-se mais popular quando a Administração Nacional da Aeronáutica e do Espaço (NASA) demonstrou interesse em transformar resíduos orgânicos em eletricidade em seus vôos espaciais de

longa distância. Algas e bactérias estavam entre os primeiros organismos usados nas então chamadas células a combustíveis biológicas (Rohrback et al., 1962). Durante esse período, Rohrback et al., (1962) projetaram uma célula a combustível biológica na qual utilizaram cepas da bactéria *Clostridium butyricum* como catalisador biológico para gerar gás hidrogênio a partir da fermentação da glicose. Na mesma época surgiram mais trabalhos sobre o assunto, entre eles um estudo usando o hidrogênio produzido também pela fermentação da glicose por *Clostridium butyricum* como o reagente no anodo de uma célula a combustível a hidrogênio. Portanto, neste caso, o interesse era produzir o vetor energético hidrogênio, ou seja, já era uma maneira indireta de obtenção de energia (DelDuca et al., 1963). Posteriomente, as células a combustível biológicas já estavam disponíveis comercialmente para serem usadas como fonte de energia em equipamentos marinhos. Infelizmente, embora o sistema funcionasse, logo descobriu-se que o dispositivo não era confiável devido à natureza instável da produção de hidrogênio pela fermentação da glicose (DelDuca et al., 1963). Com o desenvolvimento das células fotovoltaicas, consideradas “tecnologia concorrente” pois eram mais viáveis tecnicamente, houve rápido desinteresse pelas células a combustível biológicas, e assim, estas desapareceram rapidamente do mercado.

A questão da instabilidade da produção de hidrogênio foi posteriormente resolvida, como apresentada no trabalho realizado por Karube et al. (1976). Apesar disso, no final de 1970, pouco se entendia sobre como essas células a combustível microbianas funcionavam. Entretanto, com o advento da crise do petróleo, 1970-1980, a busca por alternativas energéticas fez com que voltasse o interesse nas células biológicas. Um outro marco importante das *MFCs* foi a descoberta de que a densidade de corrente e a potência desses dispositivos poderiam ser aumentadas adicionando-se substâncias químicas, que foram categorizadas como mediadoras do transporte de elétrons (Delaney et al., 1984; Roller et al., 1984). Muitos corantes artificiais e metalorgânicos, tais como vermelho neutro (NR), azul de metileno (MB), tionina, azul de meldola (MelB), 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) e Fe(III) EDTA foram empregados como mediadores exógenos (Vega e Fernandez, 1987; Allen e Bennetto, 1993; Park e Zeikus, 2003; Tokuji e Kenji, 2003; Ieropoulos et al., 2005). Mas, infelizmente, os compostos sintéticos geralmente tendem a ser citotóxicos,

instáveis e caros, limitando assim as aplicações das células a combustível microbianas que usavam mediadores (Du et al., 2007).

O último e talvez mais notável avanço das *MFCs* foi feito já no final do século XX pelo grupo do professor Byung Hong Kim, Instituto Coreano de Ciência e Tecnologia, Coreia do Sul, quando descobriu-se que alguns microrganismos eletroquimicamente ativos não precisavam de mediadores para transferir elétrons para o anodo (Kim et al., 1999), ou seja, conseguiam transferir o elétron oriundo do seu metabolismo diretamente para o anodo. Alguns exemplos desse tipo de microrganismo são as bactérias *Shewanella putrefaciens* (Kim et al., 2002), *Geobacter sulferreducens* (Bond e Lovley, 2003), *Geobacter metallireducens* (Min *et al.*, 2005) e *Rhodoferax ferrireducens* (Chaudhuri e Lovley, 2003). Atualmente, sabe-se que essas bactérias são capazes de formar um biofilme na superfície anódica e transferir elétrons através da membrana celular ou pili condutores (também conhecidos como nanofios). A Fig. 1 ilustra os mecanismos de transferência de elétrons para a superfiíce de um eletrodo.

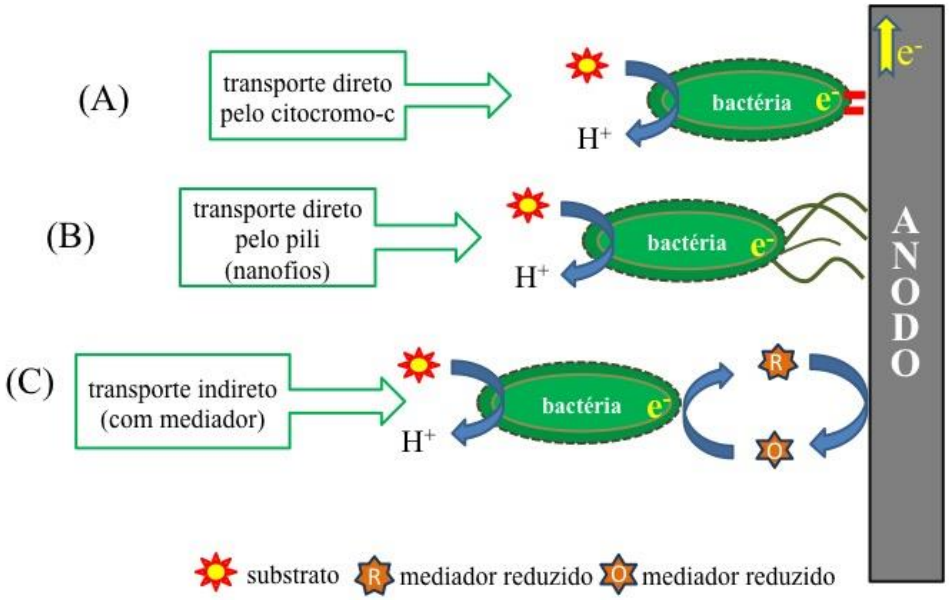


Fig. 1. Mecanismos de transferência de elétrons entre células de bactérias e a superfície do eletrodo. (A) o transporte é feito diretamente através da membrana celular diretamente via citocromo-c, (B) o transporte é feito diretamente, porém através dos pili ou nanofios e (C) o elétron é transferido primeiramente para um medidor em solução, que então fica na sua forma reduzida e posteriormente se oxida na superfície do anodo com a transferência do elétron. Fonte: Grupo de Eletroquímica e Energia da UFF – Geuff.

Desde esta descoberta houve uma verdadeira corrida entre diversos grupos de pesquisa no mundo a fim de melhorar o desempenho dessas células e torná-las comerciais. Inicialmente muitos destes grupos criaram empresas incubadas em suas respectivas instituições e algumas delas hoje se tornaram corporações que incluíram no seu portifólio a tecnologia das células a combustível microbianas, com destaque para Cambrian Innovation, Microrganic Technologies, Trophos Energy (Estados Unidos). Estas empresas, de alguma forma, usam plataforma tecnológica de célula a combustível microbiana para tratar efluentes, dessalinizar soluções ou gerar energia elétrica.

Nas *MFCs* sem o uso de mediadores o custo operacional pode ser reduzido e a poluição ambiental causada por mediadores artificiais é eliminada (Ieropoulos et al., 2005). Além disso, esta forma de *MFC* é operacionalmente mais estável e produz maior eficiência Coulômbica (Du et al., 2007). Portanto, as *MFCs* operadas sem mediadores são tecnologicamente mais viáveis para geração de energia elétrica e também para tratamento de efluentes. Marassi *et al*. (2019) estudando a eficiência de uma célula a combustível microbiana sem mediadores artificiais para tratamento de vinhaça e produção de energia, demonstraram a eficiência dessas células na redução de aproximadamente 54% da DQO do efluente, além da produção de 205 mW/m^2 de densidade de potência. A Fig. 2 mostra uma foto de uma *MFC*, do tipo catodo ao ar, sem a presença de medidadores, alimentada com vinhaça movimentando uma pequena hélice.

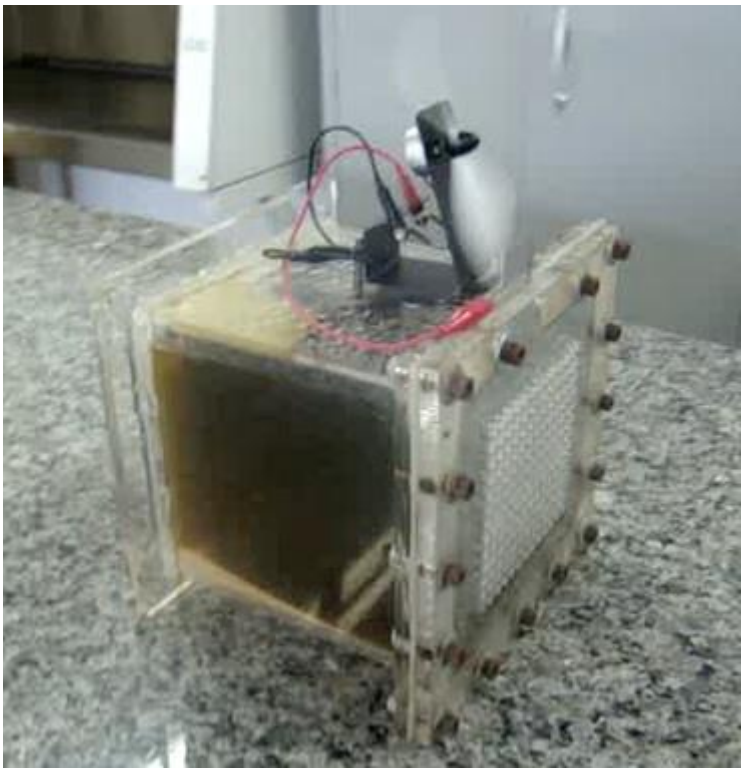


Fig. 2. *MFC* de compartimento único com catodo ao ar, gerando energia para movimentar uma hélice. A *MFC* com catodo de tecido de carbono e anodo de espuma de cabono vítreo, foi alimentada com vinhaça e inoculada com o consórcio eletrogênico das bactérias *Clostridium butyricum* e *Shewanella oneidensis*. Fonte: Grupo de Eletroquímica e Energia da UFF – Geuff.

Sedimentos de corpos hídricos como anodos em *MFCs*

Conforme as disposições dos elementos (anodo, catodo e eletrólito), ambiente de operação e tipo de aplicação das células a combustível microbianas, a comunidade científica foi dando nomes mais específicos que refletem as características das mesmas. Uma montagem bastante interessante foi proposta por Reimers et al. (2001), os quais construíram uma célula a combustível microbiana capaz de coletar eletricidade da matéria orgânica presente em sedimentos aquáticos. Devido ao tipo de montagem esta célula foi denominada como célula a combustível microbiana sedimentar (*SMFC*), também conhecida como célula a combustível bentônica.

Estes dispositivos podem ser concebidos em sistemas construídos (Bond *et al.*, 2002; De Schamphelaire et al., 2008) ou em ambientes aquáticos naturais pois o anodo está inserido nos sedimentos anaeróbicos, por exemplo de um lago ou de um rio. Diferentemente das *MFCs* convencionais as *SMFCs* são montadas na maioria dos casos sem a membrana de separação

(membrana trocadora de prótons), ou seja catodo e anodo encontram-se contíguos em um mesmo ambiente. Portanto, elas dependem de um gradiente de oxigênio, que ocorre naturalmente, para separar o anodo e o catodo. Para isso, o eletrodo anódico é introduzido no sedimento, enquanto que o eletrodo catódico é instalado perto da superfície (região aeróbica), onde a concentraçao de oxigênio é bem maior e por isto pode ser reduzido pelo elétron gerado, juntamente com os prótons oriundos da oxidação (Abbas et al., 2017; Xu et al. 2015a). Além disso, enquanto as *MFCs* convencionais geralmente utilizam consórcios, coculturas ou culturas puras, inoculadas diretamente no anodo, nas *SMFCs* os inóculos se desenvolvem a partir do próprio sedimento (Bond et al., 2002), e por isto oferecem uma oportunidade única para se examinar o dinamismo de degradação de matéria orgânica na presença de comunidades microbianas *in situ*.

A Fig. 3 ilustra o princípio de funcionamento das *SMFCs*, onde exemplificou-se uma bactéria da família Geobacteraceae, a *Geobacter sulfurreducens*, este microrganismo pode ser comumente identificado em *SMFCs*, e também é um dos microrganismos mais estudados no campo das *MFCs.* Isto ocorre porque o gênero *Geobacter* é capaz de transferir elétrons diretamente para a superfície do anodo, num mecanismo via citocromo pelo sistema OMCs, localizado na membrana celular externa (Kracke et al., 2015). Deste sistema, o citocromo octaheme OmcZ é o mais abundante em biofilme eletroativo de *Geobacter* e estima-se que seja o principal agente da alta eficiência de produção de densidade de corrente. Estudos com deleção no gene *omc*Z revelaram decaimentos de 90% de densidade de corrente (Kracke et al., 2015; Logan et al., 2019). Embora a *Geobacter* seja um dos microrganismos mais eficiente para gerar densidade de corrente, ainda existem lacunas a serem explicadas neste processo que ajudaram na eficiência de protótipos.

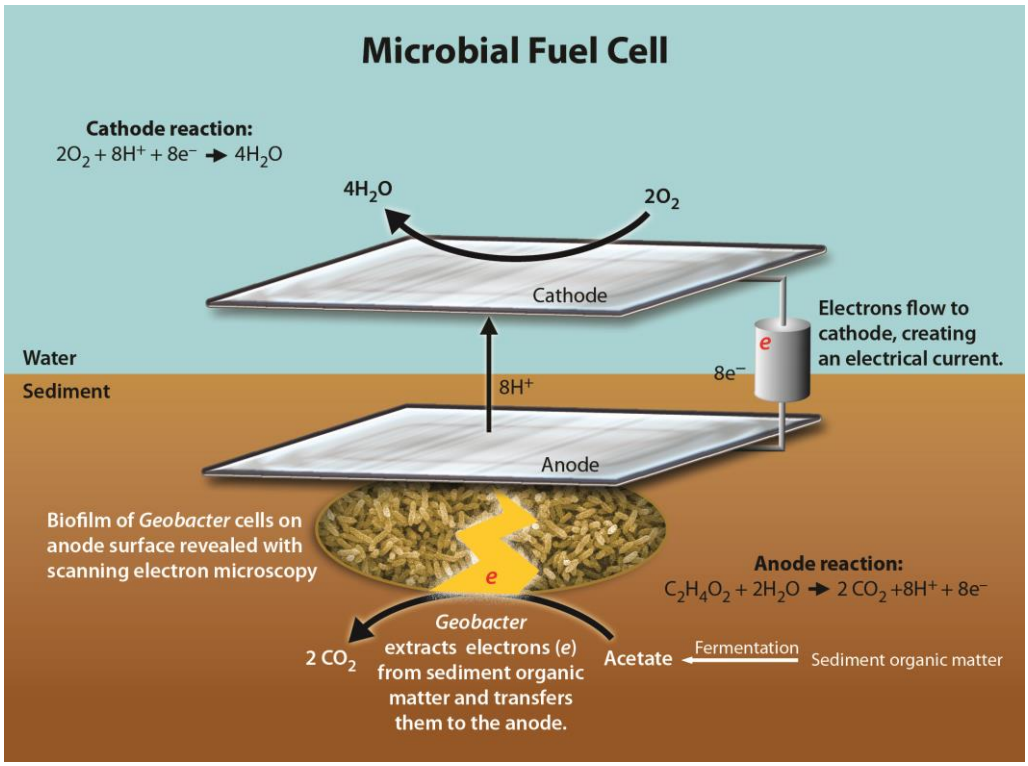


Fig. 3. Esquema da produção de eletricidade por *SMFCs*. Os elétrons provenientes da degradação anaeróbica de substratos (aqui considera-se o produto final da fermentação, o acetato) por bactérias no sedimento são transferidos por meio de um circuito externo para os receptores (neste caso o gás oxigênio) no catodo. Os prótons são permeados do anodo para o catodo fechando o circuito. *Direitos autorais: US DOE. 2005. Genomics:GTL Roadmap, DOE/SC-0090, U.S. Department of Energy Office of Science. (p. 76) https://genomicscience.energy.gov*

A primeira demonstração de uma *SMFC* como uma alternativa prática para fonte de energia elétrica para baterias foi realizado por Tender et al. (2008). Estes pesquisadores implantaram dois protótipos de *SMFC* para alimentar as bóias meteorológicas (Fig. 4) que mediam a temperatura do ar, pressão, umidade relativa e temperatura da água e transmitiam os dados por telemetria de rádio frequência em tempo real, portanto uma aplicação que consome pouca energia. O primeiro protótipo foi implantado no rio Potomac, em Washington, DC, EUA, e tinha uma massa de 230 kg, volume de 1,3 m^3 e produzia 24 mW. Já o segundo foi mais otimizado, tinha 16 kg e volume de 0,03 m^3, porém produzia 36 mW em um pântano de água salgada perto de Tuckerton, NJ, EUA.

Fig. 4. Imagem dos protótipos de células a combustível microbianas que operam no fundo do mar aproveitando os sedimentos como substrato na oxidação microbiana. *Direitos autorais: Jamie Hartman, U.S. Naval Research Laboratory*

Atualmente, a média de potência obtida nas *SMFCs* ainda é relativamente baixa (Tab. 1), pois na configuração sedimentar estes dispositivos estão sujeitos a fenômenos deletérios como *crossover* de corrente; *biofouling* na superfície dos eletrodos, que aumenta a resistência e flutuação de corrente entre outros.

Com o desenvovimento de componentes eletrônicos avançados, como os super capacitores, a baixa potência e flutuações de correntes geradas pelas *SMFC* podem ser superadas (Prasad e Tripathi, 2019), ampliando a utilização destes dispositivos. Além disso, embora não seja muito fácil conectar várias células em sistemas abertos, como nos ambientes aquáticos (Donovan et al., 2008), esta também é uma alternativa para se aumentar a potência das *SMFCs* (Zhang e Angelidaki, 2012a; Salvin *et al.*, 2015). De qualquer forma, pequenos equipamentos como sensores, podem ser alimentados com *SMFCs*, com a vantagem da disponibilidade ilimitada de fonte de substrato, baixo custo de produção e manutenção, além da durabilidade. Isto motivou grupos de pequisa e diversas entidades a continuar investindo intensamente nesta tecnologia (Xu et al., 2015a; Gong et al., 2011).

Tab. 1. Potência máxima de *SMFCs* conforme diferentes sedimentos

Tipo de sedimento	Anodo	Catodo	Densidade de potência (mW m^{-2})	Ref.
marinho	platina	platina	10	Reimers *et al.* (2001)
marinho	grafite	grafite	28	Tender *et al.* (2002)
marinho com cisteína	carbono (papel)	carbono (papel)	19–37	Logan *et al.* (2005)
campos de arrozais	feltro de grafite	feltro de grafite	6	Kaku *et al.* (2008)
sedimento de rio	composito de grafite e aço inox	grafite	12,9	Venkata Mohan et al. (2009)
lago eutrofisado rico em nitrito/ nitrato	carbono (papel)	carbono (papel)	36	Zhang e Angelidaki (2012b)
palha de trigo e solo	feltro de grafite	feltro de grafite	167	Song *et al.* (2014)
lodo anaerobico	tecido de carbono	feltro de carbono	10,36	Wang *et al.* (2018)
efluente de aquicultura	feltro de carbono	feltro de carbono	7,29	Bhande *et al.* (2019)

Estudos recentes mostram o uso de *SMFC* em larga escala em ambientes marinhos. Arias-Thode et al. (2017) implantaram um sistema de *SMFC* em larga escala para alimentar um magnetômetro para detecção de navios, corroborando para demonstrar a viabilidade deste sistema.

Devido a habilidade das bactérias eletrogeradoras em degradar diversos tipos de susbstâncias, uma outra aplicação da *SMFCs* é a sua utilização na biorremediação, inclusive na recuperação de ambientes contaminados com metais pesados (Wu *et al.*, 2017), com a vantagem de concomitantemente se recuperar parte da energia do metabolismo como energia elétrica. Neste caso, a ideia é que ao “fechar o circuito” das *SMFCs* haja estímulo do metabolismo bacteriano de forma que o mesmo se sustente e melhore o rendimento das reações para degradação do substrato.

Sistemas construídos usando sedimentos têm sido usados para degradar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Li et al., 2017; Morris e Jin, 2012), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos recalcitrantes (Sherafatmand e

Ng, 2015), orgânicos altamente polares, como alcanoatos, azo corantes sulfônicos e ftalatos (Xia et al., 2015) e efluentes (Zhang et al., 2013). Xu et al. (2015b) introduziram a aplicação combinada de *SMFCs* e surfactantes para a biodegradação de COT (carbono orgânico total) e PCBs (bifenilas policloradas) em sedimentos. A eficiência de remoção foi de 58,91% para COT e 43,26% para PCBs após 60 dias de operação, e produziu densidade de potência máxima de saída de 18,30 W/m^3.

Reconhecidamente a aplicação em sistemas construídos possibilita um estudo rápido, com controle de diversos parâmetros laboratoriais, mas o estudo *in situ* fornece resultados bem mais realísticos quanto ao comportamento no ambiente (Ueno e Kitajima, 2012). Lu et al. (2014) estudaram biorremediação em solo contaminado com óleo diesel utilizando *SMFC* construída em escala-piloto (50 L) e, de acordo com estes autores 82,1-89,7% de hidrocarbonetos foram degradados após 120 dias, o que possibilitou a produção de 70,4 ± 0,2 mA/m^2. Williams et al. (2010) utilizaram *SMFCs* para a biorremediação *in situ* de urânio e remoção de acetato da água subterrânea em Rifle, Colorado, estimulando a atividade de microrganismos do gênero *Geobacter*. Yan et al. (2012) investigaram a degradação de fenantreno e pireno em sedimentos de água doce por *SMFCs*, obtendo porcentagens de remoção de 96,14 ±1,28 e 92,13 ± 3,29, respectivamente. Zhou et al. (2015) introduziram *SMFCs* em sedimentos de lagos eutróficos, o que impediu a formação de água escura a partir da decomposição da biomassa por cianobactérias.

No trabalho de Zhu et al. (2016) eles constataram que o emprego de uma *SMFC*, cujo catodo foi confeccionado com nanotubos de carbono, alcançou maior eficiência de 72,7 ± 2,1% para remoção de celulose em sedimentos de água doce contra 47,9 ± 2,1% para as *SMFCs* sem nanotubo, o que mostra a importância também do uso de materiais avançados nesta área.

Enfim, notadamente nos últimos anos foram feitos progressos consideráveis nas pesquisas em *MFC* usando-se sistemas específicos, porém para superar os desafios vem-se aumentando a complexidade das montagens, originando sistemas verdadeiramente mistos ou híbridos quanto à sua funcionalidade ou aplicação. Por exemplo, alguns pesquisadores estão empregando *SMFC* na presença de plantas para biorremediação ou geração de eletricidade (Xu *et al.*, 2015b), no entanto, como nestes sistemas a fonte

primária de substrato está localizada nas raízes das plantas eles serão tratados aqui como células a combustível microbiana em plantas vivas (*Plant-MFCs*).

Células a combustível microbianas em plantas vivas (*Plant-MFCs*)

O conceito de célula a combustível microbiana em plantas vivas, foi introduzido pelo grupo do professor Bert Hamelers, Universidade de Wageningen, Holanda (Strik et al., 2008). A fim de preservar a nomeação dada pelos pioneiros, e por ser mais conhecida assim, aqui será adotada a sigla em língua inglesa, *Plant-MFC*, para designar este tipo de célula. Neste conceito, as plantas em crescimento transformam parte da energia solar captada em energia elétrica. Isto porque enquanto as plantas estão crescendo fotossintetizam matéria orgânica que regulam diversos processos biológicos (Wand et al., 2007). Uma parte significativa dessa matéria orgânica é usada para o crescimento das próprias plantas mas parte dela é excretada no solo através das raízes (Shahid et al., 2018). A região em torno dessas raízes, chamada rizosfera, é colonizada por fungos e bactérias que desempenham diversas funções entre elas, decomposição da matéria orgânica, degradação de poluentes orgânicos, assimilação de nutrientes e aumento da resistência à doenças na planta.

Então, assim como nas *SMFCs*, nas configurações *Plant-MFCs* os microrganismos eletroquimicamente ativos já estão presentes no ambiente onde o dispositivo é montado. Desta forma uma *Plant-MFC* é uma montagem variante de *MFC* em que o anodo é formado pelo sistema radicular das plantas, onde a oxidação do material exsudado muda o potencial eletroquímico na região. Os elétrons provenientes desta oxidação são coletados por um condutor elétrico e conduzidos até o catodo para reduzir um aceptor de elétrons, ao mesmo tempo os prótons também gerados na reação de oxidação se difundem até atingir o catodo, fechando o circuito e por conseguinte há geração de uma corrente elétrica (Fig. 5). Em alguns casos especiais o eletrodo catódico também pode ser instalado na área da rizosfera para aproveitar o próprio oxigênio liberado da planta, porém isto deve ser feito cuidadosamente porque o oxigênio é bom aceptor de elétrons e pode reagir com eles sem que os mesmos tenham fluído por um circuito externo.

O material exsudado pelas raízes das plantas é formado por compostos orgânicos, entre eles ácidos orgânicos, açúcares, aminas, polímeros, esteróis, nucleotídeos, flavonas e enzimas, que dependendo da espécie, idade e condições ambientais, podem representar até 40% do carbono fixado por essas plantas (Zonta *et al.*, 2018). Isso compõe o rizodepósito ou biofilme que agrega a comunidade bacteriana, inclusive as eletroquimicamente ativas. Destaca-se que nas *Plant-MFCs* apenas os rizodepósitos são metabolizados e não a biomassa das raízes, portanto não há perda ou esgotamento de nutrientes no ecossistema.

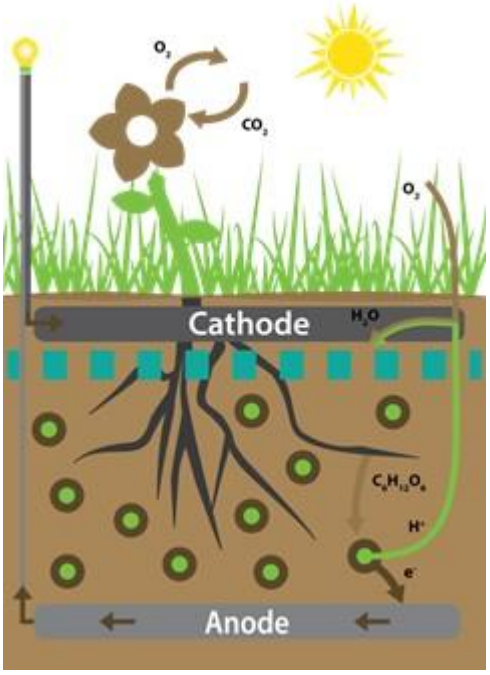


Fig. 5. Representação esquemática do funcionamento de uma *Plant-MFC*, gentilmente cedida pela empresa Plant-e. Os rizodepósitos presentes nas raízes são oxidados pelas bactérias eletroquimicamente ativas e os elétrons são captados pelo anodo fluindo por um circuito externo até o catodo. Direitos autorais: Plant-e

Após divulgada a prova de conceito de *Plant-MFC* em escala laboratorial, utilizando a planta *Glyceria maxima* (Strik et al., 2008) o próprio grupo do professor Bert Hamelers intensificou os estudos em *Plant-MFC* para se entender melhor o funcionamento destes dispositivos. Helder *et al.* (2010) estudaram a produção de biomassa simultaneamente à geração de bioeletricidade em *Plant-MFCs* construídas, empregando-se as espécies *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* e *Arundo donax*. A *Plant-MFC* com *S. anglica* produziu 222 mW/m^2, bem acima dos 67 mW/m^2 encontrados por Strik

et al., (2008). O desempenho eletroquímico (densidade de corrente, densidade de potência, resistência interna, etc.) de outras espécies pode ser encontrado na revisão publicada por Strik et al. (2011).

Como tanto o crescimento bacteriano como o desenvolvimento das plantas são fortemente dependentes de macro e micronutrientes, registra-se que foi possível aumentar a densidade de corrente de 186 mA/m^2 para 469 mA/m^2 (Helder et al., 2012a) em *Plant-MFC* usando *S. anglica*, apenas suprimindo nitratos e enriquecendo a solução nutritiva da *Plant-MFC* com amônio. Isto porque nitrato e oxigênio concorrem como aceptores de elétrons com o material de anodo das *Plant-MFC*, formando transferência de elétrons deletérias (Timmers et al., 2012). Do ponto de vista eletroquímico, outros procedimentos também podem ser realizados para aumentar a densidade de corrente e potência, dentre eles talvez o mais importante é a redução da resistência interna (Helder et al., 2012b). A resistência interna, também chamada queda ôhmica, corresponde ao somatório de resistências inerentes às células a combustível em geral, por conta de sobrepotencial anódico e catódico, dificuldade de transporte iônico pela membrana (quando ela está presente) e resistência da solução. Esta é a razão pela qual, independente do tipo de sistema eletroquímico, é conveniente realizar ensaios para determinar e/ou compensar a queda ôhmica (Bard e Faulkner, 2001; Timmers et al., 2012).

Apesar da produção de eletricidade por meio de Plant-MFC ser um conceito recente, já existem aplicações tecnológicas no ambiente natural como estuários (Salvin et al., 2015), lagos e zonas alagadas (Chiranjeevi et al., 2013) para operar dispositivos *self-powered* (Schievano et al., 2017; Zhang et al., 2011), além de ser usado para o tratamento de águas residuárias (Shahid et al., 2018).

Devido à sua praticidade, geralmente as *Plant-MFCs* destinadas à aplicação em campo utilizam plantas aquáticas flutuantes ou submersas na água, por isto alguns autores denominam esta montagem de célula a combustível flutuante (Xu et al., 2018; Venkata Mohan et al., 2011).

As macrófitas aquáticas são espécies vegetais que se desenvolvem em ambientes aquáticos, sendo que o seu sistema radicular pode estar enraizado nos sedimentos ou ser flutuante. Desempenham importantes funções nesses

ecossistemas, influenciando a ciclagem de nutrientes e fluxo de energia, podendo servir de alimento e habitat para outros seres vivos.

Apesar de essenciais para o ambiente aquático, essas plantas, por apresentarem características de rápido crescimento, absorção de elementos disponíveis e elevada produção de biomassa, podem se desenvolver de forma descontrolada em ambientes aquáticos com elevada carga orgânica, causada por despejos de esgoto industrial ou doméstico, trazendo prejuízos para os cursos d´água.

Diversos estudos mostram a capacidade das macrófitas aquáticas em acumular macronutrientes e metais pesados (Casagrande et al., 2018; Mishra e Maiti, 2017; Rodrigues et al., 2016) e também na produção de biocombustíveis (Uday *et al.*, 2016; Ganguly *et al.*, 2012).

Várias espécies de plantas podem ser usadas em *Plant-MFCs* como *Echinorriea crassipes* (Venkata Mohan et al., 2011), *Oryza sativa* (Kouzuma et al., 2013), *Pennisetum setaceum* (Chiranjeevi et al., 2012), *Echinochloa glabrescens* (Bombelli et al., 2013), *Ipomoea aquatica* (Liu et al., 2013), *Cyprus involucratus* (Klaisongkram e Holasut, 2015), *Acorus calamus* (Yan et al., 2015), *Typha latifolia* (Oon et al., 2015), *Canna indica* (Lu et al., 2015) e a *Lolium perennee* (Habibul et al., 2016), entre outras. A escolha depende em grande parte da região onde o estudo é conduzido e da disponibilidade das plantas.

O conhecimento científico em *Plant-MFC* acumulado pelos pesquisadores David Strik e Marjolein Helder os levaram à criação da empresa Plant-e no ano de 2009. Desde a sua criação a Plant-e manteve-se com forte tendênia para inovação e sustentabilidade. Seu protfólio de projetos contemplam trabalhos executados tanto em potes e terra firme quanto em áreas alagadas e canais. A Fig. 6 mostra foto do sistema móvel *Plant-e luzes autônomas*, onde a eletricidade gerada pelas plantas em vasos ilumina as fibras ópticas. A Fig. 7 mostra a foto do Piloto Plant-e instalado em um área alagada da provincia de Noord-Brabant, Holanda.

Fig. 6. Foto do sistema *Plant-e luzes autônomas* gentilmente cedida pela empresa Plant-e. A eletricidade gerada ilumina as fibras ópticas, o que cria um efeito especial. Sistema instalado em Rotterdam, Holanda. Direitos autorais: Plant-e

Fig. 7. Foto do Piloto Plant-e de sistema tubular localizado em Budel, provincia de Noord-Brabant, Holanda, gentilmente cedida pela empresa Plant-e. Direitos autorais: Hans Wolkers. Arquivo Plant-e

Para permanecer na vanguarda das aplicações das *Plant-MFC*, a Plant-e vem atuando no desenvolvimento de sensores específicos para áreas agrícolas cuja energia para seu funcionamento poderia ser provida pela própria

cultura agrícola e enviar informações à uma central, por exemplo, sobre parâmetros de desenvolvimento da planta e características do solo; no desenvolvimento de *Plant-MFC* em áreas alagadas que contribuiria também na redução da emissão de gás metano, por exemplo em campos de produção de arroz; e no desenvolvimento de sistemas de biorremediação de efluentes baseados em *Plant-MFC*, estes sistemas poderiam fornecer energia elétrica, enquanto, removem DBO, DQO e íons contaminantes de efluentes industriais.

PERSPECTIVAS FUTURAS

A produção de bioeletricidade por células a combustível microbianas em plantas, embora seja uma tecnologia ainda muito nova, já atingiu um patamar tecnológico capaz de oferecer aplicações valiosas para preservar a sustentabilidade dos biócoros das águas lênticas e lóticas, não somente pelo fornecimento de uma "energia verde" mas também pela possibilidade da biorremediação destes sistemas, como também o tratamento de águas residuais. A aplicação de sistemas integrados, onde estão presentes o tratamento de águas residuais e produção de bioenergia é, sem dúvida, um processo ecológico e econômico que contribui para o desenvolvimento sustentável.

De qualquer forma, independente da *MFC* estar operando com foco na geração de bioeletricidade e/ou na biorremediação, um dos grandes desafios desta tecnologia é a potencialização de seu desempenho. Para isto, são necessários estudos visando elucidar o mecanismo de transferência de elétrons considerando o biofilme e não somente bactérias individuais. Isto necessita contribuições de profissionais com expertise em diferentes áreas do conhecimento, mas que possam interagir mutuamente para atingir um resultado vantajoso.

Do ponto de visto da geração de energia, poderia-se também investigar procedimentos para diminuir a resistência interna dos dispositivos e assim aumentar a densidade de potência, como por exemplo, explorar arranjos de conexões unitárias para formar stacks e agregar às *MFCs* dispositivos eletrônicos avançados como os super capacitores híbridos a fim de se armazenar o excedente de energia.

Quanto à remediação poderia-se combinar a *Plant-MFC* com a tecnologia de fitorremediação e buscar plantas tolerantes a ambientes contaminados e também ao meio salino. O meio salino aumenta a condutividade iônica e isto poderia trazer melhorias no desempenho das *Plant-MFCs*, além de tornar mais viável sua aplicação em estuários. A integração com a fitorrremediação também poderia ser implementada em sistemas de tratamentos de efluentes industriais e domésticos, o que poderia diminuir custos em relação ao tratamento do tipo convencional, agregar ao processo produção de energia elétrica e harmonizar as áreas de tratamento com a natureza.

Todos estes discernimentos deverão ser comprovados em campo, pois embora os ensaios em laboratórios tenham apresentado resultados satisfatórios, porque pode-se controlar diversos parâmetros durante os experimentos, os ensaios pilotos *in situ* são mais fidedignos pois incluem todas as dificuldades e detalhes que serão encontrados no ambiente.

Atualmente há uma necessidade de maior difusão das tecnologias de *SMFC* e *Plant-MFC* e isto poderia ser feito com o desenvolvimento de projetos educacionais envolvendo planta piloto, além de instalações em prédios acadêmicos para que as futuras gerações tenham consciência da importância de preservação dos corpos hídricos.

Por último, existe a perspectiva de aumentar o número de empresas e por conseguinte o número de produtos comercializados relacionados à tecnologias de *SMFC* e *Plant-MFC*, à medida que a demanda da sociedade por ambientes mais sustentáveis for colocada em prática por parte dos governantes e entidades privadas, pois atualmente esta demanda ainda se restringe a um pequeno nicho de mercado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

Abbas, S.Z., Rafatullah, M., Ismail, N., Syakir, M.I., 2017. A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective. Int. J. Energy Res. 41, 1242–1264. https://doi.org/10.1002/er.3706

Allen R.M., Bennetto H.P., 1993. Microbial Fuel-cells: Electricity production from carbohydrates. Applied Biochemistry and Biotechnology 39, 27–40. http://dx.doi.org/10.1007/BF02918975

Arias-Thode, Y.M., Hsu, L., Anderson, G., Babauta, J., Fransham, R., Obraztsova, A., Tukeman, G., Chadwick, D.B., 2017. Demonstration of the SeptiStrand benthic microbial fuel cell powering a magnetometer for ship detection. Journal of Power Sources 356, 419-429

Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. New York: Wiley

Bhande, R., Noori, M.T., Ghangrekar, M.M., 2019. Performance improvement of sediment microbial fuel cell by enriching the sediment with cellulose: Kinetics of cellulose degradation. Environ. Technol. Innov. 13, 189–196. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.11.003

Bombelli, P., Iyer, D.M.R., Covshoff, S., McCormick, A.J., Yunus, K., Hibberd, J.M., Fisher, A.C., Howe, C.J., 2013. Comparison of power output by rice (*Oryza sativa*) and an associated weed (*Echinochloa glabrescens*) in vascular plant bio-photovoltaic (VP-BPV) systems. Appl. Microbiol. Biotechnol. 97, 429–438. https://doi.org/10.1007/s00253-012-4473-6

Bond, D.R., Holmes D.E., Tender L.M., Lovley D.R., 2002. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. Science 2002; 295:483–485

Bond, D.R., Lovley, D.R., 2003. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes, Appl. Environ. Microbiol. 69, 1548-1555.

Casagrande, G.C.R., dos Reis, C., Arruda, R., de Andrade, R.L.T., Battirola, L.D., 2018. Bioaccumulation and Biosorption of Mercury by *Salvinia biloba* Raddi (Salviniaceae). Water. Air. Soil Pollut. 229, 166. https://doi.org/10.1007/s11270-018-3819-9

Chaudhuri, S.K., Lovley, D.R., 2003. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. Nat. Biotechnol. 21, 1229–1232. https://doi.org/10.1038/nbt867

Chiranjeevi, P., Chandra, R., Mohan, S.V., 2013. Ecologically engineered submerged and emergent macrophyte based system: An integrated eco-electrogenic design for harnessing power with simultaneous wastewater treatment. Ecol. Eng. 51, 181–190. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.014

Chiranjeevi, P., Mohanakrishna, G., Venkata Mohan, S., 2012. Rhizosphere mediated electrogenesis with the function of anode placement for harnessing bioenergy through CO_2 sequestration. Bioresour. Technol. 124, 364–370. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.020

Cohen, B., 1931. The Bacterial Culture as an Electrical Half-Cell. J. Bacteriol. 21, 18-19.

De Schamphelaire, L, Rabaey, K., Boeckx, P., Boon, N., Verstraete, W., 2008. Outlook for benefits of sediment microbial fuel cells with two bio-electrodes. Microb. Biotechnol. 1, 446-462. doi:10.1111/j.1751-7915.2008.00042.x

Delaney, G. M., Bennetto, H. P., Mason, J. R., Roller, S. B., Stirling, J.L. and Thurston C. F., 1984. Electron-transfer coupling in microbial fuel cells. 2. Performance of fuel cells containing selected microorganism mediator-substrate combinations, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 34, 13–27.

DelDuca M.G., Friscoe, J.M., Zurilla, R.W., 1963. Developments in industrial microbiology. American Institute of Biological Science 4: 81–84.

Donovan, C., Dewan, A., Heo, D., Beyenal, H., 2008. Batteryless, wireless sensor powered by a sediment microbial fuel cell. Environ. Sci. Technol. 42, 8591–8596. https://doi.org/10.1021/es801763g

Du, Z., Li, H., Gu, T., 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Biotechnol. Adv. 25, 464–482. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.05.004

Ganguly, A., Chatterjee, P.K., Dey, A., 2012. Studies on ethanol production from water hyacinth - A review. Renew. Sustain. Energy Rev. 16, 966–972. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.018

Gong, Y., Radachowsky, S., Wolf, M., Nielsen, M., Girguis, P., and Reimers, C. E., 2011. BMFC as direct power source for an acoustic modem and seawater oxygen/ temperature sensor system. Environ. Sci. Technol., 45(11), 5047–5053.

Grove, W.R., 1843. On the Gas Voltaic Battery. Experiments Made with a View of Ascertaining the Rationale of Its Action and Its Application to Eudiometry Philosophical Transactions of the Royal Society of London 133, 91-112. https://www.jstor.org/stable/108377

Habibul, N., Hu, Y., Wang, Y.K., Chen, W., Yu, H.Q., Sheng, G.P., 2016. Bioelectrochemical Chromium(VI) Removal in Plant-Microbial Fuel Cells. Environ. Sci. Technol. 50, 3882–3889. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06376

Helder, M., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Kuhn, A.J., Blok, C., Buisman, C.J.N., 2010. Concurrent bio-electricity and biomass production in three Plant-Microbial Fuel Cells using *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* and *Arundo donax*. Bioresour. Technol. 101, 3541–3547 doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.124

Helder, M., Strik, D.P.B.T.B, Hamelers, H.V.M., Kuijken, R.C.P., Buisman, C.J.N., 2012a. New plant-growth medium for increased power output of the Plant-Microbial Fuel Cell. Bioresour. Technol. 104, 417–423 doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.005

Helder, M., Strik, D.P.B.T.B, Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2012b. The Flat-Plate Plant-Microbial Fuel Cell: The Effect of a New Design on Internal Resistances. Biotechnology for Biofuels 5:70 doi.org/10.1186/1754-6834-5-70

Ieropoulos, I.A., Greenman, J., Melhuish, C., Hart, J., 2005. Comparative study of three types of microbial fuel cell. Enzyme Microb. Technol. 37, 238–245. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.03.006

Kaku, N., Yonezawa, N., Kodama, Y., Watanabe, K., 2008. Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field. Appl. Microbiol. Biotechnol. 79, 43–49. https://doi.org/10.1007/s00253-008-1410-9

Karube, I., Matsunaga, T., Tsuru, S., Suzuki, S., 1976. Continous hydrogen production by immobilized whole cells of *Clostridium butyricum*. BBA - Gen. Subj. 444, 338–343. https://doi.org/10.1016/0304-4165(76)90376-7

Kim, B.H., Kim, H.J., Hyun, M.S. and Park, D.H., 1999. Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, Journal of Microbiology and Biotechnology, 9,127–131.

Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, M.S., Chang, I.S., Kim, M., Kim, B.H., 2002. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. Enzyme Microb. Technol. 30, 145–152. https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00478-1

Klaisongkram, N., Holasut, K., 2015. Electricity generation of plant microbial fuel cell (PMFC) using *Cyperus Involucratus* R. Engineering and Applied Science Research 42, 117–124. www.tci-thaijo.org/index.php/easr/article/view/32593

Kouzuma, A., Kasai, T., Nakagawa, G., Yamamuro, A., Abe, T., Watanabe, K., 2013. Comparative metagenomics of anode-associated microbiomes developed in rice paddy-field microbial fuel cells. PLoS One 8, 2–11. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0077443

Kracke, F., Vassilev, I., Krömer, J. O., 2015. Microbial electron transport and energy conservation – the foundation for optimizing bioelectrochemical systems. Frontiers in Microbiology, 6 (575), 1-18.

Li, X., Jin, X., Zhao, N., Angelidaki, I., Zhang, Y., 2017. Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell. Bioresource Technol, 228, 322-329. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.114

Liu, S., Song, H., Li, X., Yang, F., 2013. Power generation enhancement by utilizing plant photosynthate in microbial fuel cell coupled constructed wetland system. Int. J. Photoenergy. https://doi.org/10.1155/2013/172010

Logan, B.E., Murano, C., Scott, K., Gray, N.D., Head, I.M., 2005. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. Water Res. 39, 942–952. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.019

Logan, B. E., Rossi, R., Ragab, A., Saikaly, P. E., 2019 Electroactive microorganisms in bioelectrchemical systems. Nature Reviews, 17, 307-317.

Lu, L., Xing, D., Ren, Z.J., 2015. Microbial community structure accompanied with electricity production in a constructed wetland plant microbial fuel cell. Bioresour. Technol. 195, 115–121. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.098

Lu, L., Yazdi, H., Jin, S., Zuo, Y., Fallgren, P.H., Ren, Z.J., 2014. Enhanced bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil using pilot-scale bioelectrochemical systems. J. Hazard. Mater. 274, 8–15. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.060

Malmivuo, J., Plonsey, R., 1995. Bioelectromagnetism. Introduction. In book: Bioelectromagnetism - Principles and Applications of Bioelectric and Biomagnetis Fields, Chapter: 1, Publisher: Oxford University Press, pp.26-62

Marassi, R.J., Marcos, I., Uchigasaki, M., Silva, G.C., 2019. High strength bioethanol wastewater inoculated with single-strain or binary consortium feeding air-cathode microbial fuel cells. Environ. Prog. Sustain. Energy, 38, 380–386 https://doi.org/10.1002/ep.1296

Min, B., Kim, J.R, Oh, S.E., Regan, J.M., Logan, B.E., 2005. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. Water Research, 39, 4961–4968.

Mishra, S., Maiti, A., 2017. The efficiency of *Eichhornia crassipes* in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review. Environmental Science and Pollution Research, 24, 7921–7937, doi 10.1007/s11356-016-8357-7

Morris, J. M., and Jin, S., 2012. Enhanced biodegradation of hydrocarbon contaminated sediments using microbial fuel cells. J. Hazard. Mater., 213–214, 474–477.

Oon, Y.L., Ong, S.A., Ho, L.N., Wong, Y.S., Oon, Y.S., Lehl, H.K., Thung, W.E., 2015. Hybrid system up-flow constructed wetland integrated with microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. Bioresour. Technol. 186, 270–275. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.014

Park, D.H., Zeikus, J.G., 2003. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. Biotechnol. Bioeng. 81, 348–355. https://doi.org/10.1002/bit.10501

Potter M.C., 1911 Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. Proceedings of the Royal Society of London Series B, Containing Papers of a Biological Character 84, 260.

Prasad, J., Tripathi, R.K., 2019. Energy harvesting from sediment microbial fuel cell to supply uninterruptible regulated power for small devices. Int. J. Energy Res. 1–11. https://doi.org/10.1002/er.4370

Reimers, C.E., Tender, L.M., Fertig, S., Wang, W., 2001. Harvesting energy from the marine sediment - Water interface. Environ. Sci. Technol. 35, 192–195. https://doi.org/10.1021/es001223s

Rodrigues, A.C.D., Santos, A.M., Santos, F.S., Pereira, A.C.C., Sobrinho, N.M.B.A, 2016. Mecanismos de Respostas das Plantas à Poluição por Metais Pesados: Possibilidade de Uso de Macrófitas para Remediação de Ambientes Aquáticos Contaminados. Revista Virtual de Química 8, 262–276

Rohrback, G.H, Scott, W.R., Canfield, J.H, 1962. Biochemical fuel cells. In Proceedings of the 16th Annual Power Sources Conference, 18.

Roller, S.D., Benneto, H.P., Delaney, G.M., Mason, J.R.,Stirling, J.L. and Thurston, C.F., 1984. Electron-transfer coupling in microbial fuel-cells. 1.Comparison of redox-mediator reduction rates and respiratory rates of bacteria. J. Chem. Technol. Biotechnol. Biotechnol. 34 : 3–12.

Salvin, P., Ondel, O., Roos, C., Robert, F., 2015. Energy harvest with mangrove benthic microbial fuel cells Int. J. Energy Res. 2015; 39:543–556 doi: 10.1002/er.3270

Schievano, A., Colombo, A., Grattieri, M., Trasatti, S.P., Liberale, A., Tremolada, P., Pino, C., Cristiani, P, 2017. Floating microbial fuel cells as energy harvesters for signal transmission from natural water bodies. Journal of Power Sources 340, 80–88 doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.037

Shahid, M.J., Arslan, M., Ali, S., Siddique, M., Afzal, M., 2018. Floating Wetlands: A Sustainable Tool for Wastewater Treatment. Clean - Soil, Air, Water 46. https://doi.org/10.1002/clen.201800120

Sherafatmand, M., Ng, H.Y., 2015. Using sediment microbial fuel cells (SMFCs) for bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Bioresour. Technol. 195, 122–130. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.002

Shukla, A.K., Kumar, T.P., 2008. Pillars of Modern Electrochemistry. The Electrochemical Society Interface, Fall, 31–39.

Song, T.S., Wang, D. Bin, Han, S., Wu, X.Y., Zhou, C.C., 2014. Influence of biomass addition on electricity harvesting from solid phase microbial fuel cells. Int. J. Hydrogen Energy 39, 1056–1062. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.125

Strik, D.P.B.T.B., Hamerlers, H.V.M., Snel, J.F.H., Buisman, C.J.N., 2008. Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell. Int. J. Energy Res. 32:870–876 doi: 10.1002/er.1397

Strik, D.P.B.T.B., Timmers, R.A., Helder, M., Steinbusch, K.J.J., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2011. Microbial solar cells: Applying photosynthetic and electrochemically active organisms. Trends Biotechnol. 29, 41–49. https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2010.10.001

Tender, L.M., Reimers, C.E., Stecher, H.A., Holmes, D.E., Bond, D.R., Lowy, D.A., Pilobello, K., Fertig, S.J., Lovley, D.R., 2002. Harnessing microbially generated power on the seafloor. Nat. Biotechnol. 20, 821–825. https://doi.org/10.1038/nbt716

Tender, L.M., Kauffman, P., Melhado, J., Flynn, D., Gray, S.A., Dobarro, J., Groveman, E., Tyce, R.C., Lowy, D.A., Petrecca, R., 2008. The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy. J. Power Sources 179, 571–575. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.123

Timmers, R.A., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2012. Characterization of the internal resistance of a plant microbial fuel cell. Electrochim. Acta 72, 165–171. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.023

Tokuji, I., Kenji, K., 2003. Bioelectrocatalysis-based application of quinoproteins and quinprotein-containing bacterial cells in biosensors and biofuel cells, Biochimica et Biophysica Acta, 6, 121–126.

Uday, U.S.P., Choudhury, P., Bandyopadhyay, T.K., Bhunia, B., 2016. Classification, mode of action and production strategy of xylanase and its application for biofuel production from water hyacinth. Int. J. Biol. Macromol. 82, 1041–1054. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.086

Ueno, Y., and Kitajima, Y., 2012. Suppression of methane gas emission from sediment using a bioelectrochemical system. Environ. Eng. Manage. J., 11, 1833–1837.

Vega, C.A. and Fernández, I., 1987. Mediating effect of ferric chelate compounds in Microbial Fuel Cells with *Lactobacillus plantarum*, *Streptococcus lactis*, and *Erwinia dissolvens*. Bioelectrochem. Bioenergetics, 17, 217-222.

Venkata Mohan, S., Srikanth, S., Veer Raghuvulu, S., Mohanakrishna, G., Kiran Kumar, A., Sarma, P.N., 2009. Evaluation of the potential of various aquatic eco-systems in harnessing bioelectricity through benthic fuel cell: Effect of electrode assembly and water characteristics. Bioresour. Technol. 100, 2240–2246. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.020

Venkata Mohan, S., Mohanakrishna, G., Chiranjeevi, P., 2011. Sustainable power generation from floating macrophytes based ecological microenvironment through embedded fuel cells along with simultaneous wastewater treatment. Bioresour. Technol. 102, 7036–7042. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.033

Wand, H., Vacca, G., Kuschk, P., Krüger, M., Kästner, M., 2007. Removal of bacteria by filtration in planted and non-planted sand columns, Water Res. 15, 41, 159–167

Wang, C.T., Sangeetha, T., Zhao, F., Garg, A., Chang, C.T., Wang, C.H., 2018. Sludge selection on the performance of sediment microbial fuel cells. Int. J. Energy Res. 42, 4250–4255. https://doi.org/10.1002/er.4168

Williams, K.H., Nevin, K.P., Franks, A., Englert, A., Long, P.E., and Lovley, D.R., 2010. An electrode-based approach for monitoring in situ microbial activity during subsurface bioremediation. Environ. Sci. Technol., 44(1), 47–54.

Wu, M.S., Xu, X., Zhao, Q., Wang, Z.Y., 2017. Simultaneous removal of heavy metals and biodegradation of organic matter with sediment microbial fuel cells. RSC Adv. 7, 53433–53438. https://doi.org/10.1039/c7ra11103g

Xia, C., Xu, M., Liu, J., Guo, J., Yang, Y., 2015. Sediment microbial fuel cell prefers to degrade organic chemicals with higher polarity. Bioresour. Technol. 190, 420–423. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.072

Xu, B., Ge, Z., He, Z., 2015a. Sediment microbial fuel cells for wastewater treatment: Challenges and opportunities. Environ. Sci. Water Res. Technol. 1, 279–284. https://doi.org/10.1039/c5ew00020c

Xu, L., Zhao, Y., Tang, C., Doherty, L., 2018. Influence of glass wool as separator on bioelectricity generation in a constructed wetland-microbial fuel cell. J. Environ. Manage. 207, 116–123. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.035

Xu, X., Zhao, Q.L., Wu, M.S., 2015b. Improved biodegradation of total organic carbon and polychlorinated biphenyls for electricity generation by sediment microbial fuel cell and surfactant addition. RSC Adv. 5, 62534–62538. https://doi.org/10.1039/c5ra12817j

Yan, Z., Song, N., Cai, H., Tay, J.H., Jiang, H., 2012. Enhanced degradation of phenanthrene and pyrene in freshwater sediments by combined employment of sediment microbial fuel cell and amorphous ferric hydroxide. J. Hazard. Mater. 199–200, 217–225. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.087

Yan, Z., Jiang, H., Cai, H., Zhou, Y., Krumholz, L.R., 2015. Complex interactions between the macrophyte *Acorus calamus* and microbial fuel cells during pyrene and benzo[a]pyrene degradation in sediments. Sci. Rep. 5, 1–11. https://doi.org/10.1038/srep10709

Zhang, F., Tian, L., He, Z., 2011. Powering a wireless temperature sensor using sediment microbial fuel cells with vertical arrangement of electrodes. Journal of Power Sources, 196, 22, 9568–9573 doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.037

Zhang, Y., Angelidaki, I., 2012a. Self-stacked submersible microbial fuel cell (SSMFC) for improved remote power generation from lake sediments. Biosensors and Bio- electronics, 35, 265–270.

Zhang, Y., Angelidaki, I., 2012b. Bioelectrode-based approach for enhancing nitrate and nitrite removal and electricity generation from eutrophic lakes. Water Res., 46(19), 6445–6453.

Zhang, Y.L., Fu, Y.B., Lu, Z.K., Liu, Y.Y., Yu, J., Wang, D.Y., 2013. Electro-catalytic degradation of organic carbon by using benthonic microbial fuel cells. Chinese J. Chem. Eng., 41(5), 10–13.

Zhou, Y.L., Jiang, H.L., Cai, H.Y., 2015. To prevent the occurrenceof black water agglomerate through delaying decomposition of cyanobacterial bloom biomass by sediment microbial fuel cell. J. Hazard. Mater., 287, 7–15.

Zhu, D., Wang, D.-B., Song, T.-S., Guo, T., Wei, P., Ouyang, P., Xie, J., 2016. Enhancement of cellulose degradation in freshwater sediments by a sedimentmicrobial fuel cell. Biotechnol. Lett. 38, 271–277.

Zonta, E., Brasil, F.C., Rocha, J.F., Santos, L.A., Ferreira, L.M., Tavares, O.C.H., Pimentel, R.R., Rossiello, R.O.P., Goi, S.R., 2018 O sistema radicular e suas interações com o ambiente edáfico. In: Fernandes, M.S., Souza, S.R., Santos, L.A. Nutrição mineral de plantas. 2. ed. Viçosa, MG: SBCS.

CAPÍTULO XIX

A Nanotecnologia como Método Alternativo para Remediação de Águas Contaminadas

*Fernanda A. Sampaio da Silva

Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda-RJ

*fernandasampaio@id.uff.br

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-19

RESUMO

Devido ao aumento significativo das atividades urbanas e industriais nas últimas décadas, há uma crescente preocupação com questões relacionadas à qualidade dos corpos hídricos. A poluição hídrica constitui uma enorme ameaça à flora e à fauna aquática que pode levar ao surgimento de um desequilíbrio ambiental severo. Portanto, a implementação de medidas alternativas e de baixo custo, visando ao combate à poluição hídrica. Diversas alternativas têm sido estudadas com o intuito de livrar os rios, lagos e mares de poluentes perigosos, principalmente os metais pesados. Dentre as possíveis soluções, destaca-se o uso da nanotecnologia. É possível promover a degradação de poluentes a partir de partículas metálicas. Esta técnica utiliza nanopartículas de ferro com o intuito de promover uma reação de oxirredução e assim transformar íons maléficos em substâncias de menor potencial ofensivo. A aplicação do ferro metálico (Fe^0) como material descontaminante já se encontra em uso para remediação ambiental. Entretanto, em sua síntese convencional é necessário o uso de borohidreto de sódio ($NaBH_4$), uma substância agressiva ao ambiente e à saúde. O objetivo deste capítulo consiste em mostrar a importância da nanotecnologia na remediação dos corpos hídricos, bem como apresentar um modo alternativo de síntese de partículas de ferro a partir de uma rota ambientalmente favorável utilizando extratos vegetais como precursores. As partículas de ferro metálico incorporadas em fase orgânica mostra-se como uma solução eficaz e de baixo custo.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Remediação; Águas Contaminadas; Poluentes; Oxirredução

INTRODUÇÃO

A intensa atividade urbana e industrial contribui fortemente para a contaminação dos corpos hídricos. Portanto, a implementação de práticas que visem o desenvolvimento sustentável tornou-se um desafio mundial. Há crescente interesse no desenvolvimento de novas técnicas que visem à criação ou ao aperfeiçoamento de processos industriais já existentes, principalmente no que tange ao tratamento e aproveitamento de efluentes e resíduos sólidos.

Há uma constante preocupação com a qualidade das águas de rios e lagos, principalmente devido à contaminação por metais pesados. Esses contaminantes têm recebido atenção especial porque apresentam característica de toxicidade, não biodegradabilidade, além de oferecerem perigo à saúde humana em decorrência da bioacumulação. Felizmente, existem técnicas fisico-químicas tais como a oxirredução ou a adsorção que são capazes de transformar esses elementos e reduzir seu potencial tóxico. Isto pode ser feito por intermédio de partículas com habilidades redutoras. Além disso, a remoção desses compostos pode ser facilitada pela utilização de materiais adsorventes.

O ferro em seu estado reduzido (Fe^0) constitui um dos principais elementos capazes de reduzir o número de oxidação de diversos metais contaminantes. A Equação 1 mostra como partículas de Fe0 são capazes de degradar Cr^{6+} a Cr^{3+}:

$$2HCrO_4^- + 3Fe^0 + 14H^+ \longrightarrow 3\,Fe^{2+} + 2\,Cr^{3+} + 8H_2O \qquad \text{Equação (1)}$$

A Equação 1 apresenta como partículas de Fe^0 são capazes de transformar a espécie Cr^{6+} (mais tóxica) na espécie Cr^{3+} (menos tóxica) (Xiaoying et al., 2018).

A aplicação de partículas de Fe^0 em águas contaminadas aumenta as chances de degradação de poluentes e consequentemente a redução no nível de toxicidade. Dentre os poluentes comumente passíveis de transformação pelo Fe^0, encontram-se: os produtos farmacêuticos, os solventes clorados e os metais, dentre outros (Machado et al., 2015).

O elemento ferro é o quarto mais abundante na crosta terrestre. Desde a década passada, muitos esforços foram realizados para investigar a remoção de contaminantes pelo Fe^0, devido ao baixo custo, abundância, características não tóxicas e fácil produção (Dyonisius e Hong, 2014 ; Devatha et al., 2016).

O Fe^0 apresenta-se como um metal reativo com potencial padrão de redução (E_0 =-0,44 V). Portanto, constitui um agente redutor eficaz quando reage com contaminantes oxidados, tais como o Cr (VI) (Dyonisius e Hong, 2014 ; Devatha et al., 2016). O mecanismo de remoção dos contaminantes compreende a transferência direcionada de elétrons do ferro zero aos contaminantes que são transformados em espécies menos tóxicas (Devatha et al., 2016).

No entanto, a própria síntese convencional de partículas de Fe^0 emprega substâncias tóxicas ao ecossistema. E ainda, o método tradicional de produção inclui alguns inconvenientes importantes que não podem ser negligenciados, tais como a contaminação de precursores e liberação de subprodutos nocivos ao meio ambiente (Johari et al., 2016). Isto é devido ao fato de que o método tradicional envolve a reação entre soluções de ferro (III) e o ferro (II) com borohidreto de sódio ($NaBH_4$). Embora, a princípio, este método possa parecer muito simples e rápido, pois não há necessidade de equipamentos específicos, existem algumas preocupações com saúde e segurança. O uso de compostos tóxicos, tais como o borohidreto de sódio, requer ações específicas para proteger os operadores durante o processo de produção das partículas, bem como após a síntese para remoção dos contaminantes tóxicos. Além disso, o método tradicional produz hidrogênio, o que requer medidas de segurança para reduzir ou eliminar os riscos de combustão/explosão (Machado et al., 2015).

Portanto, é conveniente utilizar rotas ambientalmente amigáveis para síntese de partículas de Fe^0. Pois, assim sendo, a produção de partículas despoluidoras de corpos hídricos torna-se sustentável e deixa de constituir em um paradoxo, já que a produção das nanopartículas convencionais acabam por também causar algum tipo de poluição.

Atualmente, existem pesquisas em desenvolvimento que utilizam extratos orgânicos (Johari et al., 2016) na produção de Fe^0. O objetivo desses estudos consiste em extrair a matriz fenólica de plantas e aplicá-la como um agente

redutor natural. Desta forma, é possível seguir uma rota verde de produção, contribuindo para a preservação ambiental.

Além da aplicação do ferro metálico no tratamento dos corpos hídricos, há materiais capazes de adsorver contaminantes. Esses materiais têm despertado grande interesse principalmente pelo fato de que são constituídos por resíduos agrícolas, ou seja, materiais com pouco valor comercial. A biomassa proveniente desses compostos possui porosidade e distribuição de cargas elétricas favoráveis à adsorção de elementos com cargas opostas, contribuindo para a redução ou eliminação dos contaminantes presentes. São os chamados biossorventes (Gupta et al., 2012).

O objetivo deste capítulo é mostrar as vantagens do ferro metálico combinado com a biomassa, para que se aumente a efetividade das partículas na remoção/degradação de poluentes presentes nos corpos hídricos.

Teoria

Uso de Nanopartículas Metálicas na Despoluição de Corpos Hídricos

A poluição ambiental em certas áreas do mundo tem se tornado cada vez mais intensa. Em especial, a poluição da água constitui um fator extremamente preocupante, pois é um dos recursos naturais básicos para a manutenção dos organismos vivos. Com o processo de industrialização e urbanização, a utilização global de água tem se tornado intensa. As atividades industriais e urbanas têm aumentado a concentração de poluentes nos corpos hídricos, afetando a saúde de milhões de pessoas ao redor do mundo. Portanto, a bioremediação destinada ao tratamento de águas residuárias apresenta-se como uma alternativa moderna e de suma importância.

No contexto da biorremediação, a nanotecnologia apresenta-se como uma possível solução no tratamento de águas contaminadas. A nanotecnologia constitui uma extensa área que comporta inúmeras aplicações na indústria de alimentos, indústria farmacêutica, indústria têxtil, medicina (diagnóstica e reparadora), óptica, ambiental (Sravanthi et al., 2018), etc.

O ferro metálico nanoparticulado têm recebido bastante atenção em relação ao tratamento dos corpos hídricos devido a sua grande área superficial e seu baixo custo de produção (Sravanthi et al., 2018).

O Fe^0 é um dos materiais muito pesquisados atualmente devido a sua capacidade de transformar os poluentes, reduzindo sua toxicidade. Isto porque, a remoção de contaminantes pelo ferro metálico envolve uma reação de oxirredução que ocorre na superfície da partícula. Portanto, a área específica tem sido reportada como um fator de influência na cinética de sequestro dos contaminante pelas partículas de Fe^0. Em geral, ao aumentar a área superficial, pelo decréscimo do tamanho de partícula, acredita-se que a remoção de contaminantes é facilitada (Sravanthi et al., 2018), conforme ilustrado na Fig. 1.

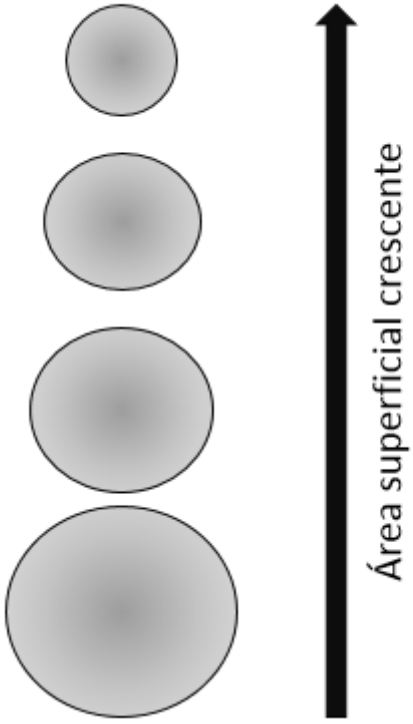


Fig. 1. Relação entre área superficial e tamanho de partícula

Entretanto, os métodos tradicionais de obtenção do ferro metálico envolvem reações químicas entre soluções de Fe^{3+} e Fe^{2+} com borohidreto de sódio ($NaBH_4$) (Devatha et al., 2016). Embora, apresente-se como um método rápido e simples para redução de íons Fe^{3+} e Fe^{2+}, o uso de compostos tóxicos, tais como o $NaBH_4$, requer ações específicas durante o processo, a fim de se evitar possíveis impactos à saúde e ao meio ambiente. Além disso, pelo método tradicional de obtenção de Fe^0 é também produzido hidrogênio, o que

requer procedimentos de segurança para eliminar ou reduzir o risco de combustão e explosão (Devatha et al., 2016). Diante dos fatos, é conveniente a adoção de uma rota verde para a síntese das partículas de Fe^0, na qual sejam reduzidos e/ou eliminados os riscos inerentes ao processo. Uma rota promissora consiste na utilização de extratos aquosos com alta capacidade de redução, obtidos a partir de produtos naturais, tais como extratos vegetais provenientes de folhas de árvores. O uso desses extratos apresenta vantagens em relação ao método tradicional: a matriz polifenólica presente nesses materiais atua como agente protetor das partículas, protegendo-as da oxidação precoce, bem como reduzindo a possibilidade de aglomeração, e ainda, valoriza a utilização de materiais naturais, evitando seu desperdício (Sravanthi et al., 2018).

Uma das formas mais eficazes de aplicação do ferro metálico na remediação de corpos hídricos consiste na combinação deste elemento com bioprodutos que também apresentem funcionalidade no processo de despoluição (Arshadi et al., 2014; Nagouda et al., 2010). Resíduos de biomassa apresentam-se como um material alternativo de baixo valor comercial com capacidade de adsorver íons metálicos de rios, lagos e mares. Vários estudos vêm sendo realizados com diferentes biomassas, tais como: bagaço de maçã, espigas de milho, cascas de coco, etc.

Agente Redutor: Extrato Orgânico

Os antioxidantes encontrados em alguns vegetais são capazes de atuar como agentes redutores na síntese de partículas de Fe^0. Substâncias ricas em antioxidantes são capazes de reagir com os íons férricos, em solução, promovendo a formação de Fe^0. As principais vantagens deste método ambientalmente favorável são:

1. Baixa toxicidade quando comparada ao método tradicional utilizando o borohidreto de sódio como agente redutor (Devatha et al., 2016);
2. A homogeneidade que a matriz polifenólica induz nas partículas de Fe^0, prolongando sua reatividade;

3. A valorização de produtos de origem natural que, em alguns casos, são considerados resíduos indesejáveis e não possuem valoração comercial.

Nadagouda et al. (Nagouda et al., 2010) compararam partículas de Fe^0 produzidas com o uso de rota verde e pelo método tradicional (utilizando o $NaBH_4$). Eles observaram que algumas das partículas produzidas pela rota verde não apresentaram toxicidade quando comparadas com amostras controle preparadas pelo método convencional.

Sabe-se que as folhas das árvores, em especial as árvores frutíferas, possuem altos teores de polifenóis, uma substância que possui características antioxidantes. Portanto, os extratos dessas folhas contêm substâncias bastante promissoras como agentes redutores na produção de partículas de Fe^0.

Em diversos estudos tem sido reportada a utilização de extratos vegetais como uma alternativa às técnicas químicas e físicas de produção das nanopartículas de ferro metálico. Extratos de chá verde, chá preto, eucalipto (Chao et al., 2014), hibisco, hortelã (Fazlzadeh et al., 2017), dentre outros, vêm sendo sistematicamente utilizados na redução de íons Fe^{3+}.

A utilização de extratos vegetais não tem apresentado toxicidade aos organismos vivos, além de serem provenientes de fontes renováveis e ambientalmente amigáveis, quando comparada a outras técnicas de síntese de nanopartículas (Fazlzadeh et al., 2017).

Portanto, é aconselhável empregar extratos de vegetais na preparação de partículas de Fe^0. Este fato elimina o paradoxo existente na produção convencional, ou seja, são empregadas substâncias tóxicas para produção de partículas despoluidoras.

Fase Orgânica: Biomassa

Os resíduos agrícolas estão se tornando materiais atrativos como precursores para o desenvolvimento de adsorventes devido a sua abundância e baixo custo, além de sua preparação demandar um processo simples e de fácil reprodutibilidade (Chao et al., 2014). O uso de biosorventes produzidos a partir de materiais agrícolas de descarte constitui uma abordagem simples no

processo de remoção de metais pesados dos corpos hídricos (Olea-Mejía et al., 2017). Além disso, suas propriedades fisico-químicas favorecem sua utilização como suporte à matriz metálica constituída por partículas de Fe^0. Isto porque a biomassa é capaz de ancorar material com carga elétrica oposta, promovendo a formação de um compósito com dupla funcionalidade: adsorção e degradação.

O uso da biomassa tem atraído bastante atenção na questão de remoção de metais pesados devido a sua grande área superficial, distribuição organizada de poros e possibilidade de manipulação, por via química, de sua superfície (Chao et al., 2014).

Atualmente, várias tecnologias vêm sendo empregadas para reduzir a concentração de metais pesados presentes nos corpos hídricos (Olea-Mejía et al., 2017; Shehzad et al., 2018), com diferentes graus de sucesso no controle ou minimização desses poluentes (Shehzad et al., 2018). Dentre as tecnologias disponíveis incluem-se a coprecipitação, troca iônica, separação por membrana e eletrodiálise (Olea-Mejía et al., 2017). A desvantagem desses métodos é o alto custo, geração de subprodutos tóxicos (Shehzad et al., 2018), além da dificuldade de reciclar os subprodutos posteriormente.

Recentemente, o método de adsorção tem sido considerado o mais efetivo e viável economicamente para a remoção de metais pesados em corpos hídricos contaminados (Olea-Mejía et al., 2017; Shehzad et al., 2018). Isto é devido a sua conveniência, facilidade de operação e simplicidade de design (Shehzad et al., 2018). Portanto, o processo de adsorção é indicado para remover ou minimizar diferentes tipos de poluentes e, assim sendo, possui uma ampla gama de aplicabilidade no controle da poluição hídrica (Shehzad et al., 2018). Uma grande variedade de adsorventes de baixo custo tem sido analisada pela sua capacidade de remover poluentes de rios, lagos e mares (Olea-Mejía et al., 2017; Shehzad et al., 2018).

Em geral, um adsorvente é classificado como de baixo custo se sua produção demandar pouco processamento, se se apresenta de forma abundante na natureza, ou se é um subproduto ou resíduo industrial. Por essa perspectiva, vários adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidos a partir de diferentes matérias primas, entretanto, muitos apresentam um baixo potencial de adsorção para remoção de poluentes dispersos no meio aquático

quando comparados ao carvão ativado comercial. Portanto, as pesquisas referentes ao desenvolvimento de adsorventes eficientes estão em contínuo aperfeiçoamento (Shehzad et al., 2018).

O carvão ativado é, sem dúvida, considerado um adsorvente universal para tratamento de efluente e é comumente utilizado para a remoção de uma grande variedade de poluentes dos corpos hídricos. Entretanto, apesar de seu uso estar amplamente difundido no tratamento de águas residuárias, eventualmente seu uso é restrito devido ao alto custo (Shehzad et al., 2018).

Resíduos de biomassa apresentam-se como uma alternativa ao carvão ativado, já que são biossorventes de alta eficiência, baixo custo (Olea-Mejía et al., 2017) e são ambientalmente amigáveis devido a sua composição química única, sua disponibilidade em abundância e, principalmente, por constituírem em um recurso renovável (Shehzad et al., 2018). Portanto, são opções viáveis para a remediação de corpos hídricos.

Os resíduos da agroindústria são, usualmente, compostos por lignina, celulose e hemicelulose como constituintes em maior proporção. Também podem incluir outros grupos funcionais como álcoois, aldeídos, cetonas, carboxilas, fenóis, dentre outros (Shehzad et al., 2018). Esses grupos possuem habilidades de se ligarem a poluentes aquáticos por intermédio de diferentes mecanismos de ligação (Shehzad et al., 2018).

Especialmente, a biomassa derivada de adsorventes carbonáceos constitui um material promissor no tratamento de corpos hídricos devido ao seu baixo custo e fácil acesso (Chao et al., 2014). Recentemente, vários biomateriais diferentes, tais como, casca de frutas e algodão estão sendo processados com o intuito de servirem como adsorventes para a remediação ambiental (Chao et al., 2014).

Os principais mecanismos de remoção de íons metálicos por biossorção inclui troca iônica, complexação, quelação, adsorção e microprecipitação (Chao et al., 2014; Olea-Mejía et al., 2017). A capacidade de adsorção depende de grupos funcionais que precisam estar presentes na superfície do adsorvente e nas propriedades do adsorbato (Chao et al., 2014).

Resíduos agrícolas são transformados em biossorventes por intermédio de um processo de pré-tratamento que envolve secagem, moagem e

tratamento por via química (Chao et al., 2014). Um dos mais importantes resíduos agrícolas é a casca de diversas frutas, que possuem alto potencial para a remoção de diversos tipos de poluentes, especialmente os íons metálicos (Al-Qahtani et al., 2016).

Assim sendo, dentre os vários resíduos agrícolas que têm sido estudados como biossorventes para tratamento de águas contaminadas, resíduos de casca de frutas e vegetais apresentam-se como materiais de grande importância, pois grande parte desses resíduos são descartados como lixo e não encontram aplicação em nenhum outro lugar, o que, às vezes, acarretam sérios problemas (Bhatnagar et al., 2015). Por ser um recurso renovável e um resíduo proveniente da indústria, as cascas de frutas são, portanto, um recurso promissor na tecnologia ambiental se aplicado no tratamento de água poluídas (Bhatnagar et al., 2015).

Portanto, ao se utilizar resíduos agrícolas, tais como a casca de frutas e a palha de coco *(Cocos nucifera)*, como biossorvente tem-se um material simples e de baixo custo para tratar os corpos aquáticos (Chao et al., 2014). E ainda, os resíduos de chá, de rosas e de clorella (Olea-Mejía et al., 2017) também têm sido pesquisados.

Como exemplo de reutilização de bagaços de frutas, pode-se citar a casca da lichia *(Litchi chinensis)* cujo peso representa, aproximadamente, 15% do peso total da fruta fresca. De fato, a maioria dos resíduos de casca de lichia é descartada, apenas uma pequena parte é utilizada. A casca da lichia contém fenóis, flavonóides, polissacarídeos, celulose, antocianinas e outras pequenas substâncias moleculares (Olea-Mejía et al., 2017). O resíduo de casca de lichia é usado para remoção de corantes (Olea-Mejía et al., 2017) e Cr^{6+}.

Vale ressaltar que a casca de frutas e vegetais consiste na maior porcentagem de resíduos encontrados nas lixeiras de cozinhas. Além disso, as frutas e vegetais processadas industrialmente geram resíduos por consequência dos processos, (seleção, classificação, fervura) (Bhatnagar et al., 2015).

O processamento de frutas e vegetais gera diferentes tipos de resíduos incluindo resíduos sólidos. Muitos desses resíduos gerados são descartados no lixo (Bhatnagar et al., 2015), em diversas ocasiões nem mesmo recebem tratamento adequado previamente ao descarte.

Os resíduos gerados em grande quantidade no processamento de alimentos representam um sério problema. Portanto, como exercem uma forte influência sobre o meio ambiente, precisam ser bem gerenciados.

A seguir são apresentadas algumas matérias-primas de especial interesse na produção de biossorvente:

Casca de cítricos

As cascas de resíduos cítricos são exemplos de materiais que podem ser utilizados na remediação de águas contaminadas.

A produção e consumo de cítricos ao redor do mundo têm aumentado tremendamente nas últimas décadas. Dados estatísticos da *Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT)* revela que a produção de cítricos em 2010 foi de mais de 100 milhões de toneladas (Bhatnagar et al., 2015). A grande quantidade de resíduos cítricos é gerada pelo consumo dessas frutas, que pode ser mais de 50% do peso da fruta. Até agora, a maior quantidade de resíduos cítricos gerados é depositada, simplesmente incinerada ou utilizada como material para extração de substâncias ativas e alimentação animal, ocasionando uma séria poluição ambiental e grande desperdício de recursos (Bhatnagar et al., 2015).

Portanto, é altamente desejável o desenvolvimento de maneiras sustentáveis e economicamente viáveis para utilização desses resíduos, como forma de remoção do passivo ambiental e geração de valor.

Casca de Laranja (*Citrus sinensis*)

A casca de laranja é descartada em diversas indústrias de bebidas ao redor do planeta. A acumulação do resíduo proveniente dessas indústrias tem resultado em dois importantes problemas, são eles (Bhatnagar et al., 2015):

- Ocupação de espaço e;
- Contaminação dos recursos naturais por compostos fenólicos presentes nas cascas.

A casca da laranja é predominantemente composta por celulose, pectina, hemicelulose, lignina, pigmentos de clorofila e outras substâncias de baixo peso molecular que contém muitos grupos funcionais, o que a torna um potencial adsorvente para diversos poluentes (Bhatnagar et al., 2015; Fikiru et al., 2018; Mohammed et al., 2018). A utilização da casca da fruta é bastante atrativa devido à grande quantidade produzida anualmente pela indústria de sucos, e ainda, pode ser considerada como um biomaterial de baixo custo (Olea-Mejía et al., 2017), capaz de remover diversos tipos de poluentes de soluções aquosas (Shehzad et al., 2018).

Desde que a casca de laranja se tornou disponível a partir dos processos industriais, muitos pesquisadores têm investigado seu potencial como adsorvente para remoção de vários poluentes aquáticos. A habilidade da casca de laranja em remover Zn, Ni, Cu, Pb e Cr de soluções aquosas por adsorção foi estudada (Bhatnagar et al., 2015). A adsorção, em ordem decrescente, ficou organizada da seguinte forma:

$$Ni(II) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Cr(II).$$

A adsorção de Ni (II) é dependente do pH (Bhatnagar et al., 2015) e o máximo de remoção ocorre em pH = 6.

A casca de laranja modificada por agentes químicos pode ser utilizada para remover cádmio de soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015). Dentre as modificações possíveis da casca pode-se citar a lavagem, saponificação alcalina, modificação de temperatura e concentração de agentes químicos.

Casca de tangerina (*Citrus reticulata*)

A tangerina possui mais fibras em sua casca que a maioria de outras frutas cítricas, gerando uma quantidade significativa de resíduos. Alguns fatores influenciam na adsorção promovida pela casca da tangerina, sejam eles: pH inicial, concentração inicial, tempo de contato e temperatura (Bhatnagar et al., 2015; Meisam et al., 2013).

Além de estudos com metais, também há pesquisas que utilizam a casca da tangerina para remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015).

Casca de toranja (*Citrus paradise*)

A toranja é cultivada em todas as regiões tropicais e subtropicais do mundo com, aproximadamente, 4 milhões de toneladas sendo produzidas ao ano (Bhatnagar et al., 2015). Portanto, uma grande quantidade de casca de toranja está disponível ao redor do mundo.

A casca de toranja possui vários monômeros e polímeros solúveis e insolúveis. A fração solúvel contém glicose, frutose, sucrose e alguma xilose, enquanto pectina, celulose, hemicelulose e lignina constituem entre 50-70% da fração insolúvel (Bhatnagar et al., 2015). Esses polímeros são ricos em grupos funcionais de carboxila e hidroxila, que podem ancorar poluentes em soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015).

A casca de toranja *in natura* exibe uma boa eficácia na adsorção de urânio (Bhatnagar et al., 2015). A biossorção de cádmio e níquel também tem sido alvo de investigação dos pesquisadores (Bhatnagar et al., 2015). A análise em espectroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier tem demonstrado que os grupos carboxila e hidroxila estão envolvidos na biossorção de íons metálicos (Bhatnagar et al., 2015). A recuperação de íons Cd (II) e Ni (II) dos resíduos de casca de toranja pode ser realizado pela aplicação de HCl (0,1 M) (Bhatnagar et al., 2015).

Casca de limão (*Citrus limon*)

A Índia é o maior produtor de limão do mundo (uma média de 1,5 milhões de toneladas de limão por ano) (Bhatnagar et al., 2015). O limão possui bastante relevância por causa do seu uso na culinária, adornos, sucos, bebidas carbonatadas e outros drinques. A fim de aproveitar o enorme potencial oferecido pela grande quantidade de resíduos de casca de limão, pode-se aplicá-la na remoção de poluentes aquáticos.

Há pesquisas que apontam o uso da casca de limão como adsorvente para remoção de corantes (Bhatnagar et al., 2015; Amit et al., 2010).

Casca de banana (Musa)

A banana é fruta tropical consumida ao redor de todo mundo. A casca da banana constitui corresponde a 30-40% a massa da fruta (Bhatnagar et al., 2015) e tem sido utilizada em compostagem, alimentação animal, produção de proteínas, etanol, metano, pectina e enzimas (Bhatnagar et al., 2015).

Em particular, estudos interessantes estão sendo realizados com casca de banana como material biossorvente, por causa de suas propriedades peculiares e eficiência. A casca da banana constitui uma boa fonte de lignina (6%-12%), pectina (10%-21%), celulose (7.6%-9.6%) e hemicelulose (6.4%-9.4%) (Shehzad, K. et al., 2018). A pectina apresenta-se como um heterossacarídeo complexo contendo ácido galacturônico, arabinose, galactose e ramnose (Shehzad et al., 2018). Os grupos carboxílicos presentes no ácido galacturônico permitem que a pectina se una fortemente a cátions metálicos em soluções aquosas (Shehzad et al., 2018). Portanto, o pó de casca de banana pode ser utilizado como biossorvente da forma solúvel de metais pesados presentes em corpos hídricos contaminados, cuja preocupação com a crescente contaminação vem aumentando nas últimas décadas (Shehzad et al., 2018). A adsorção de cádmio e chumbo tem sido investigada (Bhatnagar et al., 2015; Fikiru et al., 2018). A biomassa aplicada tem sido pesquisada na forma *in natura*, hidrolisada, além da forma exposta a altas temperaturas, na adsorção de Cr (VI) e Mn (II) de soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015).

Casca de mandioca (*Manihot esculenta*)

A mandioca é conhecida como um dos mais importantes gêneros alimentícios em muitos países (Indonésia e Nigéria, por exemplo) (Bhatnagar et al., 2015). A mandioca é a base de produção de amidos e bolos. Suas folhas podem ser utilizadas como vegetais ou na medicina natural, pois contém altas quantidades de proteínas e outros compostos bioativos, e sua madeira frequentemente é utilizada como lenha para fogões (Bhatnagar et al., 2015).

A produção de amido de mandioca em larga escala gera uma quantidade considerável de resíduos sólidos (casca), cerca de 30% a 50% de seu peso em base seca (Ashok, P. et al., 2000), e o descarte incorreto desse tipo de material pode ocasionar graves problemas ambientais.

O uso da casca de mandioca como adsorvente tem sido estudado na remoção de corantes e metais de soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015).

Casca de jaca (*Artocarpus heterophyllus*)

A jaca é uma fruta que, quando atinge a maturidade, pode chegar a ter a massa de 10-25 kg em média, entretanto, há casos em que podem chegar a 50 kg (Bhatnagar et al., 2015).

Os resíduos do processamento da jaca não possuem valor comercial e, com certa frequência, sua disposição irregular causa sérios problemas ambientais (Bhatnagar et al., 2015). Portanto, ao utilizar a casca de jaca como adsorvente de baixo custo poderia aumentar seu valor econômico, reduzir seu descarte (Bhatnagar et al., 2015) e, além disso, reduzir a problemática da poluição ambiental por íon de metais pesados.

Casca de romã (*Punica granatum*)

A romã é uma das frutas mais conhecidas ao redor do mundo devido ao seu sabor agradável, alto valor nutricional e muitas propriedades medicinais (Bhatnagar et al., 2015). O fruto da romã é consumido fresco ou processado na forma de sucos, geleias e vinho. A casca da romã, um subproduto da indústria de sucos, constitui de 5% a 15% de seu peso total (Bhatnagar et al., 2015). A casca do fruto é constituída por vários compostos, incluindo polifenóis, taninos e ácido gálico. A utilização da casca como biossorvente é recomendada. A remoção de chumbo e cobre de corpos hídricos pela aplicação da casca de romã vem sendo estudada (Bhatnagar et al., 2015; Mohammed et al., 2018; Figen e Bahar, 2018; Samia et al., 2017).

A aplicação da casca de romã também tem sido testada em íons de cobre, níquel, cádmio, zinco e cromo. A adsorção máxima foi observada em íons de Cu (II), seguido por Zn(II), Cd (II), Ni (II) e Cr (VI).

Casca de alho (*Allium sativum*)

A casca de alho constitui um resíduo da agroindústria facilmente disponível que poderia ser utilizado como uma alternativa no tratamento de águas residuárias. Devido ao alto consumo de alho, uma quantidade massiva

de resíduos de processamento de alho tem sido descartada, o que pode ocasionar sérios problemas ambientais.

Existem estudos que mostram a eficácia do uso da casca de alho na remoção de chumbo, cobre e níquel (Bhatnagar et al., 2015). Análises de espectrofotometria de infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão indicam que as cascas de alho que passam por um processo de mercerização (aumento da rugosidade e porosidade superficial) apresentam maior quantidade de poros ativos e locais de adsorção, além de grupos funcionais de hidroxila mais acessíveis que as cascas não merceirizadas (Bhatnagar et al., 2015).

Outros materiais vêm sendo pesquisados com o objetivo de ampliar o leque de possibilidades no tratamento de águas residuárias. Inúmeros pesquisadores têm observado que resíduos agrícolas ricos em fibras são biossorventes com grande potencial. O bagaço da cana de açúcar também sido investigado como um possível biossorvente (Chao et al., 2014). Nas últimas décadas, vários resíduos agrícolas têm sido explorados como adsorvente de baixo custo, seja na sua forma *in natura* ou com alguma modificação física ou química (Chao et al., 2014), tal como o processo de mercerização.

Nanocompósito

O objetivo das partículas compostas por uma fase orgânica (biomassa) e uma metálica (Fe^0) consiste na aplicação de um dispositivo bifuncional, ou seja, ao mesmo tempo que atrai e ancora íons nocivos pelo processo de adsorção, é capaz de transformar esses íons em espécies menos tóxicas, por intermédio de reações de oxidação e redução simultâneas.

A própria matriz orgânica, devido às suas características de porosidade, é capaz de tornar-se um leito para impregnação das nanopartículas de ferro metálico. A fase orgânica é composta por partículas maiores, visto que seu principal processo de obtenção é a moagem, ou seja, parte-se do material massivo até o material particulado. Essa técnica possui limitações, pois quando as partículas atingem um certo tamanho crítico não é possível que se prossiga com a cominuição do sólido. Já as partículas metálicas podem ser encontradas em tamanhos menores, inclusive em escala nano, visto que são produzidas por

reações químicas, cujos parâmetros podem ser devidamente controlados para que se obtenha uma estreita distribuição granulométrica.

Assim sendo, o compósito, além de adsorver os íons nocivos, possibilita a sua degradação, transformando-os em substâncias cuja tolerância seja maior.

Principais Poluentes Encontrados no Corpos Hídricos

As plantas de tratamento de efluentes municipais ou industriais possuem uma grande quantidade de materiais orgânicos e poluentes, incluindo metais tais como Cu, Zn, Cd e Pb (Al-Qahtani et al., 2016). O chumbo é um metal pesado extremamente tóxico, cujos órgãos-alvo são ossos, cérebro, sangue, rins e glândulas tireóides (Al-Qahtani et al., 2016). A presença de chumbo em águas de descarte e sua natureza tóxica causam outros diversos efeitos em corpos hídricos receptores no sistema aquático (Al-Qahtani et al., 2016). Até mesmo uma baixa concentração de metais pesados pode ser muito tóxica para a vida aquática. A principal fonte de chumbo e cádmio na água são os efluentes de processos industriais, como por exemplo, galvanoplastia, indústria de tintas e pigmentos, siderúrgia, indústrias têxteis e de baterias (Al-Qahtani et al., 2016).

Chumbo (II), cádmio (II) e mercúrio (II) são comumente íons de metais pesados divalentes que são frequentemente encontrados no meio ambiente (Al-Qahtani et al., 2016). Eles causam danos no sistema nervoso central. Além disso, também podem prejudicar os rins, fígado e sistema reprodutivo, bem como processos celulares básicos e funções cerebrais (Wen et al., 2018). O limite máximo de contaminação por chumbo (Wen et al., 2018) nos EUA é de 15 $\mu g.l^{-1}$.

O cádmio é principalmente utilizado na indústria de aço e de plástico. Esse elemento tem sido classificado como carcinogênico pela Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (Wen et al., 2018). A maioria do cádmio que entra no organismo fica acumulado no fígado, rins, pâncreas e ossos, e pode vir a causar uma série de doenças, tais como anemia, hipertensão, nefrite e desordem de secreção (Wen et al., 2018).

O mercúrio é conhecido pela sua alta toxicidade (Johari et al., 2016) e, portanto, tem sido estritamente regulado não somente para águas residuárias,

mas para água potável também (o limite permitido é de 0.002 $\mu g.l^{-1}$ e 0.006 $\mu g.l^{-1}$ como reportado pela *US EPA* e *World Health Organization (WHO)*, respectivamente (Wen et al., 2018). A exposição a altos níveis de Hg danifica as células, o sistema nervoso central e o sistema imunológico e pode inibir as atividades enzimáticas (Wen et al., 2018; Johari et al., 2016).

Os íons de metais pesados de valência variável mais comuns são o cromo (Yi et al., 2017) (III, IV) e o arsênio (III, V) (Chao, H.P. et al., 2014), (Wen et al., 2018).

O cromo é um contaminante natural de corpos hídricos devido à sua ampla aplicação em galvanoplastia, curtimento de couro, impressão, pigmentos, polimento, dentre outras (Wen et al., 2018). O cromo ocorre em dois estados de oxidação: o cromo hexavalente (Cr^{6+}) e o cromo trvivalente (Cr^{3+}). O cromo VI é mais carcinogênico e tóxico para os humanos que o cromo III (Wen et al., 2018; Yi et al., 2017). Em geral, o cromo III não é particurlamente tóxico para os organismos aquáticos nem para os seres humanos, e também, não acumula-se nos tecidos. Entretanto, o cromo VI, que é facilmente solúvel, é bastante tóxico para os humanos, bem como, para os organismos aquáticos. O cromo também se comporta como uma fitoxina e causa a inibição do crescimento, degrada os pigmentos fotossintéticos, desequilibra a relação entre nutrientes e água, além de induzir ao estresse oxidativo (Wen et al., 2018). O cromo VI normalmente é encontrado sob as formas indicadas na Tab. 1:

Tab. 1. Relação entre Cr VI e pH (Wen et al., 2018).

Espécie	**pH**
H_2CrO_4	pH<1
$HCrO_4^-$	1<pH<6
CrO_4^{2-}	pH>6

O arsênio, bastante conhecido como um carcinogênico, representa uma séria ameaça ao meio ambiente. A longo prazo, a ingestão de água e alimentos contaminados causa sérios danos à saúde, incluindo hiperpigmentação,

doença cardiovascular, distúrbios do sistema nervoso, bem como câncer de pele, pulmão e bexiga (Wen et al., 2018).

A especiação de arsênio é controlada pelo pH da solução, conforme mostrado na Tab. 2 e Tab. 3.

.

Tab. 2. Relação entre espécies de As (III) e pH (Wen et al., 2018)

Espécie	pH
H_3AsO_3	pH<9.2
$H_2AsO_3^-$	9<pH<12
$HAsO_3^{2-}$	12<pH<13
AsO_3^{3-}	pH>13

Tab. 3. Relação entre espécies de As (V) e pH (Wen et al., 2018)

Espécie	pH
H_3AsO_4	pH<3
$H_2AsO_4^-$	3<pH<6
$HasO_4^{2-}$	8<pH<10,5
AsO_4^{3-}	pH>11

Vale ressaltar, que o cobre também constitui uma relevante fonte de contaminação aquática. Nas últimas décadas, devido ao aumento da demanda de produtos provenientes do cobre, tais como: componentes elétricos, tubos e máquinas para automóveis (Rzetala, 2015), houve uma proliferação da contaminação desse elemento pelo descarte de águas industriais em corpos hídricos.

Em geral, os metais pesados apresentam efeitos danosos aos seres humanos (Neira et al., 2013). As espécies aquáticas podem se tornar extremamente vulneráveis à intoxicação por cobre. Os efeitos negativos do cobre na fauna aquática incluem: interrupção dos processos reprodutivos, redução das taxas de alimentação e sobrevivência, inibição de enzimas digestivas, anormalidades morfológicas, reação prejudicada à predação,

seleção de habitat prejudicada e inibição do assentamento larval[29]. Portanto, é necessário atenção ao tratar desses resíduos.

Portanto, é de fundamental importância para os corpos hídricos o estudo de materiais adsorventes eficazes, de baixo custo e acessíveis.

Remoção de Contaminantes pelo Nanocompósito

A remoção de contaminantes pelo compósito ferro metálico/biomassa é realizada por intermédio de reações de oxirredução (na matriz metálica) e por adsorção (Bhatnagar et al., 2015; Al-Senani e Al-Fawzan, 2018; Vilardi, 2018), (na matriz orgânica). O objetivo primordial das partículas consiste em arcorar os íons de metais pesados na biomassa e transformá-los, por reações de oxirredução, em espécies menos tóxicas. Um exemplo dessa dinâmica pode ser ilustrado pela redução de íons Cr^{6+} (relacionado a diversos casos de câncer) a íons Cr^{3+} (menos tóxico, com limites de tolerância maiores). A Fig. 2 ilustra o mecanismo que ocorre na superfície da matriz orgânica.

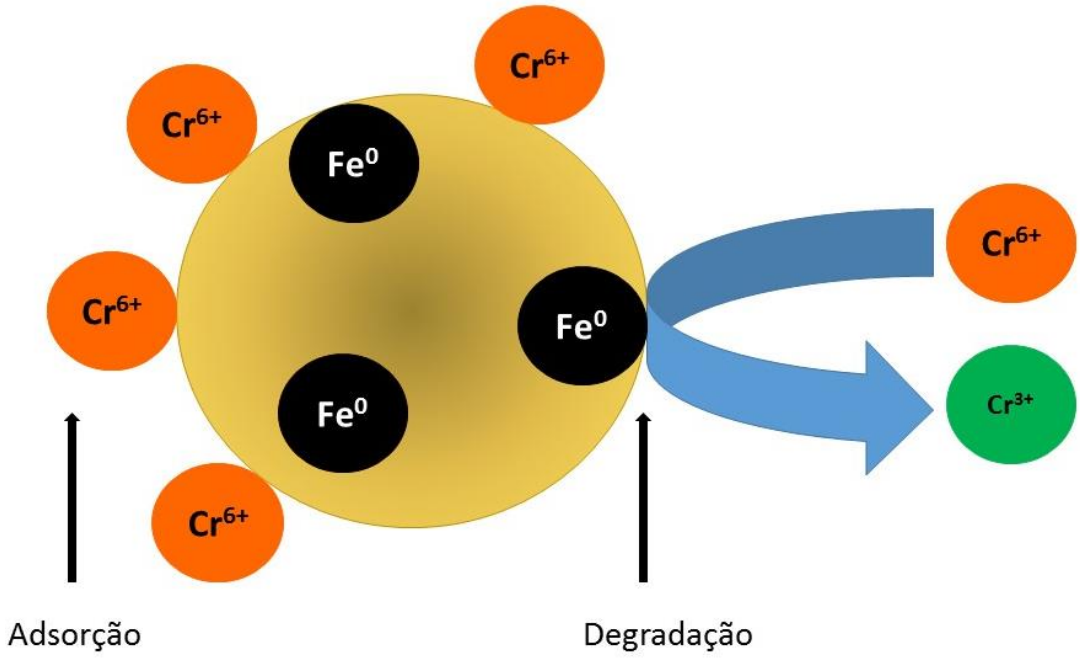


Fig. 2. Esquema do mecanismo de adsorção/degradação de metais pesados pelo compósito

Vale ressaltar que as partículas são capazes de ancorar outros tipos de elementos, não somente os metais pesados, como, por exemplo, corantes têxteis e outras substâncias orgânicas.

Segundo a Resolução nº 397, de 03 de abril de 2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, estão tabelados os valores totais permitidos de substâncias, presentes em efluentes, capazes de causar danos consideráveis ao meio ambiente e à saúde. Vale ressaltar, que a manutenção dos valores legalmente permitidos deve ser cumprida de forma sistemática, visto que quantidades muito pequenas podem produzir efeitos devastadores à fauna e à flora aquática, causando desequilíbrio ambiental.

Dentre os metais pesados, que podem causar danos aos corpos hídricos, é importante salientar a questão do cobre, cuja a quantidade máxima permitida varia de acordo com seu número de oxidação, podendo ser até dez vezes menor a tolerância para o cromo VI.

A Tab. 4 traz alguns exemplos de metais potencialmente perigosos:

Tab. 4. valores permitidos em lançamento de efluentes (Resolução nº 397/2008)

Parâmetros Inorgânicos	**Valor Máximo**
Arsênio total	0,5 mg/L As
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr^{6+}
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr^{3+}
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu

Portanto, há limites a serem respeitados ao depositar o efluente no corpo receptor. Como esses limites podem ser facilmente ultrapassados, a nanotecnologia se apresenta como um meio alternativo para conter o avanço das contaminações (Crane e Scott, 2012), principalmente, por metais pesados.

CONCLUSÃO

A degradação de substâncias tóxicas geradas por atividades urbanas e industriais constitui um dos mais importantes desafios da sociedade nos dias atuais. Um dos mais significantes poluentes que afetam os corpos d'água são os metais pesados. Esses íons metálicos representam um risco significativo aos humanos e aos animais devido a sua alta toxicicidade, seja a altas ou baixas concentrações, no solo e na água, e ainda devido à bioacumulação.

A nanotecnologia tem se apresentado como uma solução alternativa para a remediação de corpos hídricos contaminados. Nesse contexto, inserem-se os compósitos constituídos de uma matriz orgânica na qual estão ancoradas nanopartículas de Fe^0. Devido à natureza da sua composição essas partículas apresentam atividade bifuncional, já que são capazes de adsorver os poluentes e degradá-los por reações de oxidação e redução.

As matérias-primas empregadas na síntese das partículas são produtos de baixo valor comercial, tais como resíduos agrícolas, o que torna o processo economicamente viável e agrega valor ao produto final. A casca de algumas frutas e até mesmo vegetais podem desempenhar um excelente papel na adsorção de íons de cargas opostas. E ainda, vale ressaltar, que a rota de síntese empregada é ambientalmente amigável e substâncias tóxicas utilizadas na produção convencional são substituídas por extratos vegetais.

Portanto, os compósitos enriquecidos com nanopartículas metálicas constituem uma solução relevante e de baixo custo para a remediação de corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Qahtani, K. M., 2016. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. Journal of Taibah University for Science. 10, 700–708.

Al-Senani, G. M. , Al-Fawzan, F.F., 2018. Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. Egyptian Journal of Aquatic Research. 44, 187-194.

Amit, B., Minocha, A.K., Mika, S., 2010. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. Biochemical Engineering Journal. 48, 181-186.

Arshadi, M., Soleymanzadeh, M., Salvacion, J.W.L., Salimivahid, F., 2014. Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) supported on sineguelas waste for Pb(II) removal from aqueous solution: Kinetics, thermodynamic and mechanism. Journal of Colloid and Interface Science. 426, 241–251.

Ashok, P. et. al., 2000. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. Bioresource Technology. 74, 81-87.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Witek-Krowiak, A., 2015. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. Chemical Engineering Journal. 270, 244-271.

Brasil. Resolução nº 397, de 03 de abril de 2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente.

Chao,H.P., Chang, C.C., Nieva, A., 2014. Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 20, 3408-3414.

Crane, R.A., Scott, T.B., 2012. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. Journal of Hazardous Materials. 211-212, 112-125.

Devatha, C.P., Thalla, A.K., Katte, S.Y., 2016. Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. Journal of Cleaner Production. 139, 1425-1435.

Dyonisius, F.F., Hong Liu, D., 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. Journal of Hazardous Materials. 267, 194-205.

Fazlzadeh, M. et. al., 2017. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. Advanced Powder Technology. 28, 122-130.

Figen, G., Bahar, B., 2017. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Molecular Liquids. 243, 790-798.

Fikiru, T., Nigus, G., Omprakash, S., 2018. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent. Surfaces and Interfaces. 12, 151-159.

Gupta, A., Yunus, M., Sankararamakrishnan, N., 2012. Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres – A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems. Chemosphere. 86, 150–155.

Johari, K., Saman, Norasikin, Song, Shiow Tien, Chin, Cheu Siew, Kong, Helen, Mat, Hanapi, 2016. Adsorption enhancement of elemental mercury by various surface modified coconut husk as eco-friendly low-cost adsorbents. International Biodeterioration & Biodegradation. 109,45-52.

Katata-Seru, L., Moremedi, T., Samuel Aremu, O., Bahadur, I., 2018. Green synthesis of iron nanoparticles using Moringa oleifera extracts and their applications: Removal of nitrate from water and antibacterial activity against Escherichia coli. Journal of Molecular Liquids. 256, 296-304.

Machado, S., Pacheco, J.G., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C., 2015. Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts. Science of the Total Environment. 533, 76-81.

Meisam T.M., Mehdi, A., Alirezal, H., 2013. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 44, 295-302.

Mohammed E.M.A., Hazem, A., Nabila, S. A., Hanan, S. I., 2018. Response surface methodology for optimization of the adsorption capability of ball-milled pomegranate peel for different pollutants. Journal of Molecular Liquids. 250, 433-445.

Mohammed, N. et. al., 2018. Utilization of renewable durian peels for biosorption of zinc from wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering. 6, 2528-2539.

Nagouda, M.N., Castle, A.B., Murdock, R.C., Hussain, S.M., Varma, R.S., 2010. In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. Green Chem. 12, 114–22.

Neira, C., Levin, L. A., Mendoza, G., Zirino, A., 2013. Alteration of benthic communities associated with copper contamination linked to boat moorings. Marine Ecology. 35, 46-66.

Olea-Mejía, O., et.al., 2017. Orange peel + nanostructured zero-valent-iron composite for the removal of hexavalent chromium in water. Applied Surface Science. 423, 170-175.

Rzetala, M. A., 2015. Assessment of Toxic Metal Contamination of Bottom Sediments in Water Bodies in Urban Areas. Soil and Sediment Contamination: An International Journal. 24, 49–63.

Samia, B., Imen, J., Souad, S., Abdel, M.Q., 2017. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. Journal of Cleaner Production. 142, 3809-3821.

Shehzad, K. et al., 2018. Facile synthesis of novel calcined magnetic orange peel composites for efficient removal of arsenite through simultaneous oxidation and adsorption. Journal of Colloid and Interface Science. 511, 155-164.

Sravanthi, K., Ayodhya, D., Yadgiri Swamy, P., 2018. Green synthesis, characterization of biomaterial-supported zero-valent iron nanoparticles for contaminated water treatment. Journal of Analytical Science and Technology. 9:3, 1-11.

Sun, Y., Li, J., Huang, T., Guan, X., 2016. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review. Water Research. 100, 277–295.

Vilardi, G., Di Palma, L., Verdone, N., 2018. Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models. Chinese Journal of Chemical Engineering. 26, 455-464.

Wen, J., Fang, Y., Zeng, G., 2018. Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metaleorganic frameworks: A review of studies from the last decade. Chemosphere. 201, 627-643.

Xiaoying, J. et al., 2018. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions via reduction and absorption by green synthesized iron nanoparticles. Journal of Cleaner Production. 176, 929-936.

Yi, Y. L., j. Liu, Y. Wu, G., 2017. Synthesis and application of modified Litchi peel for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. Journal of Molecular Liquids. 225, 28–33.

CAPÍTULO XX

Biodigestores e leito cultivado para tratamento e geração de biogás de efluentes domésticos e resíduos orgânicos

*Breno J.F. Drumond[1], Leonardo Rocha[2], Ricardo Salles Hermanny[3], Ricardo de Freitas Branco[4]

[1]Analista de Projetos de Engenharia na Companhia Siderúrgica Nacional, Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal Fluminense
[2]Analista de Meio Ambiente na Companhia Siderúrgica Nacional, Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal Fluminense
[3]Diretor na empresa HY Sustentável LTDA, Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal Fluminense e cursando doutorado em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual do Rio de Janeiro
[4]Professor da Universidade Federal Fluminense – Instituto de Ciências Exatas de Volta Redonda

*breno-drumond@hotmail.com

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-20

RESUMO

O presente capítulo permite o leitor entender a necessidade em tratar e dispor adequadamente os efluentes domésticos e os resíduos sólidos urbanos orgânicos de forma sustentável no ponto de vista ecológico, social e econômico. São demostrados os efeitos nocivos da degradação do meio limnético para o desenvolvimento local, regional e mundial quando tal fato não ocorre. As soluções apresentadas neste capítulo visam principalmente remover os poluentes e produzir energia e inclusive podem também coproduzir um rico biofertilizante, proteger espécimes, e de maneira geral reaproveitar a água residual e, assim, propiciar inúmeros benefícios. No presente capítulo, o leitor também contemplará uma explicação dos processos envolvidos diretamente em tratamentos de efluentes, promovido pela a ação de biodigestores e leitos cultivados. Os tratamentos relacionados neste estudo visam mesclar os conceitos de tecnologia ambiental, onde estruturas construídas pelo homem interagem diretamente com técnicas encontradas e exercidas diariamente pela natureza. Espera-se que fiquem claros os benefícios sociais, econômicos e ambientais a partir de estudos de casos e aplicações reais apresentadas. As informações contidas neste capítulo visam introduzir tecnologias ambientais que permitam uma implantação com baixo custo dentro de um contexto acessível para municípios e pequenas propriedades.

Palavras-chave: Biodigestores; Produção de Biogás; Biofertilizante; Efluentes domésticos; Resíduos sólidos urbanos orgânicos

INTRODUÇÃO

Considerando que a limnologia estuda a ecologia de todas extensões de água doce do continente, como lagoas, rios e águas subterrâneas, e ressaltando que isso representa uma pequena parcela de toda água contida no globo terrestre. Neste sentindo, existe uma preocupação em relação à conservação e recuperação desse recurso que além de ser utilizado por diversos setores, possui uma grande valoração em termos de biodiversidade (Guimarães, 2007).

Os usos não são restritos as indústrias, agricultura, pecuária e usos domésticos, mas também como recursos pesqueiros que o próprio ambiente, quando preservado e respeitando as condições de recuperação, se torna uma fonte de subsistência (FAO, 2011).

Apesar do Brasil estar numa situação privilegiada em relação a disponibilidade de recursos hídricos, a sua distribuição é desigual entre as regiões. O Nordeste é uma grande região afetada pela escassez hídrica, no entanto no Sudeste, apesar de abundante, possui má qualidade devido a invasão da população em áreas de mananciais, afetando diretamente mananciais (Leite, 2014).

A crise hídrica que estamos vivendo atualmente, não envolve somente a escassez e o estresse da água, mas também o descaso humano perante a gestão das águas, principalmente no que se refere ao saneamento básico. Milhões de toneladas de dejetos humanos são eliminados todos os dias nos corpos hídricos e, diante disso, doenças são veiculadas através do consumo de água contaminada (ABC, 2013).

Com isso, visto que existe essa crise hídrica, é evidente que exista também um inadequado gerenciamento de resíduos sólidos. Não só os resíduos sólidos urbanos que prejudicam os recursos hídricos, mas também setores como a agricultura, pecuária e a mineração, que correspondem a 90,5% do total de resíduos existentes no planeta (Waldman, 2010).

Diversos são os desafios que necessitam ser enfrentados quando se trata sobre a integração da Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei nº 12.305 e a Política Nacional de Recursos Hídricos, instituída pela Lei nº 9433, as quais estão intimamente interligadas quanto à disposição de

resíduos sólidos e a qualidade das águas. Diante do grande desafio das cidades brasileiras em controlar a geração, coleta e destinação de resíduos sólidos, durante anos, o solo vem sendo contaminado devido aos descartes irregulares de materiais em lixões e locais inapropriados, degradando consequentemente, as fontes de mananciais subterrâneas e superficiais (Leite, 2014).

Segundo o Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil (2016), a média de lixo domiciliar de cada brasileiro, de cerca de um quilo, é semelhante à de um europeu. Porém, nossas classes afluentes geram muito lixo, enquanto as classes humildes geram pouquíssimo. É assim que se chega a uma média europeia (ABELPRE, 2016)

A destinação de resíduos, sejam eles domiciliares, industriais, hospitalares, entre outros, ainda enfrenta um grande desafio na implementação da política de resíduos. No entanto, já é possível evidenciar a desativação de diversos lixões pelo país, e com isso surge o aumento da preservação dos corpos d'água e a minimização dos impactos sobre os recursos hídricos. Assim, deve-se avaliá-lo como um recurso capaz de ser gerido de forma sustentável, tendo em vista seu potencial energético, bem como seu caráter fomentador de inclusão social (Leite, 2014).

Neste contexto, para garantir a maior preservação dos corpos hídricos, assim como da sua biota, conscientização do público e geração de energia destacam-se duas técnicas: Digestão Anaeróbia e Leito Cultivado. Embora a digestão anaeróbia já seja conhecida há mais tempo, inclusive já consolidada em alguns países, nos últimos anos ganhou destaque pela geração de energia mais eficiente a partir do biogás formado durante o processo.

Aspectos introdutórios sobre esgoto sanitário e o tratamento

O esgoto doméstico é constituído de matéria orgânica de origem de atividades domésticas de instalações sanitárias contendo fezes ou urina proveniente de banhos e lavagens dos demais usos domésticos, que podem também ter em sua composição sabão e detergentes. O mesmo cenário se repete quando falamos das instalações de empresa que possuem em seus escritórios banheiros e vestiários que geram o efluente sanitário com as

mesmas características do esgoto doméstico. No entanto, a concentração de carga de substâncias no efluente pode variar de acordo com a contribuição per capta e o uso de água nas atividades (FUNASA, 2015),

Apesar da baixa quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos contidos no efluente sanitário, o volume gerado se torna um grande problema de poluição dos corpos hídricos por apresentar sérios riscos para a manutenção de um manancial e a propagação de doenças patógenas. A maior parte se trata de matéria orgânica biodegradável associada à matéria inorgânica proveniente dos produtos de higiene (Figueiras, 2016).

Alguns parâmetros de qualidade de água são importantes para controle do tratamento de esgoto sanitário e devem ser considerado no dimensionamento de um sistema de tratamento, como: coloração, odor, turbidez, matéria orgânica e temperatura, onde das características físicas, o teor de matéria orgânica é o de maior importância. No que tange as características químicas, os materiais orgânicos são representados por proteínas (40% a 60%), carboidratos (25% a 50%), gorduras (8% a 12%), óleo (8% a 12%), ureia e surfactantes. A composição dos materiais inorgânicos são representados pela presença de areia e substâncias minerais dissolvidas. Já as características biológicas, se resume, aos principais organismos como as bactérias, protozoários, parasitas, fungos e algas (Von Sperling, 2016).

A necessidade de se entender melhor o efeito real dessas substâncias, ou efluente, em um ecossistema fez com que novos ensaios fossem criados. A esses bioensaios retiram-se informações sobre a toxicidade desse material sob seres vivos.

Em corpos hídricos, poluentes podem causar toxicidade crônica para a saúde humana, do ambiente, de sua fauna e flora. Seu controle por meio de testes de ecotoxicidade é um modo eficaz e necessário para o monitoramento da qualidade da água. A avaliação integrada dos efeitos biológicos das águas residuais descarregadas no ecossistema é relevante e testes de ecotoxicidade são referidos como ferramentas extremamente úteis para a identificação de impactos ambientais.

A ecotoxicidade pode ser pesquisada se utilizando uma bateria de testes para monitorar águas residuais. São metodologias que incluem testes com bactérias, algas e crustáceos. O uso de uma abordagem ecotoxicológica

agrega valor à avaliação de perigos e riscos de descargas às águas receptoras e pode contribuir para a gestão ambiental de estações de tratamento de esgoto (Mendonça et al, 2009).

A abordagem ecotoxicológica apresenta vantagens particularmente na avaliação de impacto das águas residuais em lançamentos nos leitos de rios e sistemas limninológicos complexos. É um método eficiente para monitorar o funcionamento e a eficiência de estações de tratamento de esgoto (Hamada et al., 2011).

Sistemas de tratamentos anaeróbios conseguem remover moléculas capazes de propiciar ecotoxicidade. Duda e Oliveira (2010) observaram altas remoções de Fe (85%), Zn (72%), Cu (58%) e Mn (66%) no reator UASB, seguidas por filtro anaeróbico tratando águas residuais de suínos com TDH de 36 e 17,6 h, respectivamente.

Cabe ressaltar que o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na Resolução 430 (BRASIL, 2011), os teores máximos de Fe, Zn, Cu e Mn para descarga de efluentes são de 15,0 mg L^{-1}, 5,0 mg L^{-1}, 1,0 mg L^{-1} e 1,0 mg L^{-1}, respectivamente. Assim, pode-se observar a importância, tanto para corporações como para a população em geral, da utilização de tratamento em efluentes tóxicos e a eficiência desses sistemas, como no caso de tratamento anaeróbio em duas etapas, pesquisado por Duda e Oliveira (2010), que se utilizaram de reatores UASB, removendo os ecotóxicos e melhorando a qualidade do efluente para atender ao padrão de admissibilidade nos corpos d'água desses metais.

Essas informações são necessárias para um adequado processo de tratamento de efluente sanitário. Um tratamento de efluente é constituído por etapas de separação de materiais sólidos, na redução da matéria orgânica, na remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e na remoção de patógenos, através de processos físicos, químicos e biológicos e são divididos em tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário, que após todas essas etapas gera o efluente tratado com as características e limites ideais para o correto descarto em corpos hídricos. A Fig. 1 apresenta um típico sistema de tratamento de efluente.

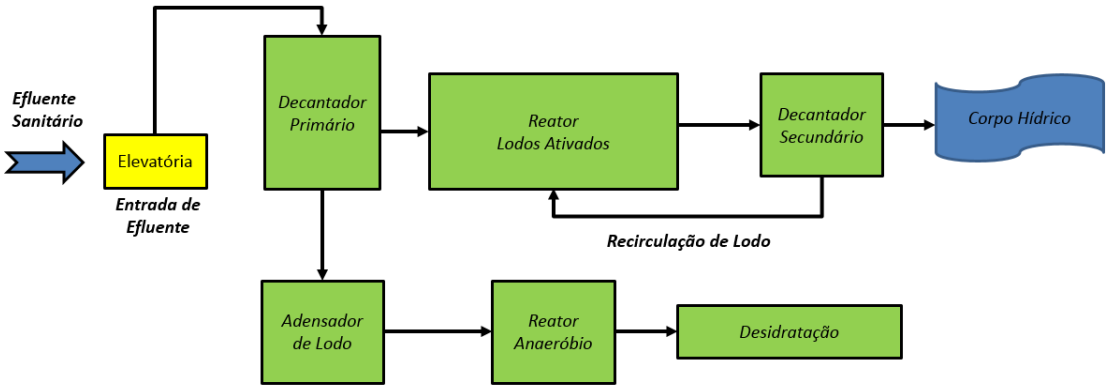


Fig 1. Sistema convencional de tratamento de esgoto sanitário. Fonte: Adaptado de Von Sperling (2016).

Considerando a ilustração da Fig. 1, uma estação tratamento convencional, com lagoas de estabilização ou processo de lodos ativados, é possível prever que uma instalação desse porte necessita de uma estrutura com diversas etapas de tratamento tornando se uma planta robusta e complexa e com alto custo de manutenção e operacionalização (Von Sperling, 2016).

Com a evolução das tecnologias e gestão do tratamento de esgotos nas cidades, o tratamento descentralizado de esgotos é visto como alternativa mais sustentável, especialmente, para países em desenvolvimento (Paraskevas et al., 2002), e em pequenas vilas isoladas, ou assentamentos rurais com baixa densidade populacional em virtude de sua simplicidade e efetividade de custos (Paraskevas et al., 2002; USEPA, 2005).

Assim, o gerenciamento descentralizado é progressivamente considerado nas decisões de implantação de estruturas sanitárias urbanas e rurais pelo menor aporte de recursos, além da sustentabilidade ecológica (Crites, 2003; Massoud et al., 2009).

Os sistemas descentralizados, mesmo aqueles construídos em pequenas escalas para atendimento a comunidades e pequenas populações locais, que não possuem uma vazão constante e equilibrada, exigem um funcionamento muito estável e devem ter a mesma eficiência que os sistemas centralizados, contudo, apresentam baixos custos de operação e implantação. Quanto menor o número de habitantes atendidos, mais flexível deve ser o processo para variações de carga e vazão e mais robusto no sentido de pouca operação e manutenção (Metcalf e Eddy, 2003)

Diante da perspectiva das aplicações os sistemas de tratamento descentralizados, é importante ressaltar a tecnologia de biodigestão (digestão anaeróbia), amplamente utilizada, de baixo custo de implantação e operacionalização, que prevê não somente o tratamento de esgoto sanitário como também o tratamento de efluentes com carga orgânica elevada e resíduos sólidos orgânicos (Von Sperling, 2016; Chernicharo, 2016; Campos, 1999).

Digestão anaeróbica (AD) para tratamento de Efluentes

Princípio da digestão anaeróbica e produção de biogás

A Digestão Anaeróbia (DA) se utiliza da microbiologia para tratar resíduos orgânicos, gerar biogás e produzir biofertilizante e é estudada há algumas décadas. Ela se verifica a partir da decomposição biológica desse resíduo em ambiente sem oxigênio. Ocorre naturalmente em zonas húmidas, pântanos e aterros, bem como no interior o estômago dos ruminantes (Vasco et al, 2017) e em reatores especialmente desenhados para tanto.

O processo e as fases da DA são amplamente conhecidos e descrito por Rittmann (2008), como um processo Metanogênico onde inicialmente bactérias fermentativas Hidrolíticas degradam a matéria bruta complexa em compostos mais simples. Na segunda fase, Acidogênica, as bactérias acidogênicas continuam degradando a matéria para compostos igualmente mais simples. Na fase Acetôgênica, essas matérias são transformadas principalmente em ácido acético, H_2 e CO_2, pela ação das bactérias acetogênicas. Por fim, na última etapa ou Metanogênnese, os micro-organismos metanogênicos classificados dentro do domínio *Archaea* transformam esses substratos em CH_4 e CO_2 (Chernicharo, 2016).

Os principais produtos da DA são o biogás, que é uma mistura de gases, principalmente metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) e um efluente rico em nutrientes que pode ser usado como fertilizante (Korres et al., 2013). A seguir está representado na Fig. 2 um esquema de um típico reator tipo UASB - *Upflow Anaerobic Sewage Blanket*.

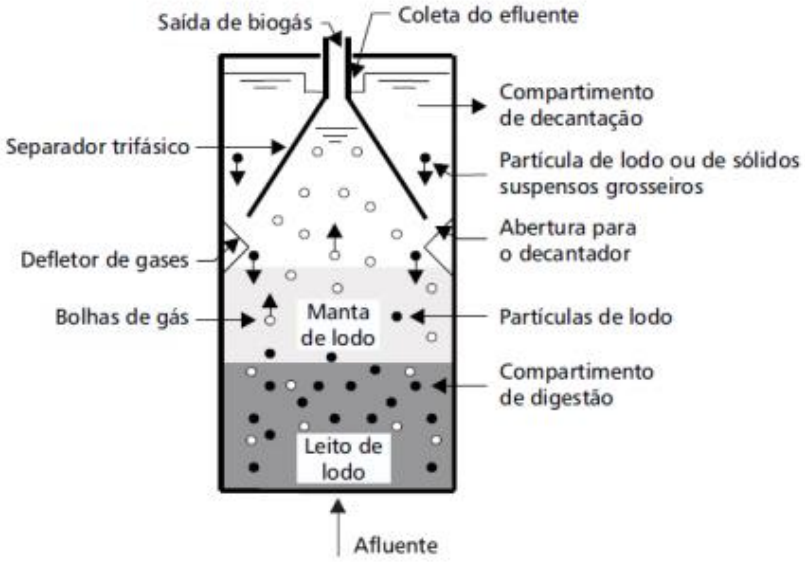


Fig. 2. Esquema de um biorreator do tipo *UASB.* Fonte: Campos, 1999

O modelo UASB é indicado para efluentes líquidos com baixa, média ou alta carga orgânica. Possui grande capacidade de remoção de DBO e DQO, que pode chegar a 95% de remoção quando aliado a pré e/ou pós tratamento, além de ótimo desempenho na geração de gás. Apresenta ainda um TDH de 8 (oito) horas considerado baixo para efluentes com grandes cargas de DBO e DQO. Requerem pequenos espaços para instalação e seu custo, como o de manutenção é o menor no seguimento para tratamento de esgoto doméstico. Sua operação requer baixo nível técnico. Não é adequado para insumos sólidos, semissólidos e de prolongada degradação (Hermanny, 2018).

Outro modelo bastante empregado é o biodigestor do modelo indiano apresentado na Fig. 3, assim como um detalhamento de construção segundo HY Sustentável LTDA (Fig. 4).

Fig. 3. Foto de operação de um biodigestor Modelo Indiano.

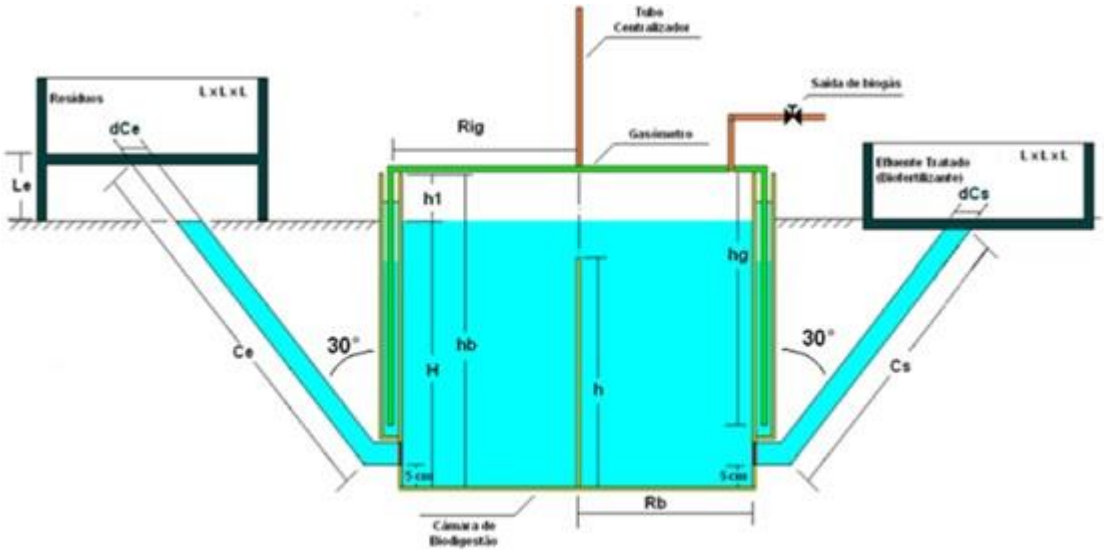


Fig. 4. Esquema de construção de um biodigestor modelo Indiano. Fonte HY Sustentável LTDA (2018).

Inspirado no tradicional modelo indiano é indicado para utilização com insumos sólidos ou pastosos. Seu baixo custo e versões caseiras são informações relevantes que impactam positivamente em um plano de negócios que, associado aos valores de mercado do biofertilizante produzido por esse modelo, permitem o pagamento do investimento em aproximadamente 6 (seis) meses (Hermanny, 2018). Possui pequenas dimensões e gasômetro de 1 m³ acoplado, fácil manutenção e manuseio para utilização em motores, fogões e lampiões.

Estudo de casos – tratamento de efluentes com digestão anaeróbia

O tratamento de efluentes domésticos, industriais e esgotos municipais realizados por diferentes tipos, ou modelos, ou sistemas de biodigestores anaeróbicos é perfeitamente eficiente e se presta, concomitantemente para o saneamento ambiental, geração de energia e produção de biofertilizante, se tornando economicamente vantajosa a sua utilização e promovendo recuperação de nutrientes e energia. É exatamente o que expõe Prieto et al (2013) e o que explica Okubo et al. (2015).

A Tab. 1 demonstra que diversos tipos de insumos orgânicos podem gerar energia e propiciar saneamento ao se utilizar de diferentes modelos e configurações de reatores anaeróbios.

Tab. 1. Diferentes tipos de reatores para DA (Digestão Anaeróbia)

Biorreator	Substrato	Carga (kg/m³d)	Comentários	Referência
CSTR	Resíduo Sólidos urbanos	15	Melhor desempenho com aumento gradativo da carga.	Angelidaki et al. (2006)
Digestor anaeróbico	Resíduo alimentício	17	Rendimento de metano 360 L/Kg com TDH de 40 dias.	Ike et al. (2010)
Filtro de malha rotacionado	Resíduo Sólidos urbanos	15	Melhor desempenho com a agitação diferenciada	Walker et al. (2010)
Anaeróbico de dois estágios	Resíduo orgânico	3	11% mais eficiente energética do que o de um estágio	Luo et al. (2011)

UASB no estado sólido	Mistura de palha e silagem de milho	17	Alto desempenho na produção de metano a partir da biomassa	Mumme et al. (2010)

Fonte: Khalid et al, 2011

Selecionamos abaixo alguns casos concretos que se utilizam da DA para tratar seus efluentes.

Estação de tratamento de efluentes industriais empregando digestão anaeróbia

No presente exemplo observa-se a confecção do projeto para instalação de Estação de Tratamento de Efluentes Industriais onde o principal resíduo a ser tratado é o sangue proveniente do corte, para posterior embalagem, de pedações de carne que chegam congelados a Frigorífico situado na zona central da cidade do Rio de janeiro, RJ, Brasil. O efluente de 30 m³/dia é gerado a partir do processo de lavagem do setor de desossa da empresa. Todo dimensionamento e análise de eficiência foi desenvolvido com base em estudos, literaturas e normas existentes.

O sistema de tratamento é composto por um tratamento preliminar, elevatória e tratamento secundário dotado de Biodigestores de Lodo Ativado do tipo UASB – *Upflow Anaerobic Sewage Blanket*. O pré-tratamento é composto de gradeamento triplo, duas caixas de areia com sistema stop log, medidor de vazão do tipo Calha Parshall e caixa de gordura. Depois de elevado o efluente é conduzido para os separadores estáticos para, a seguir, adentrar nos biodigestores, para o tratamento secundário.

Essencialmente, o processo consiste em propiciar o fluxo ascendente do efluente através de um leito de lodo denso, com microfilme biológico e de elevada atividade. As características dos sólidos dentro do reator variam de muito denso, e com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação próximas ao seu fundo, até um lodo mais disperso e leve, conforme se direciona ao topo do reator.

A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação, sendo a mistura do sistema promovido pelo fluxo ascensional do

efluente e das bolhas de gás. O efluente entra pelo fundo e deixa o reator, através de um decantador interno, localizado na parte superior do mesmo. Um dispositivo de separação das fases sólidas, líquidas e gasosas, localizado abaixo do decantador garante as condições ótimas para a sedimentação das partículas que se desgarram da manta de lodo, permitindo que estas retornem a câmara de digestão, ao invés de serem arrastados para fora do sistema.

Todo o processo é dependente da produção de biomassa de elevada atividade consorciado com uma eficiente separação de fases acima descritas. Trata-se de um tratamento relativamente simples, dispensada a demanda por implantação de equipamentos sofisticados ou de mão de obra com altos níveis de capacitação para operá-lo, bastando apenas estar apto a manter os parâmetros de dimensionamento e operação necessários para a adequada DA. São eles: temperatura, TDH, pH, alcalinidade e taxa constante de carregamento orgânico. Observados tais parâmetros, a taxa de eficiência do processo pode atingir níveis acima de 80% de remoção do DQO (Demanda Química de Oxigênio) (Hermanny, 2018).

Nesse sentido o estudo de Yousefi et al (2018) demonstra que em escala laboratorial essas taxas de eficiência são alcançadas. É importante salientar que no estudo desse caso concreto o acompanhamento diário dos parâmetros necessários para a DA devem ser aferidos. Isso se deve principalmente pelo fato de que os efluentes gerados na planta possam ser alterados na fase de desossa. Um parâmetro que deve ser especialmente monitorado é a produção de amônia pelos reatores anaeróbicos. A grande quantidade de sangue no efluente pode gerar compostos nitrogenados que influenciarão nos níveis de amônia. A concentração ideal de amônia garante um bom funcionamento metanogênico na DA, aumentando assim a estabilidade do processo de digestão. Por outro lado a amônia em alta concentração é regularmente apontada como a principal causa de falha na DA por causa de sua direta inibição da atividade microbiana (Rajagopa et al; 2013). Pode ser observado na Fig. 5 o reator e local de instalação e a planta do projeto.

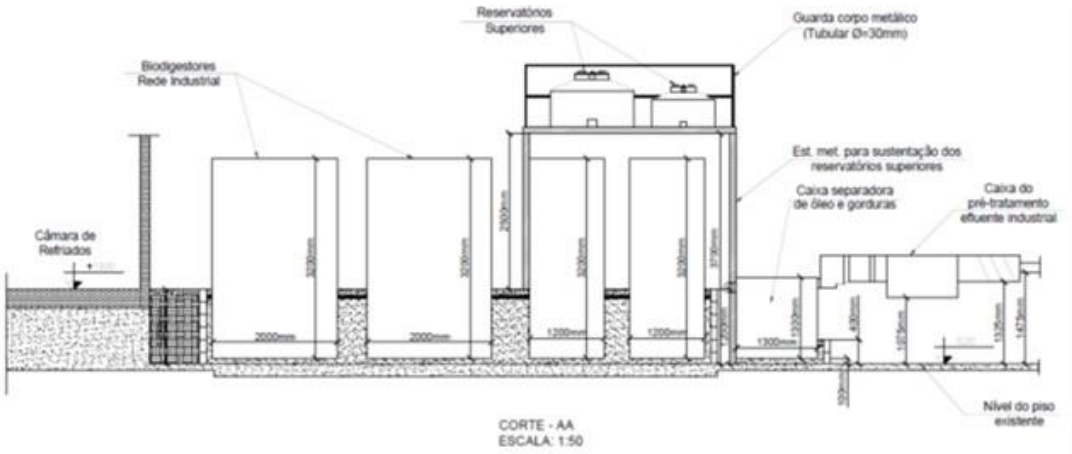


Fig. 5. Imagens da implantação do projeto da planta de estação de tratamento de efluentes industriais. Fonte HY Sustentável LTDA (2018).

Estações de tratamento de esgotos doméstico empregando digestão anaeróbica. Biodigestor do tipo *UASB* com pré-tratamento- VALENÇA, RJ, BRASIL

Projetos de médias estaturas também são objeto de tratamento de efluentes por DA. Valença, município do estado do Rio de Janeiro, Brasil, possui estação de tratamento de esgoto para loteamento residencial de médio padrão. Nesse modelo de planejamento a administração municipal condiciona o licenciamento ambiental do empreendimento à construção da ETE – Estação de Tratamento de Esgoto - pelo empreendedor, para, posteriormente, ser operada pela municipalidade.

O referido loteamento é composto por 200 (duzentas) unidades, com dimensionamento previsto para quatro habitantes cada unidade, volume diário

de 160 litros (cento e sessenta litros) por habitante e 10 (dez) biodigestores modelo UASB, dispostos em linha subsequente e com pré-tratamento de alvenaria, composto por decantador, separador de gordura, retentor de sólidos e desanerador. Com a ETE construída e em funcionamento recebe atualmente a contribuição de apenas uma residência, parcialmente construída. Quando estiver em plena operação se espera remover pelo menos 90% de DQO e 85% de DBO, o que representa uma eficiência acima do que a norma preconiza, antes disso estima-se que fique em torno de 95% e 95% a taxa de remoção, tanto para DQO quanto para DBO.

Para tanto, em seu dimensionamento o TDH, a temperatura, a carga orgânica e a adequada manutenção e operação devem ser observadas a fim de que os parâmetros da DA sejam estritamente cumpridas.

O processo convencional de lodos ativados aeróbios é utilizado para fins domésticos de tratamento de águas residuais há mais de 100 anos (Wan et al., 2016). No entanto, o tratamento anaeróbico, com estudos mais recentes, e como no caso de Valença, RJ, Brasil, tem atraído atenção positiva para esses mesmos fins. Isso se deve ao fato de que balanços energéticos para tratamentos com DA, que são bastante favoráveis, devido à recuperação de energia com o biogás e recuperação de nutrientes, na forma de biofertilizante. A não utilização de energia elétrica para a aeração necessária no sistema aeróbio, à produção mínima de lodo, pequenas exigências de espaço e a produção de biogás e/ou energia elétrica também justificam a DA para tratamento dessas águas (Wan et al., 2016).

A instalação da referida estação de tratamento ficou em torno de R$180.000,00 (cento e noventa mil reais) valor no ano de 2017o que representa R$900,00 (novecentos reais) para cada lote comercializado. A área total para sua instalação foi de aproximadamente 70 m². A seguir na Fig. 6 demonstra fotos da instalação e reatores UASB, assim como detalhes do projeto.

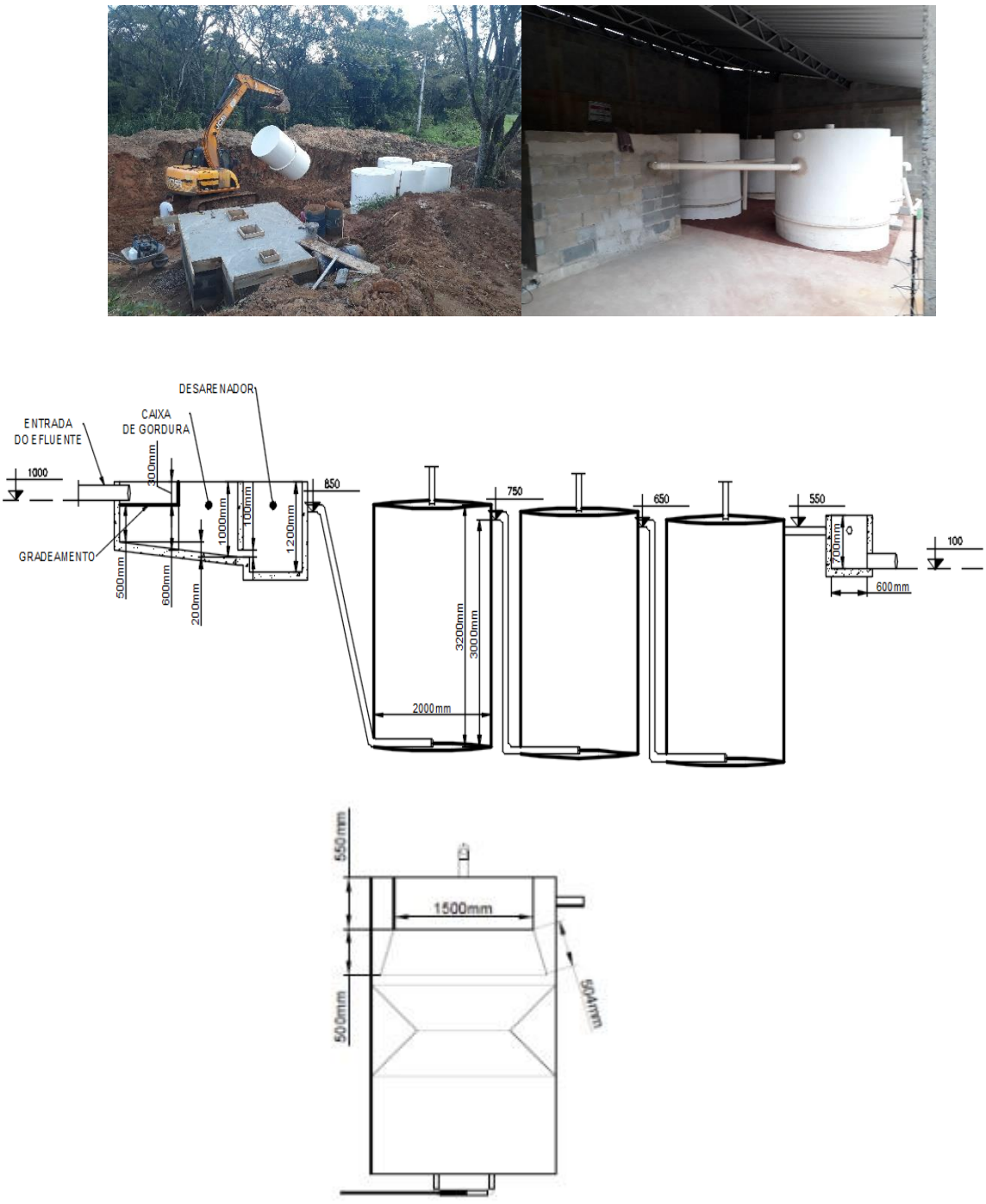


Fig. 6. a) Instalação dos reatores UASB e detalhe dos reatores b) Projeto da estação de tratamento com o detalhamento do reator UASB. Fonte HY Sustentável LTDA (2018).

O sistema de tratamento de efluentes (Fig. 5) do presente caso em estudo e utilizado pela empresa HY Sustentável LTDA, especializada em saneamento e bioenergia é formado por pré tratamento com gradeamento, decantador e separador de gordura consorciados com reatores modelo UASB-híbrido (Fig. 5), desenvolvidos pela HY Sustentável LTDA. É um reator com as

característica do UASB equipado com biofilmes, ou membramas biológicas, que permitem uma maior eficiência na DA. Seu fluxo é ascendentente e, consequentemente, a saída do efluente é realizada pelo topo do equipamento, sendo sua entrada na parte inferior. É um sistema cujas vantagens são notadas a seguir:

- Não é necessária a utilização de energia elétrica para sua operação;
- Não é necessária construção de grandes estruturas de alvenaria;
- Permite o reúso da água;
- Produção de biofetilizante;
- Produção de biogás;
- Geração de energia elétrica.

Digestão anaeróbica do lodo da Estação de tratamento por lodo ativado – Saskasson City, Canadá

Sadowski (2018), demonstra um tratamento do lodo ativado da Estação de Tratamento de Esgoto da cidade de Saskasson City, província de Saskatchewanno, Canadá, que possui aproximadamente 270.000 (duzentos e setenta mil) habitantes, segundo o senso de 2017, é feito, após o pré-tratamento adequado, através de DA. O biogás da digestão desse lodo é queimado em caldeiras próprias e usado para aquecer os prédios da planta de tratamento. O excesso de metano é queimado a fim de se transformar o mesmo em CO_2, visto este gás comprometer menos a camada de ozônio do que o anteriormente mencionado. Aproximadamente 18.000 kg ou 1000 m3 de lodo são bombeados diariamente para os digestores anaeróbicos com Tempo de Retenção Hidráulica – TDH de aproximadamente 17 (dezessete) dias. É gerado cerca de 12.000 m^3 por dia de biogás e isto equivale aproximadamente a 1 m^3 de biogás para cada quilo de sólidos suspensos voláteis destruídos na digestão do lodo. O benefício econômico gerado pelo biogás dos reatores anaeróbicos é evidente, visto todo o aquecimento da parte de administração e manutenção da planta serem supridos e gerados na mesma.

O pré-tratamento de esgoto municipal deve ser poderoso e eficiente. Sistemas que privilegiam a separação das fases da DA são mais eficientes. Sistemas onde existem reatores anaeróbios específicos para a hidrólise foram estudados e se asseverou a melhora da relação C / N, o que é importante para a DA operar com taxas de remoção de DQO acima dos 80% (Wang et al, 2018).

A foto abaixo (Fig. 7) demonstra a magnitude desse empreendimento inaugurado em 1971 que possui área de 175.000 m² e foi designado como de classe 4 (quatro), o nível mais elevado para avaliação e licenciamento de plantas de tratamento de esgoto no Canadá. Recebeu essa formatação atual em 1996 quando sofreu uma reforma que custou U$56.000.000 (cinquenta e seis milhões de dólares).

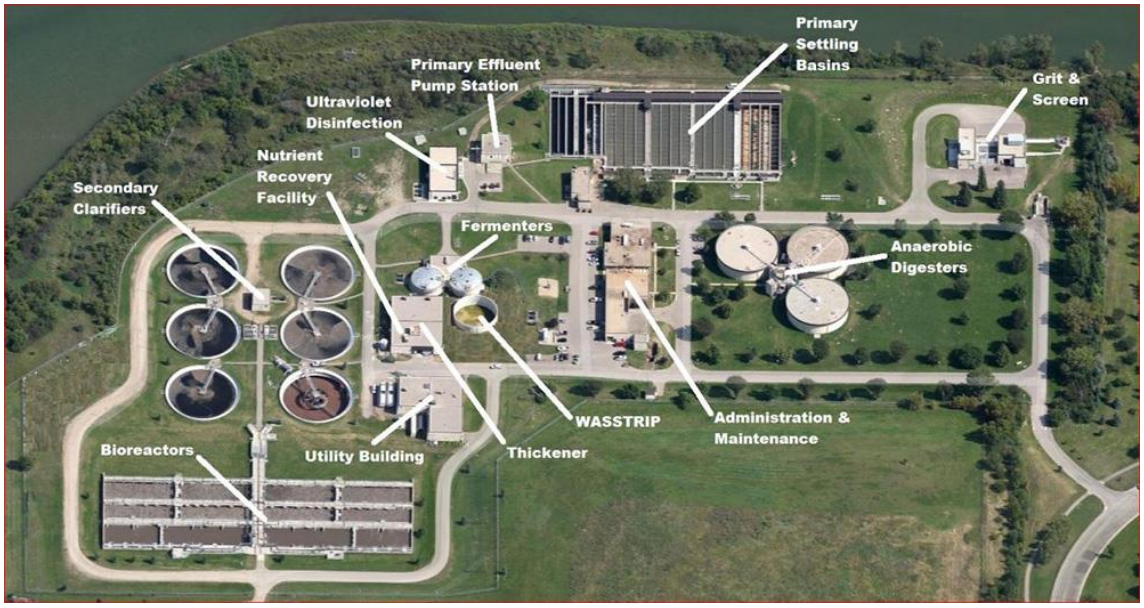


Fig. 7. Ilustração da estação de tratamento de água da cidade de Saskatoon. Fonte: Sadowski (2018).

Assim como a digestão anaeróbia outro método de tratamento de efluentes que vem ganhando espaço, e notoriedade no Brasil, e também é inspirado em um processo natural de tratamento na natureza é o leito cultivado. A seguir será realizado uma introdução ao assunto, com seus princípios, principais sistemas e plantas que são empregadas assim como exemplos de aplicação.

Parâmetros técnicos da Co-digestão de resíduos alimentares em uma estação de tratamento de esgoto sanitário

Mesmo que a tecnologia de digestão anaeróbia ainda seja aplicada para o tratamento de resíduos alimentares como uma alternativa, ainda existe uma parcela significativa de resíduos orgânicos que compõe 50% da produção de resíduos sólidos urbanos que hoje é descartada em lixões e aterros, ao contrário do que prevê a legislação ambiental no qual estabelece a necessidade do tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos. Além do risco ambiental de contaminação do solo e corpo hídrico receptor, esse tipo de resíduo atrai vetores de doenças (Abelpre, 2014).

Uma alternativa com viabilidade técnica e econômica para tratamento de resíduos alimentares juntamente com esgoto sanitário, descreve o processo conhecido por co-digestão. A metodologia de co-digestão permite que as instalações de um estação de tratamento existente possa receber uma carga adiconal de resíduos orgânicos ou material com composição similar, potencializando o tratamento e aumentando a produção de biogás e da energia produzidas nas unidades de cogeração, com pequenas adaptações a custos bem reduzidos (Gómez et al., 2006).

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo, também conhecido internacionalmente como reatores UASB produzem efluentes que atendem aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental, sendo necessária a adoção de alguma forma de pós-tratamento do efluente proveniente do reator anaeróbio (Miki, 2010).

Chernicharo (2016) e Von Sperling (2016) relatam que a tecnologia de lodos ativados é uma modalidade que atende as expectativas como pós tratamento de efluentes de reatores UASB e ressaltam que o sistema tem uma grande capacidade de remoção biológica da carga orgânica, geralmente próxima de 70%, no reator UASB, ficando somente uma pequena parcela para consumo nos reatores de lodos ativados. Ou seja, a remoção da maior parte da carga orgânica do efluente ocorre com baixo consumo de energia ou necessidade de adição de produtos químicos auxiliares.

Diversas vantagens podem ser apresentadas num sistema de tratamento utilizando a tecnologia de reatores UASB e são descritos por Chernicharo (2016) a seguir:

- Os decantadores primários, adensadores de lodo e digestores anaeróbios podem ser substituídos, como todos os seus equipamentos, por reatores UASB, que passam a cumprir a função principal de tratamento de esgotos, além da função de digestão e adensamento do lodo aeróbio, sem a necessidade de qualquer volume adicional.

- Os reatores UASB possuem maior eficiência de remoção de DBO do que os decantadores primários. O volume dos reatores biológicos aeróbios, após o tratamento no reator UASB, poderá ser reduzido pela metade do volume das ETEs convencionais. Os decantadores secundários podem ter uma redução significativa em sua área superficial por receber menor concentração de sólidos em suspensão.

- O sistema de lodos ativados, o consumo de energia poderá ser reduzido em 45 a 55% comparado a uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) convencional quando não há o processo de nitrificação e 65 a 70% quando há o processo de nitrificação.

- O custo de implantação da ETE com reator UASB seguido de tratamento biológico aeróbio será, no máximo, 80% do custo de uma unidade convencional. Adicionalmente, o custo operacional, devido a maior simplicidade e menor consumo de energia do sistema combinado, anaeróbio/aeróbio, representa, ainda uma importante vantagem adicional.

A Fig. 8 demostra um fluxograma da configuração simples e otimizada de uma estação de tratamento com reatores UASB e pós tratamento com lodos ativados e um decantador secundário.

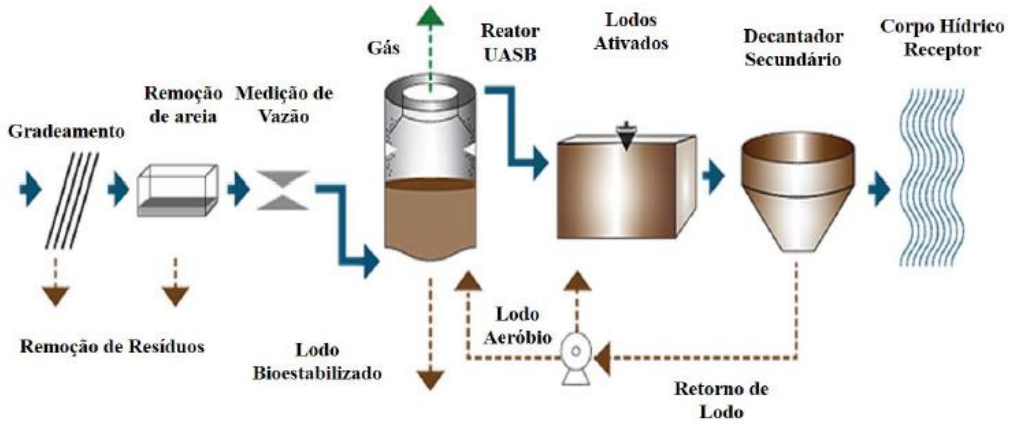


Fig. 8. Esquema de uma estação com reatores anaeróbios e aeróbios. Fonte: Von Sperling (2016). Direito autorais da editora UFMG.

Os autores Metcalf e Eddy (2016) ressaltam que o objetivo inicial do uso dos processos anaeróbios no tratamento de efluentes sanitários é a diluição dos sólidos presentes nos esgotos, para reduzir ou eliminar a necessidade de gerenciamento dos mesmos e tornar o efluente adequado para um tratamento subsequente, ou para a utilização na agricultura.

Ambos, efluente doméstico e resíduos sólidos orgânicos são tratados separadamente em uma mesma tecnologia de digestão anaeróbia, levando a duplicidade tanto nas rotas de transporte quanto no tratamento, sendo que podem ser encaminhados para um mesmo local otimizando a tecnologia e a logística de destinação (Pérez-Elvira et al., 2014).

Em 2018 foi realizado o estudo da adição de resíduos sólidos orgânicos em um processo de tratamento biológico de esgoto sanitário compreendido de reator UASB com pós tratamento de lodos ativados em uma Fábrica de Aços Longos no interior do estado do Rio de Janeiro, partindo do princípio da otimização de um sistema de tratamento já existente com baixo custo de investimento e operacionalização. A Fig. 9 ilustra o esquemático compreendido da estação de tratamento.

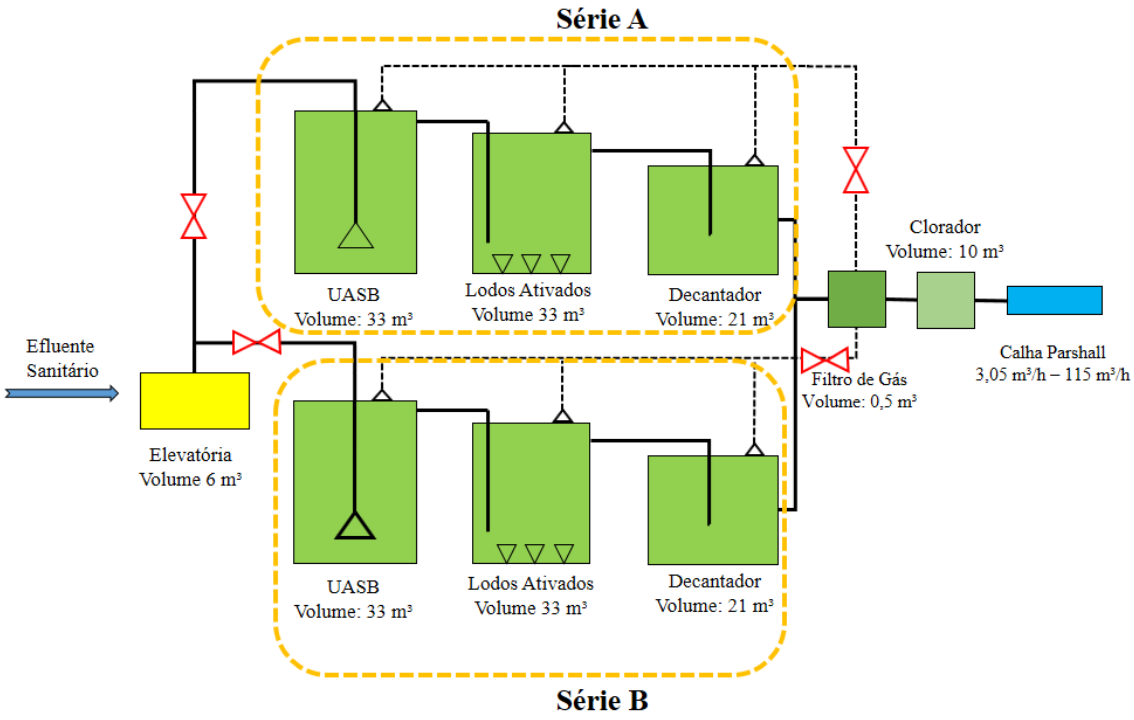


Fig. 9. Esquema a Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário

Os efluentes gerados no restaurante industrial da Fábrica de Aços Longos proveniente da lavagem de utensílios de cozinha e limpeza do local são direcionados para a estação que fica à 32 metros de distância do restaurante e passam por uma caixa de gordura, que retém óleos e dejetos mais grosseiros. A Fig. 10 apresenta a localização da estação compacta de tratamento de efluente sanitário, as posições das elevatórias e do ponto de descarte do efluente tratado no emissário de descarte em um corpo hídrico próximo ao local.

Foi implantada em 2011, com o objetivo de atender aos contribuintes dos canteiros de obra e a operação da Fábrica de Aços Longos, para uma população máxima no empreendimento de 3000 funcionários, com contribuição de esgoto de 210 m³/dia e uma remoção exigida de DBO no mínimo de 85%. Foi concebida para atender aos padrões de lançamento dos efluentes tratados em rios, córregos e mar de acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº. 357 artigos 34 e 37, conforme descrito na proposta técnica de fornecimento.

Esse modelo de estação tem sido muito estudado por diversos autores como Silva e Alem Sobrinho (1995), Campos (1999), Chernicharo et al. (2001), Von Sperling (2001) e Leal (2014) que ressaltam a característica de ser um sistema eficiente no tratamento de esgoto sanitário e efluente industrial e tem grande destaque em função da possibilidade de economia em termos de custos de implantação e operação mantendo uma boa eficiência dos principais parâmetros e variáveis de desempenho de uma estação.

Trata-se de um sistema combinado de reator anaeróbio, com pós tratamento aeróbio com desinfecção. Seus tanques acumuladores e reservatórios de passagem são construídos em fibra de vidro o que garante durabilidade e estanqueidade. Contém vantagens em relação aos processos convencionais por ser um sistema compacto, de baixos custos de implantação, operação, baixa demanda de área, baixa produção de lodo sendo este com elevada concentração e boa desidratabilidade. Dentre as desvantagens encontram-se a possível emanação de maus odores, baixa tolerância a cargas tóxicas, demora na partida do sistema e necessidade de pós-tratamento.

Fig. 10. Localização da Estação de Tratamento. Fonte: Adaptado do Google Maps (2018).

Estima-se que existam 216 plantas de tratamento de efluentes localizados nos Estados Unidos transportam resíduos alimentares para co-

digestão com lodo de esgoto. Isso representa cerca de 17% das estações que processam lodo de esgoto usando digestão anaeróbica (Qi et al., 2013).

A co-digestão é um processo pelo qual os resíduos sólidos orgânicos ricos em energia, como por exemplo, gorduras e restos de alimentos, são adicionados a digestores de resíduos ou sistema de tratamento de efluente sanitário com capacidade excedente. Além de desviar os resíduos orgânicos de aterros sanitários e linhas de esgoto público, esses materiais de alta energia possuem pelo menos três vezes o potencial de produção de metano (U. S. EPA, 2016).

Figueiras (2016) avaliou a influência da introdução de resíduos alimentares triturados na digestão anaeróbia de efluente doméstico em reator UASB em escala laboratorial. Em termos de eficiência na remoção da matéria orgânica, os resultados foram satisfatórios, com remoção média de DQO de 81,02%. O experimento indicou que o desempenho do reator UASB não foi prejudicado pelo aumento da carga orgânica, mostrando a possível viabilidade de seu uso em escala real, para o tratamento de resíduos com uma maior carga orgânica, com potencial produção e aproveitamento de biogás.

Para tanto, o estudo baseou-se em resultados de caracterização dos resíduos sólidos orgânicos e efluentes sanitários gerados da fábrica como também a avaliação da estrutura, os procedimentos operacionais, os dados de monitoramento da estação. Além da análise técnica, também foram caracterizados esgoto sanitário com adição de resíduos sólidos orgânico da proporção de geração mensal, conforma apresentados na Tab. 2 a seguir.

Tab. 2. Caracterização do esgoto bruto e do esgoto com a adição de alimento

Parâmetro	**Esgoto Sanitário Bruto (mg. L^{-1})**	**Esgoto + resíduo alimentares (mg. L^{-1})**
ST	421,3	610,0
STF	252,6	261,0
STV	150,0	349,0
SST	98,7	225,2
DBO	146,0	324,0
DQO	265,0	447,0
NH_3	43,2	42,0

Na análise da série de sólidos é possível observar que houve aumento de 30,9% do parâmetro Sólidos Totais (ST) e 57% de aumento do parâmetro Sólidos Totais Voláteis (STV). No entanto, quando observado a análise de Sólidos Fixos Totais (STF), observou-se que a concentração está próxima do valor inicial, indicando que o resíduo adicional foi passível de degradação sob as mesmas condições experimentais.

A adição de resíduos alimentares em sistemas de tratamento de esgoto sanitário tem sido estudada por diversos autores. Battistoni (2007) obteve com a adição de resíduos alimentares em uma ETE o aumento de 30% na concentração de SST e 44% na concentração de DQO. Thomas (2011) e Koch (2015) estudaram o efeito da adição de resíduos alimentares através de análise dos resíduos triturados e suas influencias nos parâmetros de controle e segundo o autor, foi possível verificar que os maiores impactos foram na DQO, DBO, SST, nitrogênio e fósforo.

Mesmo com o aumento da concentração de alguns parâmetros importantes, como DBO e SST, todos os autores citados ressaltaram que a eficiência do sistema de tratamento de esgoto sanitário é aumentada quando é adicionado uma quantidade de carga orgânica extra com boa biodegradabilidade, como os resíduos alimentares.

Os parâmetros DBO e DQO tiveram um aumento de 54,9% e 40,7%, respectivamente, e encontram-se dentro dos parâmetros operacionais que a estação pode suportar de carga adicional. Quanto à concentração de amônia, já presente no sistema de tratamento de esgoto, não houve aumento significativo indicando que a adição de resíduos alimentares não prejudica a estação em relação ao parâmetro.

Destaca-se nos resultados das análises do efluente de co-digestão do presente estudo, que o esgoto sanitário utilizado possuía baixa carga orgânica conferindo um potencial de recebimento de carga orgânica extra, sem comprometer a eficiência do tratamento.

Estudo da viabilidade econômica de implantação da co-digestão de resíduos orgânicos e esgoto sanitário em estação de tratamento de efluente

O fator decisivo de uma análise de viabilidade econômica de um investimento ou implementação de um projeto é que seja apresentado quais os ganhos que a organização poderá ter com a aplicação do projeto, considerando todos os aspectos técnicos e indicadores que representam o seu desempenho (Carli et al., 2016). Nessa premissa, a análise de viabilidade econômica fornece dados e informações importantes para implementação de alternativas para o tratamento de resíduos sólidos orgânicos conforme determinado pela Lei 12.305 (2010) a qual institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que além de reduzir a quantidade de resíduos que são dispostos em aterros sanitários, gerar energia renovável, mitigar as mudanças climáticas, necessitam acima de tudo serem viáveis economicamente.

A análise de viabilidade econômica na implementação de um processo de co-digestão de esgoto sanitário com resíduos alimentares em uma estação de tratamento permite demonstrar que as ações de otimização de recursos no tratamento de substratos com as mesmas características de biodegradação apresentem reflexos na redução dos custos de instalação, manutenção e operação de uma planta de tratamento. Para isso, a análise inicial deve-se considerar a estação de tratamento de esgoto sanitário já existente e a adaptação de cálculos a realidade local e que sejam aplicáveis aos parâmetros da organização que optar por essa tecnologia (U. S. EPA, 2010).

A análise de viabilidade de implantação do projeto de co-digestão de resíduos alimentares na estação da Fábrica de Aços Longos prevê adaptação na estação e no restaurante. Com isso, um novo layout será necessário, e pode ser visto no esquema ilustrativo da Fig. 11.

Para construir o fluxo de caixa, segundo Correa (2002) e Oliveira (2015), composto pelas entradas e saídas de recursos, expressos em unidades monetárias que ocorrem ao longo do desenvolvimento de um projeto foram consideradas as seguintes variáveis: investimento inicial e entradas de caixa operacionais composto pelo horizonte de planejamento, receita, custo fixo, custo variável e taxa de depreciação, conforme descrito na Tab. 3.

O investimento inicial demostra o ponto de partida para a composição do fluxo de caixa, ou seja, é a saída de caixa na data zero. O investimento inicial está associado ao custo do ativo total novo. No caso deste estudo, o investimento inicial é apresentado na Tab. 4.

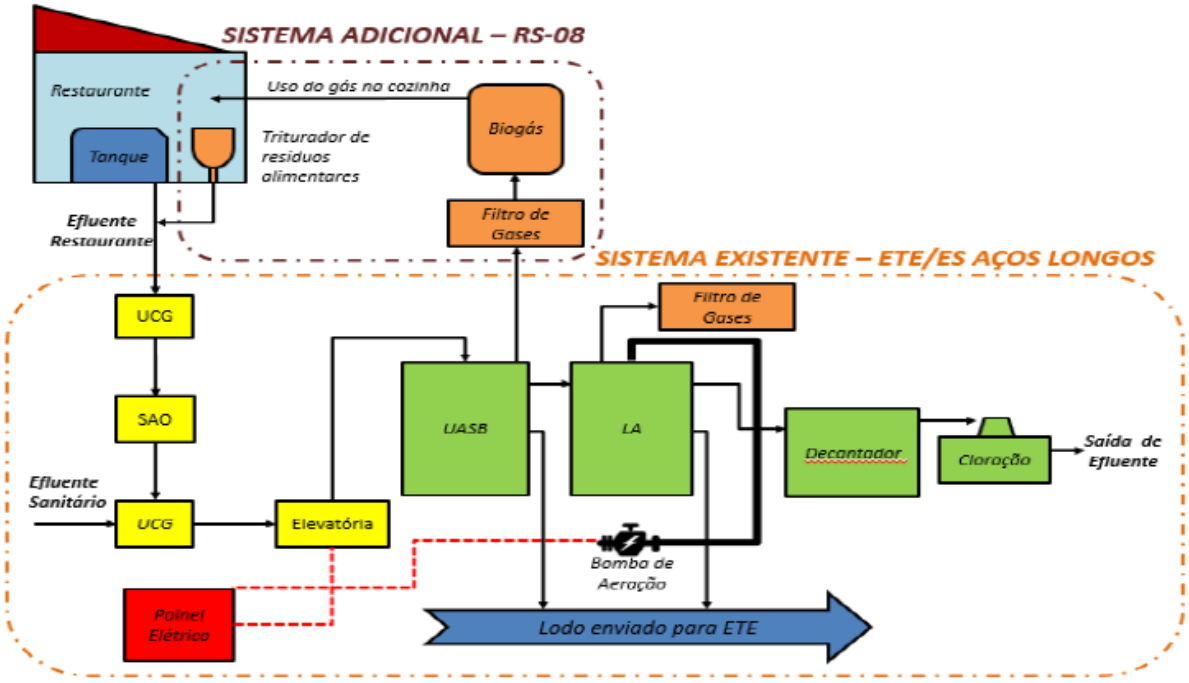


Fig 11. Esquema ilustrativo das adaptações necessárias para a co-digestão.

Tab. 3. Descrição das variáveis do fluxo de caixa.

Variáveis	Descrição
Investimento Inicial	Equipamentos e serviços de instalação
Horizonte de Planejamento	Vida útil dos equipamentos
Receita	Biogás e água tratada
Custos Fixos	Energia elétrica e manutenção

Fonte: Pilão, et al. (2003)

Tab. 4. Investimento Inicial do projeto de tratamento por co-digestão

Equipamento	Capacidade	Valor
Triturador Industrial	300 refeições/dia	R$ 6.750,00
Cuba de Inox	30 litros	R$ 1.853,00
Tubos e conexões	-	R$ 1.500,00
Filtro de biogás	1600 m³	R$ 180,00
Medidor de biogás	Vazão 1,0 m³/h	R$ 284,00
Balão (biogás)	5 m³	R$ 3.500,00
Bomba compressor	Vazão 26 L/min	R$ 466,00
Fogareiro	Consumo de biogás 0,45 kg/h	R$ 500,00
Instalação equipamentos	-	R$ 1.000,00
Instalação tubulações	-	R$ 2.000,00
	Total	R$ 18.033,00

O custo de aquisição do ativo novo refere-se ao custo de todo o material utilizado para adaptação da ECTES e do restaurante industrial que foi de R$ 15.013,00. O custo com a instalação do equipamento, referente custo de montagem e instalação hidráulica e elétrica que foi de R$ 3.000,00.

Espera-se que, com a implantação do projeto, a geração de biogás seja o suficiente para suprir parte do consumo de GLP utilizado no preparo dos alimentos consumidos no restaurante e gere uma economia de R$ 1.077,30 com seu uso.

O horizonte de planejamento utilizado para a duração dos equipamentos utilizados refere-se à duração do projeto ou a sua vida útil. Para este estudo foi adotado uma vida útil de 05 (cinco) anos conforme convenção da ABNT 15.575/2.013 para este tipo de equipamento, contudo é necessário obedecer a periodicidade e os processos de manutenção segundo a ABNT NBR 5674 e detalhado no manual de uso, operação e manutenção elaborado em atendimento à ABNT NBR 14037.

A avaliação das demais alternativas de destinação foi realizada através do levantamento dos custos de adaptação e operação da estação para receber os resíduos alimentares, com os custos de terceirização do serviço através da disposição em aterro sanitário e compostagem. Todos esses custos foram

baseados em consultas a empresas de fornecimento do serviço de destinação de resíduo e podem ser vistos na Tab. 5.

Tab. 5. Custo anual descrito por cada cenário analisado.

Cenários	1	2	3	4	5
Aterro Sanitário	R$ 7.916,52	R$ 7.916,52	R$ 7.916,52	R$ 7.916,52	R$ 7.916,52
Compostagem	R$ 5.957,28	R$ 5.957,28	R$ 5.957,28	R$ 5.957,28	R$ 5.957,28
Co-digestão	R$ 5.306,32	R$ 5.306,32	R$ 5.306,32	R$ 5.306,32	R$ 5.306,32

A Politica Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) prevê a eleminação de aterros sanitário como uma rota para destinação de resíduos sólidos orgânicos, e integra uma das metas da lei. Isso devido a necessidade de aumento da vida útil dos aterros e manter o recebimento somente daquilo que não é passivel de reciclagem ou dispõe de outra tecnologia de tratamento.

Um fator limitante na escolha de qualquer tecnologia de tratamento é o custo com a logística do resíduo. Esse fator, muitas vezes, pode inviabilizar quando o trajeto prevê longas distâncias e favorável quando há proximidade da fonte geradora, como apresentado no estudo de caso da fábrica. Esse fator pode ser um limitante no momento da escolha da alternativa e deve ser tratado com muito critério.

O trabalho permitiu compreender que a adição de resíduos alimentares em estações de tratamento de esgoto sanitário já existentes se torna uma alternativa interessante e os custos associados a adaptações e manutenções necessárias para o tratamento, se tornam atrativas em relação as outras alternativas.

O tratamento biológico, seja por sistema anaeróbico ou aeróbico, depende de um ambiente que seja favorável ao crescimento e desenvolvimento dos microrganismos. Entretanto, os microrganismos podem ser afetados pela presença de elevadas concentrações de determinados compostos. Os compostos mais comuns em apresentar toxicidade em um sistema de tratamento de esgoto sanitário é a presença de sais associados à cátions, amônia e sulfeto, que podem apresentar níveis tóxicos inibidores. Alguns metais pesados presentes no efluente também podem gerar toxicidade. Sua concentração pode ser tolerada através da combinação com o sulfeto, no qual

colaboram na formação de sais insolúveis, que precipitados não causam efeitos adversos. (Chernicharo, 2016).

Leitos cultivados para tratamento de Efluentes

Fundamentos de Leitos cultivados

Os leitos cultivados ou *wetlands* são áreas alagadas que detém a capacidade de realizar o processo denominado autodepuração, pois sendo áreas inundadas que desenvolvem uma vegetação adaptada ao ambiente e com grandes valores ecológicos, auxiliam na melhoria gradativa de um corpo hídrico. Estes leitos cultivados estão entre os mais férteis do planeta, possuindo um complexo ecossistema e biodiversidade. As *wetlands* ocupam cerca de 6% da superfície sólida do planeta, e vem sofrendo alterações quantitativas devido à expansão humana (D'Ambrósio, 1998).

Conhecendo as propriedades dos *wetlands* e os benefícios trazidos pelos seus processos biológicos envolvidos, foi viável o tratamento de águas poluídas por uma área alagada sintetizável, visando a utilização da flora no tratamento direto de águas residuais. Costa (2003) disserta que os componentes básicos para a formação dos leitos cultivados são os substratos, as macrófitas aquáticas e os biofilmes bacterianos.

Os substratos são utilizados para promover canais de passagem para o afluente contaminado, podendo ter a função de filtrar os materiais grosseiros presente no afluente. Normalmente são utilizados resíduos como cascalho, brita, areia e etc (Verhoeven e Meuleman, 1999).

Brix (1994) evidencia que as macrófitas são musgos, algas e plantas aquáticas, sendo que as plantas que contém flores (angiospermas) são as comumente mais encontradas. As macrófitas podem ser separadas em grupos, sendo eles;

- **Aquáticas emersas** – Enraizada em um leito ou sedimento, suas folhas crescem sentido fora d'água. Ex: Taboa, Junco;
- **Submersas enraizadas** - Macrófita que prolifera suas folhas totalmente dentro d'água, sendo que sua raiz está diretamente ligada a um leito ou sedimento. Ex: Cabomba, Elódea;

- **Macrófitas com folhas flutuantes** – raiz presa no leito ou em um sedimento, sendo que suas folhas flutuam na superfície da água. Ex: Lírio d'água, Vitória Régia;
- **Submersas livres** – Não são enraizadas em nenhum sedimento ou no leito do corpo hídrico, porém podem se prender em caules de outras macrófitas. Usualmente permanecem flutuando debaixo d'água. Ex:Utriculária.
    - **Flutuantes** – Flutuam na superfície d'água, tendo suas raízes soltas abaixo d'água. Ex: Aguapé, Alface d'água.

A Fig. 12 ilustra os tipos de macrófitas descritas acima.

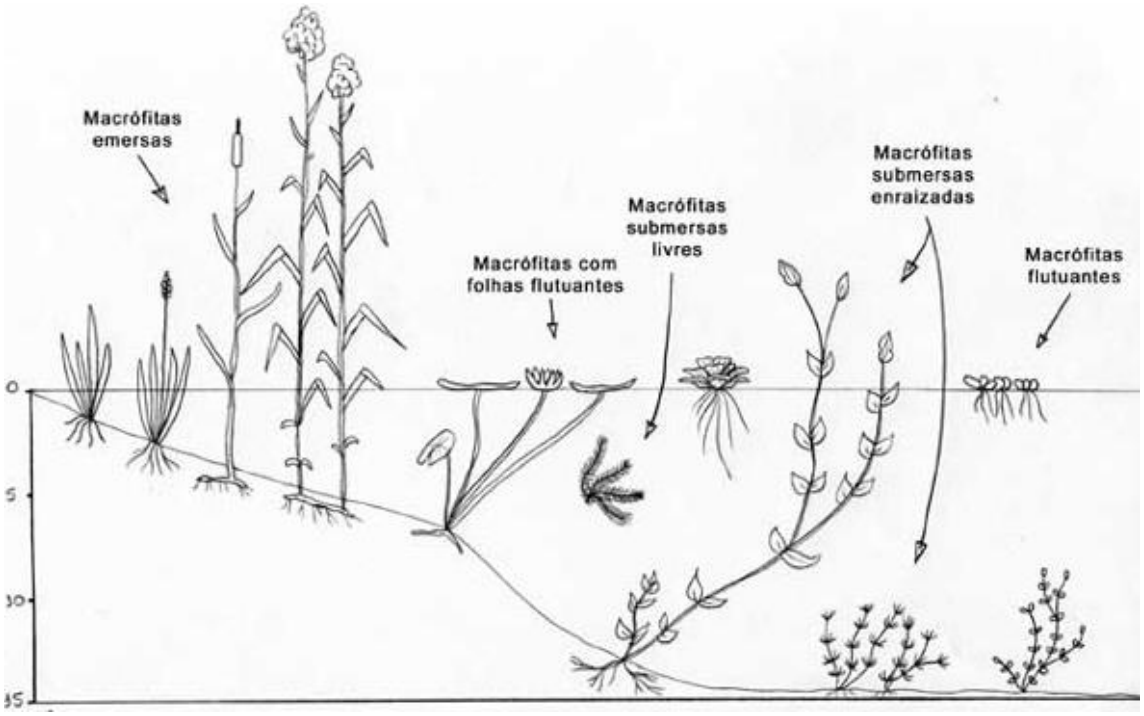


Fig. 12. Tipos de macrófitas aquáticas. (Fonte: PROBIO, 2018).

As macrófitas aquáticas são espécies de vegetais nativas de ambientes alagados, elas possuem a capacidade de absorver nutrientes e outros materiais que auxiliam na contaminação de um corpo d'água. Estas plantas atuam no tratamento incorporando o oxigênio através das raízes e rizomas, permitindo uma melhora do oxigênio dissolvido na água e auxiliando na degradação dos compostos orgânicos presentes (BRIX, 1994).

Com as macrófitas devidamente acopladas e com um ambiente adequado para o desenvolvimento de colônias de protozoários, bactérias entre outros agentes biológicos, é formado o biofilme microbiano. O biofilme permite um maior contato entre as colônias e a água residuária, possibilitando a transformação dos materiais orgânicos em sais inorgânicos, gerando os nutrientes que serão posteriormente utilizados como fonte de alimento das macrófitas (Costa et al., 2003).

Os leitos cultivados são considerados uma tecnologia de tratamento de água residuária de custos baixos se comparados com outros processos. Eles permitem uma notável eficiência na remoção dos parâmetros nitrogênio (N), demanda biológica de oxigênio (DBO), fósforo (P), coliformes termotolerantes e demanda química de oxigênio (DQO) (Couracci et al, 1999). Os leitos cultivados tratam o esgoto sanitário de forma natural, sendo que seu princípio é na ciclagem dos materiais presentes no efluente sanitário e dos ecossistemas aquáticos, sem que haja a inserção de fatores externos como introdução de produtos químicos ou energia elétrica (Sezerino, 2006). Além de possibilitarem a remoção de nutrientes em excesso, remoção de carga orgânica e a diminuição de agentes patogênicos.

Assim, a utilização dos processos voltados para a fitorremediação estão sendo estudados e aplicados em diversos segmentos. A facilidade das macrófitas em se adaptarem em efluentes seriamente contaminados possibilita a proliferação das plantas e o tratamento por longas datas, sendo uma alternativa economicamente viável para ambientes comunitários como condomínios, sistemas de agronegócio e municípios.

Valentim (1999) descreve o processo de tratamento via leito cultivado visando o tipo de água residuária, a Tab. 6 demonstra esta descrição.

Tab. 6. Descrição dos diversos níveis de tratamento empregando leito cultivados

Tipo Tratamento	Descrição
Primário e secundário	Útil para hóteis, pequenas comunidades, residências, agropecuárias. Promove remoção de nutrientes presente na efluente.
Polimento Terciário	Excelente na remoção do parâmetro P. Necessidade de um tempo de detenção hidráulica (TDH) elevado. Indicado para tratamento em industriais alimentícias, abatedouros, petroquímicos, etc.
Materiais tóxicos	Utilizado nos efluentes de aterros sanitários e lixos como chorume e de processos de mineração de carvão.
Desinfecção	Remoção de microorganismos patogênicos.
Água para reutilização	Os leitos cultivados podem tratar um efluente eliminando ou reduzindo parâmetros perigosos para a utilização humana, permitindo a disponibilidade de água para recirculação em diversos segmentos industriais.

(Fonte: Adaptado de Valentim, 1999)

Além da escolha do tipo de tratamento que se deseja também é importante escolher um adequado sistema para o leito cultivado. Existem diversas concepções de leitos cultivados, os principais estão descritos a seguir:

- **Leitos Cultivados de Fluxo Superficial** – São trincheiras ou canais que detém um meio de suporte permitindo o desenvolvimento das macrófitas. São necessárias grandes áreas para a correta execução deste leito. Tem excelentes valores de remoção de poluentes como DBO e realiza a inserção de oxigênio dissolvido no efluente (Fig. 13).

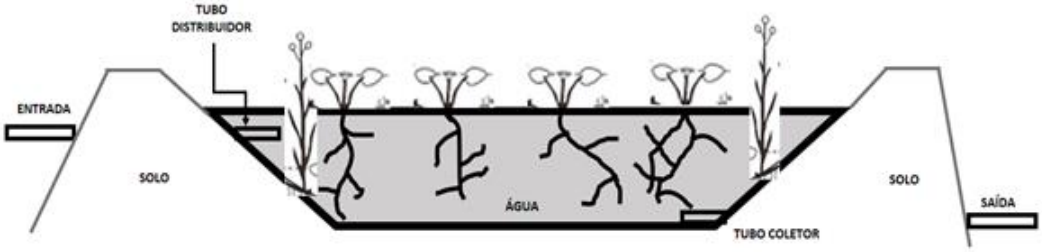


Fig. 13. Leitos Cultivados de Fluxo Superficial (Fonte: Adaptado de Valentim, 1999).

- **Leito cultivado de Fluxo Vertical** – Sua vazão é no sentido vertical e o sedimento utilizado pode ser areia e brita (adequado para sistemas em bateladas). Este processo tem excelentes respostas com remoção DBO, Sólidos Suspensos Totais e fósforo total (Fig. 14).

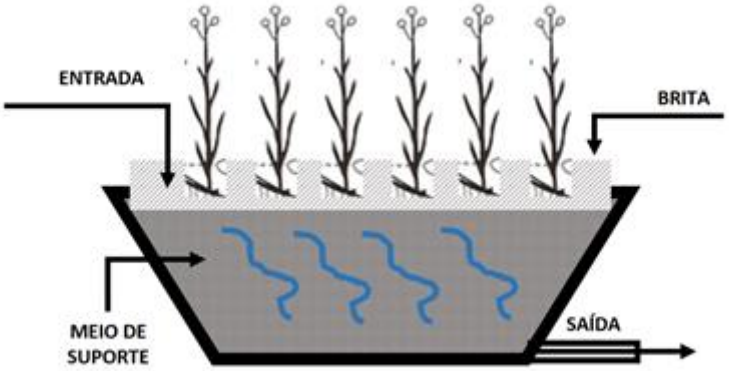


Fig. 14. Leitos Cultivados de Fluxo Vertical (Fonte: Adaptado de Valentim, 1999).

- **Leitos cultivados de fluxo subsuperficial** – Tem uma função de filtros horizontais, seu meio de suporte pode ser composto por areia e brita, facilitando o desenvolvimento das macrófitas. Detém consideráveis valores de remoção de Sólidos suspensos totais, DBO, bactérias, porém pouco útil na oxigenação (Fig. 15).

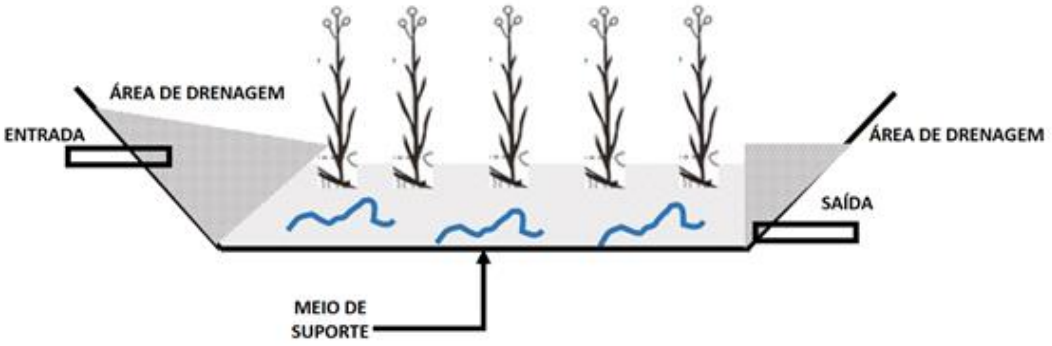


Fig. 15. Leitos Cultivados de Fluxo subsuperficial (Fonte: Adaptado de Valentim, 1999)

Os leitos cultivados permitem uma eficiência superior se comparado às áreas alagadas pela possibilidade de otimização do tratamento, sendo projetados para permitir a remoção efetiva de DBO, DQO e de nutrientes.

Oliveira (2015) disserta que as macrófitas podem evitar a contaminação por NH_4^+ em meio hídrico pela ação de suas células vegetais em converter o NH_4^+ em aminoácidos, retirando assim o elemento do meio hídrico e inserindo em sua estrutura.

Efluentes sanitários também detém quantidades consideráveis de detergentes, fósforo (P), nitrogênios, matérias orgânicas entre outros. Alguns elementos como o fósforo e nitrogênio, quando encontrada em concentrações elevadas, permitem o processo de eutrofização de um corpo hídrico, o que consiste no crescimento desordenado de plantas aquáticas. Assim os leitos cultivados podem ser projetados para utilizar os poluentes para seu desenvolvimento e promover a redução desses parâmetros para realizar, posteriormente, o descarte em um corpo hídrico (Hussar, 2005)

A Tab. 7 demonstra alguns parâmetros que são de relevância para o monitoramento em um leito cultivado.

Tab. 7. Demais parâmetros operacionais para controle de qualidade do tratamento empregando leito cultivado

Parâmetro	Importância
pH	Importante parâmetro a ser monitorado, o pH age diretamente no processo de desnitrificação do efluente, visto que as bactérias que realizam a redução do nitrogênio necessitam de um pH entre 6,5 a 7,5.
Cor	Ligado à quantidade de sólidos inseridos no efluente. Os leitos cultivados, em sua maioria detém uma eficiência na remoção entre 64% a 90%.
Turbidez	Outro fator ligado aos sólidos. Os leitos cultivados apresentam uma eficiência entre 68% a 99% de remoção de turbidez.
Oxigênio Dissolvido	No tratamento com taboa, por exemplo, é observado a redução do oxigênio dissolvido, o que pode implicar à necessidade específica de uma planta para realizar o tratamento.

Fonte: Adaptado de Hussar (2005).

Exemplos de tratamento de efluente com leitos cultivados

Valentim (1999), realizou um experimento utilizando o leito cultivado de fluxo subsuperficial para tratar efluente proveniente de sistemas sanitários, laboratórios e cozinhas da Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas (FEAGRI/UNICAMP), o efluente pós tratamento por leitos cultivados era destinado para o mesmo sistema na qual foi coletado.

O experimento foi composto por seis leitos cultivados, para o meio de suporte foi utilizado brita e as macrófitas empregadas formas a *Eleocharis sp.* e a *Typha sp.* O experimento durou cerca de cinco meses sendo que o tempo de detenção hidráulica (TDH) nos leitos cultivados tiveram uma média de quatro a cinco dias. A Tab. 8 analisou e teve as seguintes coletas de resultados no experimento descrito.

Tab. 8. Resultados para diversos parâmetros no trabalho de Valentim (1999).

Parâmetro	Remoção (%)
DQO	69 (melhor resultado)
Escherichia Coli	75 (melhor resultado)
Sólidos Sedimentáveis	100
Nitrogênio Total kjeldahl	90 (melhor resultado)
Fósforo Total	65 (melhor resultado)
Nitrogênio Amoniacal	87 (melhor resultado)

Fonte: Adaptado de Valentim, (1999)

Os resultados deste trabalho foram satisfatórios e possibilitaram uma excelente remoção dos parâmetros apontados. Em relação à macrófita, foi observado por Valentim (1999) que a *Eleocharis sp.* teve resultados mais expressivos do que a *Typha sp.* Assim, Valentim conclui que o leito cultivado de fluxo subsuperficial é uma excelente escolha para completar o tratamento realizado por um tanque séptico.

Já Hussar (2005) realizou o tratamento utilizando leitos cultivados de fluxo subsuperficial para o efluente de granja de produção de suínos localizado no Centro Regional Universitário de Espirito Santo do Pinhal – SP. Como meio de suporte foram utilizados britas e a macrófita cultivada foi a *Thypa sp.* Na Tab. 9 estão evidenciados os resultados obtidos por Hussar (2005).

Tab. 9. Resultados para diversos parâmetros no trabalho de Hussar (2005).

Parâmetro	Remoção (%)
DQO	51 (com melhor resultado)
Sólidos Sedimentáveis	100
Nitrogênio Total Kjeldahl	71 (com melhor resultado)
Fósforo Total	33 (com melhor resultado)
Nitrogênio Amoniacal	70 (com melhor resultado)

Fonte: Adaptado de Hussar, (2005)

Hussar (2005), reportou que os seus resultados foram inferiores aos encontrados em pesquisas literárias, além das macrófitas utilizadas apresentarem estruturas danificadas provavelmente por agentes tóxicos. O autor acredita que esta análise se deve pela concentração de sais nitrogenados em águas provenientes do processo de suinocultura.

Ecotoxicidade em tratamentos de efluentes via leito cultivado

A avaliação da eficiência do tratamento de um leito cultivado se dá, usualmente, em relação aos parâmetros microbiológicos e físico-químicos que são largamente avaliados, entre eles estão a demanda química de oxigênio (DQO), pH, sólidos dissolvidos, coliformes termotolerantes, elementos concentrados como fósforo e nitrogênio, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), entre outros (Costa et al (2008).

Segundo Baun (1999) e Domingues (2006) citado por Barszcz (2019), é indicado uma avaliação que representa o impacto do efluente tratado pós leito cultivado em ambientes aquáticos. Desta forma se faz necessário realizar os testes de ecotoxicidade deste efluente, onde é observado a reação de pelo o menos três espécies aquática que representam diferentes níveis na cadeia trófica em um ambiente com a presença do efluente analisado. Tal procedimento permite medir os efeitos tóxicos específicos para organismos que detém diferentes níveis de sensibilidade.

Barszcz (2019) avaliou o desempenho de quatro leitos cultivados do tipo subsuperficial plantados com as macrófitas *Eleocharis sp.* (junco) no tanque 1, *Typha sp.* (taboa) no tanque 2, *Eleocharis sp* e *Typha sp* no tanque 3, e no tanque 4 foi inserido apenas brita, sendo um tanque unicamente de leito filtrante. O objetivo foi avaliar a redução de toxicidade de efluentes provenientes do esgoto doméstico da cidade de Arujá (SP). Os ensaios de avaliação de toxicidade aguda foram aplicados no microcrustáceo *Daphna similis*, e para a fitotoxicidade foi utilizado quatro espécies de vegetais, a monocotiledônea *Sorghum vulgare* (sorgo), a dicotiledônea *Lactuca sativa* (alface), e as macrófitas aquáticas *Azolla sp.* e *Lemna sp.*

No ensaio de toxicidade aguda com *Daphna Similis,* foi observado a redução de 98,3% no tanque com taboa e junco, e 97.7% no tanque com

apena taboa, entretanto não foi possível afirmar que tais valores estejam apenas relacionadas com as macrófitas, visto que o tanque que detinha apenas brita demonstrou uma eficiência de 97.7% (Barszcz, et al. 2019).

Para a avaliação de fitotoxicidade, foi observada a germinação das sementes dos vegetais escolhidos e realizado o teste de amostragem pelo sistema ANOVA. Para o vegetal *Lactuca sativa* (alface) não houve diferença estatística da toxicidade dos efluentes, tanto dos tanques com macrófitas quanto do tanque com brita. Além disto, foi também testado com o efluente bruto do esgoto sanitário, onde não foi observado diferença significativas. Para o *Sorghum vulgare* (sorgo), também não foi observado diferenças no contexto estatístico em relação aos tratamentos com macrófitas e com brita. No vegetal *Lemna sp.* (lentilha d'água) não obteve diferencial estatístico de acordo com o ANOVA, entretanto, foi observado que o efluente bruto teve variações divergentes dos leitos cultivados, apontando um melhor crescimento do vegetal devido aos nutrientes encontrados no efluente. No vegetal *Azolla sp.* foi necessário realizar uma avaliação do percentual de biomassa, visto que tal planta detém características divergentes das demais, não sendo possível analisar as frondes. Os testes com *Azolla sp.* obtiveram resultados diferentes dos demais, evidenciando necrose das plantas proveniente dos leitos cultivados de junco, taboa e taboa com junco, representando elementos tóxicos nos efluentes pós tratamento via leito cultivado (Barszcz, et al. 2019).

Estudo de caso - A estação de tratamento com leito cultivado de Juturnaíba em Araruama – RJ

Alguns municípios já utilizam o sistema de leito cultivado para realizar o tratamento de efluente sanitário. O efluente das cidades de Saquarema, Araruama e Silva Jardim, no estado do Rio de Janeiro, é encaminhado para um complexo composto por 5 Estações de Tratamento de Efluente (ETE), sendo que duas dessas estações são leitos cultivados.

A estação de águas de Juturnaíba é considerado a maior estação de tratamento de efluentes sanitário inserida no contexto ecológico, ela detém a capacidade de realizar o tratamento em uma vazão de 200 $L.s^{-1}$.

A ETE utiliza duas espécies de macrófitas para realizar o tratamento, sendo os papiros cultivados em zonas de raiz e as salvínias que são macrófitas flutuantes atuando na face d'água. Cada planta tem um processo importante para o tratamento, sendo influenciada por evapotranspiração, infiltração no solo e absorção na estrutural vegetal.

A zona de raiz onde está localizado os papiros é onde é realizado a redução da carga orgânica poluidora, onde outras etapas de tratamento não foram capazes de retirar. Estes efluentes que são inseridos nos leitos cultivados não tiveram remoções significativas de nitrogênio e o fósforo por exemplo.

O cloreto férrico, coagulantes e sulfato de alumínio, podem ser inseridos no efluente, permitindo a floculação de materiais orgânicos dissolvidos na água, auxiliando na otimização da remoção destes materiais em sua forma sólida.

Um dos fatores importantes para a manutenção do leito cultivado é a poda das macrófitas e remoção de matéria morta, permitindo assim o desenvolvimento de novas plantas (Vitorino, 2018).

Poluição aquática e tratamento - microplásticos

Até esse o ponto o presente capítulo expôs, e explicou, temas inovadores teóricos, e práticos, para tratamento de efluentes levando em consideração um resíduo que possui uma relativa constância em parâmetros poluidores. Contudo, seria leviano da parte dos autores ignorar novos desafios nesta área e dentre eles um antigo poluente foi destaque nesta última década devido à novas descobertas, o microplástico. Por este motivo destacamos esse tópico separadamente do restante do capítulo embora realize-se conexões com temas já explorados como toxicidade e sua influência em processos de tratamento.

Tendo em vista os avanços da humanidade como novas drogas, agroquímicos e outras substâncias incorporadas no dia a dia, tanto nas atividades domésticas como industriais, é inevitável que esses compostos se tornem poluidores em potencial, assim como sua decomposição parcial ou parte (física) dos mesmos. Dentro desse grupo de poluidores em potencial,

gostaríamos de destacar os agroquímicos que embora sejam uma classe de substâncias já conhecida existem novos agroquímicos que, assim como outros mais antigos, necessitam de ser devidamente quantificados e tratados. E a mais nova classe de poluidores, os microplásticos e nanoplásticos que foram descobertos recentemente, mas que já se mostraram um grande potencial de impacto ambiental, direto e indireto, principalmente, no meio aquático.

Breve histórico e dados

Muitas fontes consideram que estamos vivendo a Era do plástico que teve início no final do século XIX, sendo que o primeiro grande avanço foi no começo do século XX com a síntese do Bakelite por Leo Baekalend, o primeiro polímero totalmente sintético. A partir desse ponto, o termo plástico veio ser usado como substituinte de polímeros na indústria e no cotidiano. O avanço na indústria do plástico seguiu a de petróleo, gás natural e carvão, sendo na década de 1930 e 1940 foram sintetizados a maioria dos plásticos que usamos até hoje como o policloreto de vinila (PVC), poliuretano (PU) Náilon entre outros. A industrialização em massa veio logo nas décadas subsequentes, sendo que na década de 70 a expansão das indústrias se torna mundial, inclusive no Brasil em 1972 (Santanna, 2011), ainda segundo o autor, a produção no Brasil em 1965 era de 75 mil toneladas e em 1976 já era estimada em 550 mil toneladas, sendo que a produção mundial alcançara 50 milhões de toneladas em 1977 (Beckman, 2015). A Fig. 16 apresenta a produção de plástico desde a década de 1950 até o ano de 2015.

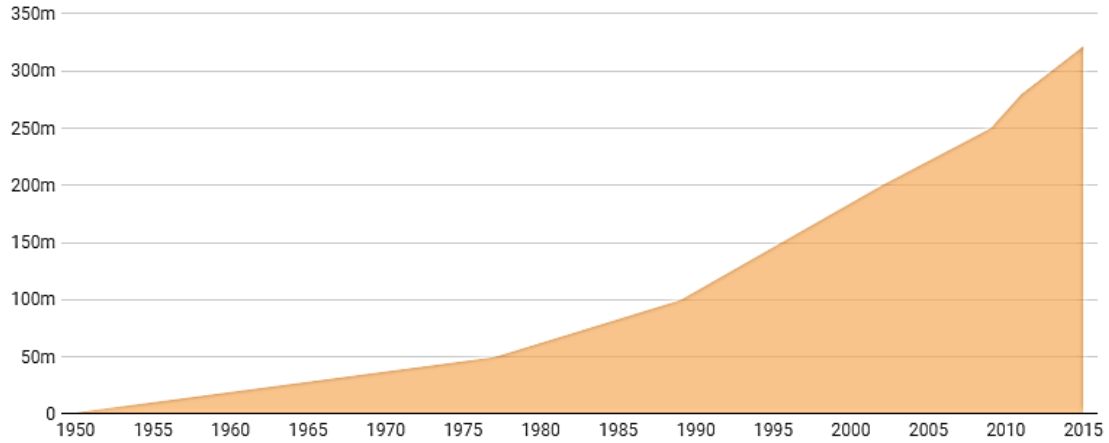


Fig. 16. Produção mundial de plásticos (em milhões de toneladas) por tempo (1950-2015) (Fonte: Beckman, 2015).

Pode ser observado na Fig. 16 que o aumento de produção é crescente e tende a ser exponencial a partir da década de 1970. Esse primeiro grande impulsionador na produção, a partir da década de 1970, foi devido à incorporação do plástico, principalmente na indústria automobilística. Em 2015 a produção mundial alcançou 322 milhões de toneladas, sendo que em 2019 alcançou a marca de 380 milhões de toneladas e em 2020 estima-se perto de 400 milhões de toneladas (Rouch, 2019). A China é o hoje o pais que mais produz plásticos no mundo, cerca de 28 % da produção mundial (Beckman, 2015). Ao passar das décadas o emprego do plástico foi se alterando. A Fig. 17 apresenta o perfil do emprego do plástico em 2015.

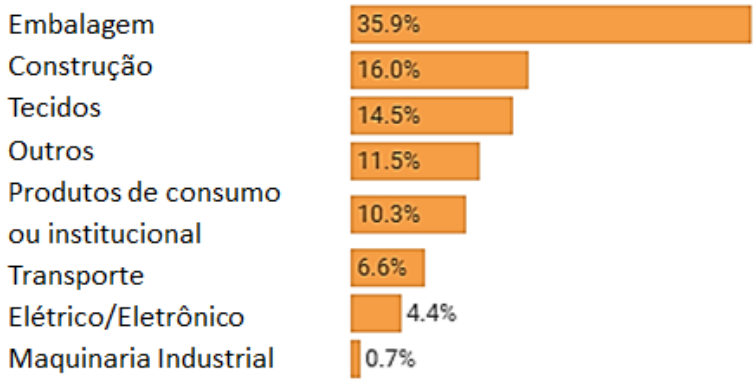


Fig. 17. Distribuição do emprego de plásticos no mundo (Fonte: Beckman, 2015)

O perfil do emprego dos plásticos se alterou com os anos e hoje o maior uso é em embalagens. Esse fato foi um dos maiores causadores do grande problema ambiental que vivemos hoje em dia, em relação ao plástico, pois as

embalagens feitas com plástico são as maiores fontes da poluição, principalmente, aquática.

Essa enorme produção e a falta de preocupação ambiental fez com que também se descartasse, principalmente, no passado (primeiras décadas de produção em larga escala) inadequadamente o plástico. Os primeiros métodos de recuperação, tratamento e reciclagem só vieram à tona, significativamente, após o ano 2000 (Geyer et al., 2017). Com esse descarte do plástico como um todo ou em partes, relativamente grandes, a sua degradação acontece no meio ambiente natural aquático ou solo, sendo que o primeiro passo é a sua redução de tamanho o que gera o microplástico (partículas de 5mm ou menor). Recentemente, e ainda não totalmente elucidado, confirmou-se que a poluição causada pelo microplástico é mais abrangente na biota e possui particularidades em relação ao resíduo do plástico comum. O tema da poluição do plástico e, principalmente, do microplástico é abordado com mais detalhes a seguir.

Neste contexto, não há dúvidas que o plástico permitiu diversos avanços e aceleração na expansão da humidade, substituindo recursos naturais, como madeira e metais em diversas aplicações, contudo todo esse deslumbramento nos fez ignorar o seu potencial poluidor, e em uma segunda análise realizada recentemente percebeu-se que na verdade o seu impacto na biota é mais profundo do que aparentava.

Poluição aquática de plásticos e microplásticos

A poluição causada pelos plásticos e microplásticos já é conhecida desde a década de 1970, embora o termo microplástico só tenha sido cunhado em 2004 pelo pesquisador Richard Thompson da universidade de Plymouth (Inglaterra) (Jones, 2019). A poluição do plástico foi, primeiramente, considerada de fator estético, pois se acreditava que eram materiais, a princípio, inertes quimicamente e sendo assim não causariam impactos consideráveis no meio ambiente (Moharir e Kumar, 2019). Obviamente, que a sociedade científica da época não considerou (ou não quis considerar) que a natureza interagiria de maneira intensa com esses materiais e então o seu real potencial poluidor seria liberado. Já em 1978, Albertsson havia publicado que a

primeira etapa de degradação dos plásticos, sua redução de tamanho, era provocada pela luz UV que faz com que as ligações químicas dos polímeros se enfraquecessem, ou fossem desfeitas, o que resultava em uma diminuição das forças de tensão e consequentemente perda de estrutura desses materiais (Albertsson, 1978) gerando assim, o microplástico.

É estimado que existam acumulado nos oceanos cerca de 150 milhões de toneladas de plástico (Wysocki e Le Bilon, 2019), sendo que essa poluição tem consequências sobre o meio ambiente marinho, a biodiversidade, turismo, industrias de transporte marítimo e pesca, além de um potencial risco para a seguridade alimentar e saúde humana (Barbosa et al., 2018). O impacto na vida marinha é enorme e engloba vários níveis tróficos dependendo, principalmente, da forma, cor e tamanho do plástico e em relação ao microplástico podem haver outros diversos mecanismos ainda desconhecidos, alguns deles são apresentados em tópicos seguintes. Os plásticos podem ferir a vida selvagem se enroscando ou por ingestão, ser confundido por comida, e causar sufocamento, até mesmo afogamento ou reduzindo o tamanho do estômago prejudicando a alimentação e o desenvolvimento (Sigler, 2014), neste mesmo trabalho Sigler (2014) descreve o efeito do plástico em várias espécies.

Já os microplásticos, além de poder afetar de maneira a serem confundidos com plâncton e serem ingeridos os mesmos podem, por exemplo, atuar de maneira “mais química” carreando e concentrando substâncias, principalmente, orgânicas e metais e assim podem possuir um potencial poluidor muito maior do que aparentam (Zhang e Chen, 2020). Segundo o físico Paulo Artaxo, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) e membro da coordenação do Programa FAPESP de Pesquisa em Mudanças Climáticas Globais “Os microplásticos têm grande potencial para alterar a biota e o ecossistema oceânico do nosso planeta como um todo”, diz. “Esse tipo de poluição tem efeitos ainda não totalmente entendidos e quantificados. E Precisamos de muita pesquisa científica para caracterizar o material e estudar a extensão de sua distribuição, suas concentrações, seus efeitos nos ecossistemas e sobre os seres vivos e como removê-lo do meio ambiente.” (Jones, 2019). De fato, no trabalho de Ma et al., (2020), um extenso apanhado na literatura sobre o efeito ecotoxicológico dos microplásticos no meio

ambiente aquático, destacam que microplásticos são prevalentes; interferem na produtividade dos nutrientes e nos ciclos, causam problemas de *stress* fisiológicos nos organismos (por exemplo, alterações comportamentais, respostas imunes, metabolismo anormal e alterações no balanço de energia) e ameaçam a composição e estabilidade do ecossistema. E de fato muitos estudos visando à quantificação e testes ecotoxicológicos estão sendo realizados no mundo para elucidar os mecanismos, alcance e real potencial poluidor desse material.

Dados sobre poluição de microplásticos

Primeiramente deve-se ter ciência que nunca existirá um único método ou protocolo para a quantificação de microplásticos, uma vez que a composição de uma amostra pode variar significativamente, isso é devido aos inúmeros tipos de polímeros que podem compor o resíduo, além de outras substâncias que podem estar presentes dificultando ou impossibilitando certo método. A fig. 18 apresenta a produção (em milhões de toneladas) no ano de 2015 dos principais tipos de plásticos produzidos.

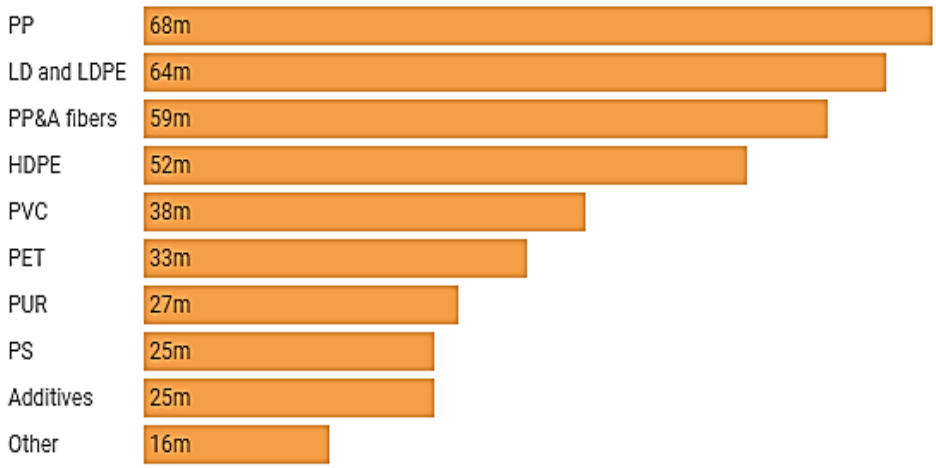


Fig. 18. Produção (em milhões de toneladas) dos principais tipos de plásticos no ano de 2015. Fonte: Beckman (2017). PP – Polipropileno; LD e LDPE – Polietileno de baixa densidade; PP&A Fibers – Poliftalamida; HDPE – Polipropileno de alta densidade; PVC – Policloreto de vinila; PET – Politereftalato de etileno; PUR – Poliuretano; PS – Poliestireno; Additives – Aditivos; Other – Outros.

A Fig. 18 ilustra a diversidade de materiais descartados que podem ser encontrados na natureza, lembrando que uma embalagem (principal problema

ambiental) pode ser composta de uma mistura de polímeros, além de poderem englobar outras substâncias que podem ser adsorvidas na superfície dos polímeros, ressaltando assim a complexidade ao lidar com esse tipo de resíduo. Deve-se ter em mente também que cada polímero possui suas próprias características físicas e químicas o que torna ainda mais desafiador uma quantificação precisa.

Devido à essa complexidade das amostras ambientais que geralmente são uma mistura de microplásticos, seus aditivos e demais compostos que foram agregados (geralmente compostos orgânicos e metais), são necessárias etapas de purificação, pré-tratamento e então prosseguir para a análise (Zhang e Chen, 2020).

Esse material além de ser caracterizado e medido seu impacto no meio ambiente também trouxe a necessidade da comunidade científica de pensar em maneiras de tratá-lo adequadamente. Contudo, como nossas estações de tratamento biológico de efluente (ETE) não estão preparadas para tais compostos é necessário, primeiramente, entender como eles podem influenciar as etapas de uma ETE, assim como, perceber a sua presença a partir da observação de parâmetros tratamentos, qualidade de água e/ou acontecimentos incomuns durante o processo, como o aumento da quantidade de lodo. Em mãos destas informações pode-se iniciar um processo de adaptação e/ou novas opções de tratamento nas ETEs para os microplásticos o que não será o foco deste capítulo, embora sejam abordadas algumas ideias. O foco será nos possíveis efeitos e consequências dos microplásticos nas ETEs e mais especificamente nos tratamentos propostos neste capítulo (tratamento anaeróbio e leito cultivado).

Efeito dos microplásticos em estações tratamento biológico

Os microplásticos estão cada vez mais presentes em estações de tratamento de efluente (ETE) e/ou é necessário realizar adaptações ou novos processos para trata-los adequadamente. Como o tratamento em ETEs é separado em etapas, e cada uma possui particularidades, os efeitos dos microplásticos podem variar de acordo de onde se encontram nesse processo.

Por este motivo os possíveis efeitos dos microplásticos é abordado em cada uma das etapas separadamente.

Efeito dos microplásticos no tratamento primário

O tratamento primário remove, principalmente, os sólidos em suspensão do águas residuais por métodos físicos, como precipitação e filtração (grosseira) para evitar problemas no tratamento secundário. Pode-se também, por métodos químicos, realizar uma padronização ou remoção de substâncias que também prejudicariam etapas posteriores. Pode-se empregar reações de oxidação, neutralização e outras para fornecer condições adequadas de qualidade da água para o tratamento secundário.

Para as operções unitárias com princípios físicos é muito comum o uso de gradeamento para se separar partículas em suspensão, relativamente, grandes. Em uma primeira etapa se usa gradeamento mais grosseiro, sendo que a diferença entre as barras das grades é geralmente de 16-25 mm e em um segundo momento emprega-se barras finas com distanciamento entre elas de 3 a 10 mm. Devido ao seu pequeno tamanho de partícula, os microplásticos não causam bloqueio na grade grossa, mas se houver uma alta concentração, eles podem causar desde *fouling* até mesmo bloqueio na grade fina (Zhang e Chen, 2020). Se de fato esse problema começar a ocorrer, primeiramente será notado um aumento no nível do efluente nos tanques e a necessidade de se aumentar a vazão, aumentando assim o gasto energético (em ETEs que empregam bombeamento do efluente). Em um segundo momento se houver o entupimento pode ocorrer o extravasamento do efluente dos tanques de filtragem e a necessidade de parada do processo para limpeza das grades. Por estes motivos, que os responsáveis das ETEs devem estar atentos a sinais incomuns, principalmente, em etapas iniciais do processo.

Em casos de uma etapa com tratamento químico deve-se mencionar novamente que os microplásticos podem adsorver outras substâncias por causa de sua enorme área de superfície e hidrofobicidade. A fim de alcançar o mesmo efeito de tratamento que o sistema não microplástico, seria necessário, na maioria dos casos, aumentar a dosagem de reagentes. Além disso, microplásticos também pode adsorver substâncias tóxicas, afetando a remoção

preliminar de poluentes (Bakir et al., 2014). Aqui vale salientar também a atenção dos profissionais de ETEs, pois o aumento considerável do uso de reagentes pode indicar a presença de microplásticos, embora outros contaminantes possam ocasionar o mesmo efeito, como uma chuva ácida esporádica em algumas localidades.

Efeitos dos microplásticos no tratamento secundário

No tratamento secundário de efluente o alvo principal são as substâncias solúveis, as quais serão submetidas à ação bioquímica para que se elimine ou se reduza sua capacidade poluidora. Já foi constatado por Sun et al. (2018) que os microplásticos afetam a eficiência da conversão biológica de inorgânicos azoto (nitrogênio), sendo que a eficiência de conversão do NH_4^+-N diminuiu no tratamento de microplásticos, especialmente nanoplásticos. A presença de microplásticos também pode inibir o processo de desnitrificação, o que leva à acumulação de amônio na água (Cluzard et al., 2015). Em suma, a presença de microplásticos alteraram os processos mediados por micro-organismos que controlam a produção de amônio (amonização) e redução (nitrificação e desnitrificação) (Green et al., 2016). Microplásticos também apresentaram uma correlação negativa, fraca, em relação à remoção de fósforo e estão positivamente correlacionados com a biotransformação nitrogênio (Ling et al., 2017). Isso pode ser devido ao fato de bactérias associadas com remoção de nitrogênio são mais sensíveis que o fósforo organismos acumuladores (Chen et al., 2012).

Além disso, devido à relativamente grande área superficial específica dos microplásticos, eles se ligam facilmente com substâncias suspensas nas águas residuais para formar esferas, resultando em distribuição desigual de água. Microplásticos levaram ao declínio de aparente destruição de sólidos voláteis (SV). Vale ressaltar que a redução da destruição SV é convertida em mais lodo, o que aumenta o custo de tratamento subsequente. Estima-se que a exposição a longo prazo a altos níveis de MP aumentam a quantidade de lodo residual em 9,1%, aumentando o custo correspondente do transporte e descarte de lodo (Wei et al., 2019a).

Em relação aos parâmetros de tratamento, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (DO), nitrogênio total e fósforo total são positivamente correlacionado com a concentração de microplásticos (Kataoka et al., 2019). Neste momento deve-se chamar a atenção dos envolvidos em tratamento de efluente, pois assim como se deve atentar aos efeitos dos microplásticos no tratamento primário é necessário rever os dados dos parâmetros citados, pois eles servem como fortes indicadores da presença de micro e nanoplásticos. Assim como a desempenho do processos deve sempre ser reavaliada para a percepção de, principalmente, diminuição de eficiência de remoção de carga orgânica.

Apesar da tendência de se assumir que o microplástico apenas prejudica o sistema secundário, Kalčíková et al. (2017) reportaram um estudo interessante que descobriu que a presença de MPs não afetou a eficiência nos reatores em batelada sequenciais (*sequencing batch reactors* – SBR) e segundo Talvitie et al. (2017), para filtros biológicos ativados (biological activated filter – BAF), os microplásticos podem fornecer superfícies para fixação e crescimento microbiano. Esses trabalham reforçam que ainda há muito trabalho a se fazer para entendermos, de fato, os efeitos práticos dos micro e nanoplásticos nas ETEs.

Efeitos dos microplásticos no tratamento terciário

O tratamento terciário em uma ETE serve como etapa de finalização ou polimento removendo poluentes mais específicos e até mesmo visando o reuso de água. Nessa etapa diversas operações unitárias podem ser empregadas, dentre elas pode-se destacar coagulação, precipitação, flotação, filtração (micro, ultra, nanofiltração e osmose reversa) e desinfecção. No processo de coagulação, a quantidade de floculante efetivos é reduzida por causa da interação entre microplásticos com superfície de carga negativa e floculantes, como sal de alumínio e sal de ferro (Perren et al., 2018). Como mencionado anteriormente, para se obter o mesmo efeito que o sistema sem microplástico, será necessário usar mais reagente o que aumentaria o custo do tratamento. Em uma etapa de flotação que emprega ar (Arraste do material por bolhas de ar), por exemplo, também pode ser afetada devido a aglomeração dos

microplásticos e poluentes o que resulta no aumento do tamanho e a densidade dos agregados. A quantidade e fluxo de bolhas projetadas poderiam não trazer poluentes para a superfície da água o que afetaria a separação. Novamente, isso gera um aumento no custo devido a necessidade de se aumentar a quantidade de bolhas, sendo que em alguns casos isso não seria possível devido ao dimensionamento do equipamento. No caso dos processos de separação por membranas (filtrações) os microplásticos podem causar, basicamente, os mesmos problemas mencionados para o tratamento primário.

Microplásticos também podem afetar o processo de desinfecção, pois suspensos em águas residuais, eles podem impedir que o efeito do cloro e a desinfecção por radiação ultravioleta. Os microplásticos “protegem” as bactérias, que podem resistir à desinfecção, impedindo que esses princípios ativos atinjam as bactérias. Além disso, o ozônio também pode oxidar microplásticos, resultando em a redução de moléculas efetivas de ozônio (Zhang e Chen, 2020).

Efeito do microplástico no tratamento biológico anaeróbio

A digestão anaeróbica é um dos métodos mais utilizados para estabilização do lodo e é um dos focos deste capítulo como alternativa de tratamento, visando a codigestão e produção de biogás. O primeiro passo da digestão anaeróbica é converter as matérias orgânicas particuladas em substratos solúveis (hidrólise). O quanto maior o conteúdo de microplásticos de PVC, por exemplo, maior a DQO (Wei et al., 2019a). Isso pode ser devido a lipídios e ácidos nucleicos descarregados do resíduo de lodo ativado (RLA), o que indica que a dissolução do RLA na digestão anaeróbica melhora quando exposto a microplásticos de PVC. Já microplásticos de PE não afetam a dissolução da matéria orgânica envolvida na digestão, seja porque a dissolução é um processo abiótico ou porque os micropplásticos de PE não afetam micro-organismos relacionados a essa dissolução. A presença de microplásticos no RLA afeta adversamente a hidrólise de proteínas e polissacarídeos, que reduz a disponibilidade de substratos acidificados e, portanto, produz menos gás (Wei et al., 2019b). Microplásticos também podem reduzir a taxa de degradação do butirato (Wei et al., 2019b).

Segundo Fu et al. (2018) a produção de metano e produção diária máxima diminuíram na presença de nanoplásticos. A produção de metano é o passo mais facilmente inibido por microplásticos dentre os quatro passos da digestão anaeróbia (hidrólise, acidificação, acetogênese e metanogênicese) (Wei et al., 2019b). Neste mesmo trabalho foi reportado que a produção cumulativa de metano foi reduzida em 27,5 ± 0,1% na presença de microplásticos (200 partículas por g de sólidos totais). Baixos níveis de microplásticos de PVC podem melhorar a produção de metano no resíduo de lodo ativado (RLA), como mencionado anteriormente, enquanto, níveis mais altos podem prejudicar a produção metano e na hidrólise do RLA (Wei et al., 2019c). Essa diminuição da produção de metano é devida a interferência dos micro e nanoplásticos podem agir diretamente na formação de grânulos, assim como nas membranas celulares devido à sua carga o que pode explicar o porquê de os impactos da produção de metano por nanoplásticos catiônicos de PS (PS-NH_2) foram maiores que os nanoplásticos aniônicos de PS (PS-SO_3H), embora a quantificação e mecanismos de ação dos nanoplásticos ainda necessita ser melhor explorada (Feng et al., 2018). Outro fator tão ou mais importante do que a presença de micro e nanoplásticos são as substâncias que foram adsorvidas nos mesmos e que durante o processo bioquímico se tornam disponíveis no meio, dentre elas pode-se destacar: antibióticos, poluentes orgânicos persistentes (POPs) e metais pesados os quais são comumente encontrados junto de microplásticos e possuem impacto significante na digestão anaeróbia (Luo et al., 2020).

Efeito do microplástico no tratamento biológico com leito cultivado

Em relação ao tratamento de efluente empregando macrófitas (leito cultivado) existe (muito) pouca literatura específica que trata desses sistemas construídos e, mesmo a abundância e distribuição de microplásticos em áreas de vegetação aquática, que são ecossistemas de transição entre ambientes terrestres e aquáticos, são pouco compreendidos. Essa falta de estudo em sistemas de tratamento pode ser evidenciada em buscas em bases dados científicos, sendo que apenas recentemente o primeiro trabalho (segundo os próprios autores), de Wang et al. (2020) foi publicado sobre a influência e

remoção de microplásticos em leito cultivado como tratamento terciário em uma ETE.

Nesse estudo empregou-se leito cultivado com fluxo subsuperfical horizontal empregando *Phragmites australis*, conhecido popularmente como caniço-de-água ou em inglês como *common reed* uma planta muito empregada nesse tipo de sistema. Os autores focaram o estudo na quantificação do microplástico antes e após processo visando detalhar a remoção dos microplásticos, mas não avaliaram a sua toxicidade ou ecotoxicidade, apenas apresentaram uma comparação com valores da literatura, e com isso, afirmando que a concentração não atingiu níveis capazes de induzir efeitos tóxicos para os anelídeos tipo *Tubificidae*. Vale ressaltar que mais estudos sobre a toxicidade, em vários níveis, por exemplo, devem ser realizados, assim como o própio papel dos macrovertebrados no sistema de tratamento também merece atenção. Embora necessita-se de maiores estudos para mais tipos de microplásticos, por exemplo, no trabalho citado anteriormente (Wang et al., 2020) os autores reportaram uma remoção da ETE de 98% dos microplásticos, sendo que a etapa do leito cultivado representou, uma média, de 88%. Esses dados mostram, inclusive, potencial da viabilidade técnica e econômica do uso de leitos cultivados como tratamento terciário de microplásticos.

Outro fator importante se tratando do uso de plantas (macrófitas) em tratamento de efluente contendo microplásticos é o fato, apontado por Sun et al. (2018), que os microplásticos influenciam negativamente os processos microbiológicos de desnitrificação, especialmente os nanoplásticos. Foi observado que os microplásticos alteraram o controle metabólico de produção de amônio (amonização) e redução (nitrificação e desnitrificação) o que inclusive pode aumentar a quantidade de amônio na água. É bem conhecida a relação de mutualismo entre plantas e bactérias nitrificantes (*Nitrossomas* sp. e *Nitrobacter* sp. no caso de macrófitas) fixadas em suas raízes as quais fornecem nitrogênio na forma de amônia ou nitrato para as macrófitas. Neste contexto, a presença de microplásticos poderia prejudicar grandemente essa dinâmica fazendo com que a disponibilidade de nitrogênio diminuísse com o tempo o que poderia resultar em diminuição da eficiência do processo de tratamento ou até mesmo prejudicar a integridade da planta pela falta desse elemento tão essencial. Lembrando que os microplásticos também podem

afetar diretamente a população bacteriana, como mencionado anteriormente, sendo que a diminuição dessa população também ocasionaria um grave problema para as macrófitas. Para esse assunto em particular não foi encontrado na literatura estudo visando entender essa dinâmica entre microplásticos, bactérias nitrificantes e microplástico, o que o torna um tópico emergente e de suma importância para os profissionais dessa área.

CONCLUSÃO

Os métodos tradicionais para a realização do tratamento de efluentes sanitários requerem grandes espaços, mão de obra especializada, produtos químicos, o que pode implicar a não aplicação em certos municípios ou a inoperação por qualidade técnica de estações de tratamento consolidadas. Além disto, há uma necessidade de aplicações mais “naturais”, inserindo o tratamento no contexto de sustentável, promovendo uma maior interação entre homem e natureza que possa servir de exemplo para as gerações futuras.

De encontro a esses preceitos, e expectativas, de sustentabilidade e ecologia principalmente na abordagem ao impacto em sistemas limnológicos pode-se verificar nesse capítulo as qualidades dos sistemas de tratamento de efluentes propostos: digestão anaeróbia e leitos cultivados. Destacando-se os seguintes aspectos:

- Processo de tratamento natural com a ausência ou adição minimizada de aditivos químicos
- Sistemas modulares de tratamento – de escala pequena (domiciliar) grande porte (municípios e indústrias)
- Emprego de espécies da própria região – valorização da biodiversidade brasileira
- O produto do tratamento possui aplicação comercial (biogás e biomassa)
- Toxicidade e ecotoxicidade se tornam cada vez mais importantes na discussão de processos de tratamento de efluentes
- Existe a necessidade da comunidade científica atual de explorar todos os aspectos da poluição e tratamento de plásticos em todas as suas formas (macro, micro e nano).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Academia Brasileira de Ciências (ABC). A crise da água e o desenvolvimento nacional: um desafio multidisciplinar. Disponível em: <http://www.abc.org.br/article.php3?id_article=480>. Acesso em: 28 jul. 2013.

Agência Nacional de Águas (Brasil). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2017: relatório pleno / Agência Nacional de Águas. Brasília: ANA, 2017. 169p.

Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. São Paulo, 2016.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15575:2013 – Edificações Habitacionais – Desempenho Parte 1: Requisitos Gerais - Referências - Elaboração. Rio de Janeiro, 2013. 63 p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5674:2012 – Manutenção de Edificações – Procedimentos - Referências - Elaboração. Rio de Janeiro, 2012. 25 p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14037:1998 – Manual de operação, uso e manutenção das edificações – Conteúdo e recomendações para elaboração e apresentação - Referências - Elaboração. Rio de Janeiro, 1998. 5 p.

Barboza L.G.A., Dick A., Vethaak, B.R.B.O. Lavorante, Lundebye A. K., Guilhermino L., 2018. Marine microplastic debris: an emerging issue for food security, food safety and human health Marine Pollution Bulletin Vol. 133, 336-348.

Battistoni, P.; Fatone, F.; Passacantando, D.; Bolzonella, D., 2007. Application of food waste disposers and alternate cycles process in small-decentralized towns: A case study. Water research 41,893-903.

Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C., 2014. Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. Estuarine Coastal Shelf Science. Vol. 140 p. 14–21.

Barszcz, L.B.; Bellato, F.C.; Benassi, R.F.; Matheus, D.R., 2019. Avaliação ecotoxicológica de efluentes tratados por alagados construídos. Eng. Sanit. Ambient.vol.24 no.6 Rio de Janeiro.

Beckman E., 2020. Reportagem do site The conversation. Disponível em https://theconversation.com/the-world-of-plastics-in-numbers-100291. Acesso em 1º de Maio de 2020.

Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Suinocultura de baixa emissão de carbono: tecnologias de produção mais limpa e aproveitamento econômico dos resíduos da produção de suínos. Brasília, 2016.

Brix, H.,1994. Functions of macrophytes in constructed wetlands. Water Sci. Tech., Vol.29, n° 4, 1994. p. 71-78.

Butler, R., Maccormick, T., 1996. Opportunities for decentralized treatment, sewer mining, and effluent reuse. Desalination 106, 273–283.

Campos, J.R., 1999. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES.

Campos, J.R. Tratamento de gases gerados em reatores anaeróbios. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola (CONBEA). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999. cap. 10, p. 249-270, 435 p.

Carli, A.A., Santos, F.S., Seixas, M. W., 2016. A Tecnologia em Prol do Meio Ambiente: a partir de uma análise multidisciplinar. 1º Edição, Rio de Janeiro, Editora Lumen Juris.

Chen Y., Su Y., Zheng X., Chen H., Yang H. 2012 Alumina nanoparticles-induced effects on wastewater nitrogen and phosphorus removal after short-term and long-term exposure. Water Research. Vol. 46, 4379–4386.

Chernicharo, C.A.L., 2016. Reatores anaeróbios. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 5. 2° Edição. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG.

Cibiogás: Relatório de Biogás e Biometano do Mercosul / GAHB - Grupo Ad Hoc de Biocombustíveis do Mercosul - Vol. 1, n. 1 (2017): Foz do Iguaçu, 2017. ISSN 2526-9534

Costa, L. de L. et al, 2003 Eficiência de wetlands construídos com dez dias de detenção hidráulica na remoção de colífagos e bacteriófagos. Revista de Biologia e Ciências da Terra, UEPB, v.3, n.1., 2003. Disponível em: <http://eduep.uepb.edu.br/rbct/sumarios/pdf/wetlands.pdf >

Couracci Filho, B. et al., 1999. Bases conceituais da disposição controlada de águas residuárias no solo.

Crichton E.M., Noel M., Gies E.A., Ross P.S., 2017. A novel, density-independent and FTIR compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic Sediments. Analytical Methods Vol. 9 p. 1419–1428.

D'ambrósio, O., 1998. Paraísos Artificiais Disponível em: http://www.unesp.br/jornal.

Green D.S., Boots B., Connor, N.E.O., Thompson R., 2016. Microplastics affect the ecological functioning of an important biogenic habitat. Environmental Science & Technology. Vol. 51 p. 68–77.

Dyachenko A., Mitchell J., Arsem N., 2017 Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluen. Analytical Methods vol. 9. 1412–1418.

Duda, R.M., Oliveira, R.A. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator UASB e filtro anaeróbio em série seguidos de filtro biológico percolador. Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010, v.16, n.12011, p. 91-100

Fao. Faostat: production-crops. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>. Acesso em: 06 jun. 2017.

Feng Y., Feng L., Liu S., Duan J., Zhang Y., Li S., Sun X., Wang S., Yuan X., 2018. Emerging investigator series: inhibition and recovery of anaerobic granular sludge performance in response to short-term polystyrene nanoparticle exposure. Environment Science: Water Research Technology. Vol. 4 p. 1902–1911.

Ferreira, D, A., Rosolen, V., 2012. Disposição de resíduos sólidos e qualidade dos recursos hídricos no município de Uberlândia/MG. Horizonte Científico, Vol. 6, nº 1,. Disponível em:

http://www.seer.ufu.br/index.php/horizontecientifico/article/view/14758

Figueiras, M. L. 2016. Efeito da adição de resíduos alimentares triturados no tratamento de esgoto doméstico em reator UASB. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco), Pernambuco.

Funasa – Fundação Nacional de Saúde. Manual de Saneamento. Ministério da Saúde. Brasília, 2015.

Fu S., Ding J., Zhang Y., Li Y., Zhu R., Yuan X., Zou H., 2018. Exposure to polystyrene nanoplastic leads to inhibition of anaerobic digestion system. Science of the Total Environment Vol. 625 p. 64–70.

Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L., 2017 Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances vol. 3 N.

Gómez, X., Cuetos, M.J., Cara, J., Morán, A., García, A.I., 2016. Anaerobic codigestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. Renewable Energy v.31, p.2017–2024.

Guimarães, L,R., 2007 Desafios jurídicos na proteção do Sistema Aquífero Guarani. São Paulo: LTr.

Green D.S., Boots B., Connor N.E.O., Thompson R., 2016 Microplastics affect the ecological functioning of an important biogenic habitat. Environmental Science & Technology. Vol. 51 p. 68–77.

Hamada, N., Mesquita, L.C.A., Pereira, W., Nakano, Borrely, S. I., Tallarico, L. F., 2011. Avaliação Ecotoxicológica da Estação de Tratamento de Esgotos Suzano (São Paulo) Utilizando *Daphinia similis* e *Vibrio ficheri*, 2010 . 2011 J. Braz. Soc. Ecotoxicol. v. 6, n. 1, p. 31-35.

Hedberg, T.,1999. Attitudes to traditional and alternative sustainable sanitary systems. Water Science and Technology, v.39, n.5, p.9-16.

Hermanny, R.S., 2018– Manual de Instalação e Operação de Reatores Anaeróbios para Estações de Tratamento de Esgoto. HY Sustentável LTDA.

Hurley R.R., Lusher A.L., Olsen M., Nizzetto L., 2018. Validation of a method for extracting microplastics from complex, Organic-Rich, environmental matrices. Environment Science Technology. Vol. 52 p. 7409–7417.

Hussar, G. J. et al., 2005. Tratamento da água de escoamento de tanque de piscicultura através de leitos cultivados de vazão subsuperficial: Análise da qualidade física e química. Espírito Santo do Pinhal, v. 2, n. 1, p. 046-059, jan/dez.

Ito, M., Guimarães, D.D., Amaral, G.F., 2016. Impactos ambientais da suinocultura: desafios e oportunidades. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 44 , p. [125]-156, set. 2016 http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/9974

Jones F. Revista Fapesp. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/2019/07/08/a-ameaca-dos-microplasticos/> edição 281 julho de 2019. Acesso em 1º de Maio de 2020.

Kalčíková G., Alič B., Skalar T., Bundschuh M., Gotvajn A.Ž., 2017. Wastewater Treatment Plant Effluents As Source Of Cosmetic Polyethylene Microbeads To Freshwater. Chemosphere. Vol. 188 P. 25–31.

Kataoka T., Nihei Y.,. Kudou K, Hinata H., 2019. Assessment of the sources and inflow processes of microplastics in the river environments of Japan. Environment Pollution. Vol. 244 p. 958–965..

Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., et al., 2011 The anaerobic digestion of solid organic waste. Waste Management, v. 31, n. 8, p 1737-1744. Disponível em < http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.021 >.

Koch, K. Plabst M., Schmidt A., Helmreich B., Drewe J. E., 2015. Co-digestion of food waste in a municipal wastewater treatment plant: Comparison of batch tests and full-scale experiences. Waste Management, 6 p.

Korres, N., O'kiely, P., Benzie, J.A.H., 2013. Bioenergy production by anaerobic digestion: using agricultural biomass and organic wastes. Routledge West, J.S.

Leite, J,R,M., Belchior, G.P. 2014 Resíduos sólidos e políticas públicas: diálogos entre universidade, poder público e empresa. Florianópolis, 299p.

Lens, P., Zeeman, G., Lettinga, G., 2001 (Eds.), Decentralized sanitation and reuse. concepts, systems and implementation. IWA Publishing, UK.

Ling S.D., Sinclair M., Levi C.J., Reeves S.E., Edgar G.J., 2017 Ubiquity of microplastics in coastal seafloor sediments. Marine Pollution Bulletin Vol. 121 p. 104–110.

Luo J., Zhang, Q., Zhao, J., Wu, Y., Wu, L., Li, H., Tang, M., Sun, Y., Guo, W., Feng, Q., Cao, J., Wang, D., 2020. Potential influences of exogenous pollutants occurred in waste activated sludge on anaerobic digestion: a review. Journal of Hazardous Materials. Vol. 383.

Ma H., Pu S., Liu S., Bai Y., Mandal S., Xing B., 2020. Microplastics in aquatic environments: Toxicity to trigger ecological consequences. Environmental Pollution Vol. 261.

Massoud, M.A., Tarhini, A., Nars, J. A., 2009. Decentralized approaches to wastewater treatment and management: Applicability in developing countries. Ensevier: Journal of Environmental management. v.90, p.652- 659.

Metcalf, E. 2003 Wastewater engineering treatment, disposal, reuse. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1334 p.

Metcalf, L., Eddy, H.P. 2016 Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. 5ª edição. Porto Alegre: AMGH.

MIKI, M.K. Dilemas do UASB. Seção: Práticas operacionais e de Empreendimento. Revista DAE, n.183, p. 25-37, 2010.

Mccormick A.R., Hoellein T.J., London M.G., Hittie J., Scott J.W., Kelly J.J., 2016. Microplastic in surface waters of urban rivers: concentration, sources, and associated bacterial assemblages. Ecosphere. Vol 7.

Mintenig S.M., Int-Veen I., Loder M.G.J., Primpke S., Gerdts G., 2017 Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane arraybased micro-Fourier-transform infrared imaging. Water Research. Vol. 108 p. 365–372.

Okubo T. et al. 2015. On-site evaluation of the performance of a full-scale down-flow hanging sponge reactor as a post-treatment process of an up-flow anaerobic sludge blanket reactor for treating sewage in India; Bioresource Technology; v. 194, p. 156-164.

Oliveira, L.E.M. 2015. Temas em fisiologia vegetal. Setor Fisiologia Vegetal do departamento de biologia da Universidade Federal de Lavras.

Otterpohl, R., Grottker, M., Lange, J., 1997. Sustainable water and waste management in urban areas. Water Science and Technology. v.35, n.9, p.121–133.

Paraskevas, P.A., Giokas, D.L., Lekkas, T.D., 2002. Wastewater management in coastal urban areas: the case of Greece. Water Science and Technology, v.46, n.8, p. 177–186.

Pelaz L. et al, 2018. Recirculation of gas emissions to achieve advanced denitrification of the effluent from the anaerobic treatment of domestic wastewater; Bioresource Technology, v. 250, p. 758–763.

Pérez-Elvira S.I., Cano R., Fdz-Polanco M., Souza T.S.O., Fdz-Polanco F. 2014. Domestic food waste and sewage sludge combined treatment implementing household food waste disposers. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Valladolid (España). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo (Brasil). XI Simpósio de Digestão anaeróbia.

Perren W., Wojtasik A., Cai Q., 2018. Removal of microbeads from wastewater using Electrocoagulation. ACS Omega. Vol 3 p. 3357–3364.

Pilão, N. E., Hummel, P.R.V. 2013. Matemática Financeira e Engenharia Econômica: A Teoria e a Prática de Análise de Projetos de Investimentos, Editora: Pioneira Thompson Learning.

Prata J.C., Da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T., 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: a critical review, TrAC Trends Analytical Chemistry Vol. 110 p. 150–159.

Prieto A.L., et al., 2013. Development and start up of a gas-lift anaerobic membrane bioreactor (Gl-AnMBR) for conversion of sewage to energy, water and nutrients; Journal of Membrane Science; v. 441; p. 158–167; 2013.

Qi, Y., Beecher, N., Finn, M. 2013 Biogas Production and Use at Water Resource Recovery Facilities in the United States. Water Environment Federation and the National Biosolids Partnership, Phase 1 Data Report, Project 11-WSEC-01. http://www.casaweb.org/documents/8-5-2013_wefphase1_biogas_data_results.pdf.

Rajagopa, R. et al., 2013. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia; Bioresource Technology; v. 143; p. 632–641.

Rittmann, B.E. 2018. Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms Biotechnology and Bioengineering, 100 (2), pp. 203-212

Rouch, D. Plastic future: How to reduce the increasing environmental footprint of plastic packaging. Disponível em < https://www.researchgate.net/publication/337506127_Plastic_future_How_to_reduce_the_increasing_environmental_footprint_of_plastic_packaging>. Acesso em 1º de Maio de 2020

Rucha V.M., Sunil, K. 2019 Challenges associated with plastic waste disposal and allied microbial routes for its effective degradation: A comprehensive review. Journal of Cleaner Production, Vol. 208 n. 20 p. 65-76.

Sadowski, M.P. 2018. Eng; Operations Superintendent - Wastewater Treatment Plant; City of Saskatoon 470, Whiteswan Drive, Saskatoon, SK, S7K 6Z7; mike.sadowski@saskatoon.ca.

Sant'anna, J.P. Disponível em <https://www.plastico.com.br/decada-de-70-industria-do-plastico-deslancha-com-a-nacionalizacao-de-resinas-mas-

enfrenta-a-disparada-nos-precos-do-petroleo-em-duas-crises-internacionais/>. Acesso em 1º de Maio de 2020.

Sezerino, P.H. 2006 Potencialidade dos filtros plantados com macrófitas (constructed wetlands) no pós-tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical. 2006. 171f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Shim W.J., Song Y.K., Hong S.H., Jang M., 2016. Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. Marine Pollution Bulletin. Vol. 113 p. 469–476.

Sigler M., 2014 The Effects of Plastic Pollution on Aquatic Wildlife: Current Situations and Future Solutions. Water Air Soil Pollution.

Sujathan S., Kniggendorf A., Kumar A., Roth B., Rosenwinkel K., Nogueira R, 2017. Heat and bleach: a cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge. Archives of Environmental Contamination and Toxicology vol. 73 p. 641–648.

Sun X., Chen B., Li Q., Liu N.,. Xia B, Zhu L., Qu K., 2018. Toxicities of polystyrene nano and microplastics toward marine bacterium Halomonas alkaliphila. Science Total Environment. Vol 642 p. 1378–1385.

Talvitie J., Mikola A., Setala O., Heinonen M., Koistinen A., 2017. How well is microlitter purified from wastewater? – a detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. Water Research. Vol. 109 p. 164–172.

Tchobanoglous, G., Crites, R., 2003. Wastewater Engineering (Treatment Disposal Reuse), fourth ed. Metcalf & Eddy, Inc. McGraw-Hill, NY.

Tessnow-Von I., Le Billon W. P., 2019. Plastics at sea: Treaty design for a global solution to marine plastic pollution. Environmental Science & Policy Vol. 100 p. 94-104.

Thomas, P., 2011. The effects of food waste disposers on the wastewater system: a practical study. Promoting Sustainable Solutions. Water and Environment Journal v.25, p.250–256.

US EPA, United States Environment Protection Agency. Anaerobic Digestion Co-Digestion – 6 p. 2016.

US EPA, United States Environmental Protection Agency. Co-digestion economic analysis tool (COEAT), Pacific Southwest Regional Office. 9 p. 2010.

Valentim, M. A. A. Uso de leitos cultivados no tratamento de efluente de tanque séptico modificado. 1999. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola na área de concentração em Água e Solo) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1999.

Vasco-Correa, J., Sami, K., Ashish, M., Ajay, S. 2017. Review; Anaerobic digestion for bioenergy production: global status, environmental and techno-economic implications, and government policies;PII: S0960-8524(17)31545-6; Reference: BITE 18832; Bioresource Technology.

Verhoeven, J.T.A., Meuleman, A.F.M. Wetlands for wastewater treatment: opportunities and limitations. EcologicalEngineering, Arizona, v.12, 1999.

Vitorino, F. ETE Ecológica de Juturnaíba é considerada a maior da América Latina. Acesso em < https://www.aecweb.com.br/cont/m/rev/ete-ecologica-de-juturnaiba-e-considerada-a-maior-da-america-latina_10206_10_0> 2018.

Von Sperling, 2016. Urban wastewater treatment in Brazil. Department of Sanitary and Environmental Engineering Federal University of Minas Gerais Brazil. Techincal Note Nº IDB-TN 970. p. 102.

Waldman, M., 2010. Lixo: Cenários e desafios. São Paulo: Editora Cortez, 2010.

Wan J, et al. 2016. COD capture: a feasible option towards energy self-sufficient domestic wastewater treatment; Scientific Reports | 6:25054 | DOI: 10.1038/srep25054.

Wang D., et al., 2018. Treatment of municipal sewage with low carbon-to-nitrogen ratio via simultaneous partial nitrification, anaerobic ammonia oxidation, and denitrification (SNAD) in a non-woven rotating biological contactor; Chemosphere, v. 208, p.854-861.

Wang L., Zhang J., Hou S., Sun H., 2017. A simple method for quantifying polycarbonate and polyethylene terephthalate microplastics in environmental samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Environmental Science & Technology Letters. Vol. 4 p. 530–534.

Wang Q., Hernández-Crespo C., Santoni M., Van Hulle S., Rousseau D.P.L., 2020. Horizontal subsurface flow constructed wetlands as tertiary treatment:Can they be na efficient barrier for microplastics pollution?. Science of the Total Environment. Vol. 721.

Wei W., Zhang Y., Huang Q., Ni B., 2019. Polyethylene terephthalate microplastics affect hydrogen production from alkaline anaerobic fermentation of waste activated sludge through altering viability and activity of anaerobic microorganisms. Water Research. Vol 163..

Wei W., Huang Q., Sun J., Dai X., Ni B, 2019. Revealing the mechanisms of polyethylene microplastics affecting anaerobic digestion of waste activated sludge. Environment Science Technology. Vol. 53 p. 9604–9613.

Wei W., Huang Q., Sun J., Wang J., Wu S., Ni B., 2019 Polyvinyl chloride microplastics affect methane production from the anaerobic digestion of waste activated sludge through leaching toxic Bisphenol-A. Environment Science Technology. Vol. 53 p.2509–2517.

Wilderer, P.A., Schreff, D., 2000. Decentralized and centralized wastewater management: a challenge for technology developers. Water Science and Technology. v.41, n.1, p.1–8.

Wysocki I.T., Le Billon P., 2019. Plastics at sea: Treaty design for a global solution to marine plastic pollution. Environmental Science & Policy Vol. 100 p. 94-104.

Yousefi Z. et al; 2018. Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and anaerobic filter: study of OLR and HRToptimization in ABR/AF reactors; Environmental Health Engineering and Management Journal, v. 5(3), p. 137–142.

Zhang Z., Cheng Y., 2020. Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review. Chemical Engineering Journal Vol. 382.

ISBN 978-658681907-6