# **Artigo Técnico**

# Disposição continental de sedimentos de dragagem em solos tropicais: avaliação do risco ecológico de metais baseada em bioensaios com organismos aquáticos e edáficos

Disposal of dredged sediments in tropical soils: metal ecological risk assessment based on bioassays with aquatic and edaphic organisms

Ricardo Cesar<sup>1</sup>, Juan Colonese<sup>2</sup>, Edison Bidone<sup>3</sup>, Zuleica Castilhos<sup>4</sup>, Silvia Egler<sup>5</sup>, Helena Polivanov<sup>6</sup>

### **RESUMO**

A ecotoxicidade associada à disposição continental de sedimentos de dragagem (oriundo da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro) em latossolos e chernossolos foi estudada através de bioensaios agudos com o cladócero Daphnia similis e o oligoqueta Eisenia andrei; e de bioensaios crônicos com a alga doce Pseudokirchneriella subcaptata. Os teores de metais no dragado estavam acima dos preconizados pela legislação brasileira para disposição de materiais dragados. Os bioensaios empregados sugerem níveis maiores de toxicidade para as misturas de latossolo:dragado, em comparação aos tratamentos de chernossolo:dragado. No caso do chernossolo, a abundância de argilominerais 21, associada à alta fertilidade, parece ser capaz de reduzir a ecotoxicidade potencial. Em latossolo, mesmo as menores dosagens de aplicação de sedimento (3,33 e 6,66%) foram capazes de provocar efeitos adversos significativos aos microcrustáceos e às algas. Em misturas de chernossolo, efeitos significativos foram observados somente para doses de 6,58 e 13,16% para microcrustáceos e algas, respectivamente. Tais dados indicaram a ocorrência potencial de risco ecotoxicológico para as comunidades aquáticas vizinhas em cenários em que solos misturados com materiais dragados pudessem ser lixiviados e soluções tóxicas atingissem sistemas fluviais vizinhos. O ensaio agudo de papel de contato com E. andrei também acusou a ocorrência potencial de efeitos adversos sobre a fauna edáfica, a partir das doses de 13,12 e 19,74% em latossolo e chernossolo, respectivamente. O emprego do referido ensaio parece ser extremamente promissor no monitoramento da ecotoxicidade potencial de solos impactados pela disposição de resíduos sólidos e/ou contaminados por metais.

Palavras-chave: bioensaios; metais; ecotoxicidade; latossolo; chernossolo.

### **ABSTRACT**

Potential ecotoxicity associated with the disposal of dredged sediments (from the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil) in ferralsols and chernosols was studied through acute bioassays with microcrustaceans (Daphnia similis) and earthworms (Eisenia andrei); and through chronic assays with algae (Pseudokirchenriella subcaptata). Total metal concentrations in the sediment were higher than the limits established by Brazilian legislation for dredged sediment disposal. The bioassays suggest the occurrence of more significant effects on ferralsols mixtures compared to chernosols treatments. In chernosol mixtures, the abundance of 2:1 clay minerals is apparently able to reduce the ecotoxicity. In ferralsol mixtures, lower dosages of sediment application (3.33 and 6.66%) caused significant effects on microcrustaceans and algae. In chernosol treatments, adverse effects on in micro-crustaceans and algae were only observed for the doses of 6.58 and 13.16%, respectively. Such data indicate occurrence of potential risks on aquatic biota in the scenario where sediment-amended soils could be leached and such solutions could contaminate surrounding fluvial systems. The bioassay with E. andrei using contact paper also suggests the occurrence of potential adverse effects on edaphic biota. In addition, such tests with E. andrei demonstrate that they are highly applicable as alternative tools to monitor potential ecotoxicity associated with terrestrial disposal of solid residues containing domestic wastes and/or contaminated with metals.

Keywords: bioassays; metals; ecotoxicity; ferralsol; chernosol.

Fonte de financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Recebido: 21/07/13 - Aceito: 19/08/14 - Reg. ABES: 121030

Doutor em Geoquímica pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Departamento de Geografia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

2 Engenheiro Ambiental pela UFRJ. Serviço de Desenvolvimento Sustentável do Centro de Tecnologia Mineral do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (CETEM/MCTI) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Doutor em Geoquímica pela Institut National Polytechnique de Lorraine - Nancy, França. Departamento de Geoquímica Ambiental da UFF - Niterói (RJ), Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Doutora em Geoquímica pela UFF. Serviço de Desenvolvimento Sustentável do CETEM/MCTI - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

Mestre em Ecología pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Serviço de Desenvolvimento Sustentável do CETEM/MCTI - Rio de Janeiro (R.J.), Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Doutora em Geologia pela UFRJ. Departamento de Geologia da UFRJ - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

Endereço para correspondência: Ricardo Cesar - Departamento de Geografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Avenida Athos da Silveira Ramos, 274 - Cidade Universitária - 21941-914 - Rio de Janeiro (RJ), Brasil - E-mail: ricardogc.geo@gmail.com

A expansão urbano-industrial tem produzido crescentes cargas de efluentes/ resíduos não tratados, os quais durante décadas foram lançados ao meio ambiente, contaminando e assoreando corpos hídricos da região costeira do Estado do Rio de Janeiro. No caso da Bacia da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, é urgente a necessidade de dragagem: de rios e canais da região da baixada fluminense para o Plano Diretor de Macrodrenagem (RIO DE JANEIRO, 2006); de áreas portuárias e de seus acessos para o Plano Diretor de Dragagens Portuárias (BRASIL 2009); e de áreas da baía para facilitar a circulação/renovação das águas (p.ex., canal do Cunha). Essa urgência se verifica também em outras áreas do Rio de Janeiro (Lagoa Rodrigo de Freitas, canais e lagunas da Barra e Jacarepaguá, Baía de Sepetiba, entre outras) e do litoral brasileiro.

A periculosidade e, portanto, os cuidados de disposição exigidos pela Resolução CONAMA nº 454/2012 (CONAMA, 2012), que normatiza essa questão (usando padrões do hemisfério norte), tornam os custos de dragagens (via de regra na ordem de milhões de m³) extremamente elevados, impossibilitando, entre outros, a realização de macrodrenagem na baixada fluminense e a dragagem portuária (p.ex., R\$ 126 milhões dos R\$ 200 milhões previstos para dragar a Baía de Sepetiba são apenas para o transporte até a área de despejo, segundo Brasil, (2009). A isso se pode acrescer a inexorável necessidade de proteção do litoral a inundações em função do aquecimento global (IPCC, 2007); nesse cenário, sedimentos precisarão ser dragados e dispostos de maneira adequada no continente para, entre outros: aumentar a capacidade de escoamento hídrico; recuperar áreas degradadas (incluindo a recomposição da topografia); e construir áreas de retenção hídrica temporária e de contenção.

Os efeitos ecotoxicológicos decorrentes da disposição de resíduos sólidos sobre solos têm sido frequentemente reportados pela literatura cientifica, incluindo resíduos de mineração (CASTILHOS *et al.*, 2010; CESAR *et al.*, 2013); lodo de esgoto doméstico (SELIVANOVSKAYA & LATYPOVA, 2003; NATAL-DA-LUZ *et al.*, 2009; CESAR *et al.*, 2012) e, mais recentemente, sedimentos de dragagem (CESAR *et al.*, 2014; VAŠÍČKOVÁ *et al.*, 2013). No caso da disposição de dragagens, a incorporação de contaminantes (incluindo metais) pela biota terrestre pode causar sérios danos a outros níveis tróficos do ecossistema, além de inviabilizar o consumo humano de vegetais cultivados. Processos de lixiviação, associados à erosão, podem também promover a contaminação de águas subterrâneas e de sistemas fluviais vizinhos, com sérios prejuízos à saúde desses ecossistemas.

A presença de metais tóxicos consiste em uma das principais questões na disposição sustentável dos sedimentos dragados em áreas continentais (MUNNS et al., 2002; VAŠÍČKOVÁ et al., 2013; CESAR et al., 2014). A maior parte dos estudos de contaminação por metais em solos têm sido tradicionalmente baseada em extrações químicas totais, parciais e/ou sequenciais, bem como no emprego de métodos de especiação (AMIR et al., 2005; CESAR et al., 2011; GLEYSES et al., 2002; TESSIER et al., 1979). Por outro lado, essas abordagens analíticas,

por si só, não são capazes de avaliar os efeitos sinérgicos (aditivos e/ou antagônicos) de contaminantes sobre a biota, e tampouco os efeitos ecológicos sobre os sistemas aquáticos e terrestres (SELIVANOVSKAYA & LATYPOVA, 2003). Nesse contexto, os bioensaios são considerados ferramentas extremamente promissoras de monitoramento da contaminação, sobretudo no que se refere à determinação de doses potencialmente tóxicas ao ecossistema.

O presente trabalho objetiva a avaliação da ecotoxicidade potencial associada à disposição continental de sedimentos de dragagem em dois tipos de solos tropicais, com base na determinação de metais e na execução de bioensaios agudos com microcrustáceos aquáticos (*Daphnia similis*) e oligoquetas terrestres (*Eisenia andrei*), e de ensaios crônicos com as algas clorofíceas (*Pseudokirchneriella subcapata*).

# **METODOLOGIA**

### **Amostras**

A amostra de sedimento dragado foi obtida no canal do Cunha (região NW da Bacia da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro). De forma a estudar a interação do sedimento dragado com solos de características distintas, amostras de latossolo e de chernossolo (horizonte B) foram coletadas, respectivamente, nos municípios de Duque de Caxias (RJ. 22º 41' 34.2"S, 430º 17' 14.5"W) e do Rio de Janeiro (RJ. 22º 51' 22,5"S, 43º 30' 0,7"W). Em laboratório, os materiais foram secos, desagregados e quarteados. O dragado foi ainda moído em moinho de barra.

A escolha pelo horizonte B dos solos se deve à simulação de um cenário em que o sedimento dragado pudesse ser utilizado como regenerador de áreas degradadas. Nesse contexto, é possível considerar o uso desse sedimento em, por exemplo:

- áreas de agricultura em que o horizonte A tenha sido erodido;
- áreas em que o horizonte A tenha sido removido por questões geotécnicas;
- áreas de mineração onde o horizonte A tenha sido removido durante a lavra.

Além disso, o horizonte B guarda as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos e, dessa forma, possibilita, de modo muito mais efetivo, o estudo do papel das propriedades dos solos na pedogeoquímica de metais e seus efeitos ecotoxicológicos.

A caracterização dessas amostras de solo está descrita em Cesar *et al.* (2012), sendo que algumas dessas propriedades estão apresentadas na Tabela 1. O latossolo é de mineralogia essencialmente caulinítica, apresenta baixos teores de nutrientes e altas concentrações de ferro e alumínio. Os chernossolos, menos ácidos do que os latossolos e de textura mais grosseira, apresentam abundância de argilominerais do tipo 2:1 (em especial, vermiculita e ilita) e alta fertilidade.

# Determinação de metais

A quantificação dos teores totais de chumbo (Pb), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni) e cromo (Cr) total em solos foi realizada com a pesagem de 1 gr de amostra em béquer de platina, e posterior solubilização com 40 mL de uma solução composta de ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCl) e ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) (2:1:1). A solução obtida foi então aquecida até secura em chapa a 120°C, sendo então recuperada com ácido nítrico 5% (HNO<sub>3</sub>) para determinação em espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado (ICP-OES) da marca VARIAN, modelo VISTA-MPX. A determinação de mercúrio (Hg) total foi realizada com o equipamento portátil LUMEX (R A 915 +), específico para análises de Hg por espectrofotometria de absorção atômica. A exatidão das análises foi acompanhada através do uso de amostras certificadas (NIST 2709 San Joaquin Soil) e cálculo de erro absoluto, sendo aceitos erros máximos de 10%.

No que se refere à amostra de sedimento dragado, foram também calculados os índices de geoacumulação de metais (IGEO). O IGEO é uma escala logarítmica que compara a concentração do metal obtida no sedimento com aquela quantificada para o folhelho médio (folhelho padrão) (MÜLLER, 1979) ou obtida para um *background* da geoquímica regional (Equação 1). O IGEO pode ser agrupado em 7 classes (de 0 a 6), as quais descrevem o incremento do metal em relação ao *background* e os respectivos graus de poluição (Tabela 2).

No caso do Pb, Ni, Zn e Cu, foram utilizados valores regionais de *background* determinados por Monteiro *et al.* (2012) na base de testemunhos sedimentares datados do ano de 1872 (período que antecede o despejo de altas cargas de rejeitos industriais e domésticos para a baía), oriundos da Área de Proteção Ambiental de Guapimirim (Baía de Guanabara, Rio de Janeiro). Segundo Monteiro *et al.* (2012), os valores de *background* para Pb, Ni, Zn e Cu em 1872 eram de aproximadamente 15; 60; 6,1 e 2 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para o Hg e Cr, foram utilizados os valores

**Tabela 1 -** Propriedades físicas e químicas das amostras de latossolo e chernossolo utilizados em bioensaios.

Parâmetros do solo		Latossolo	Chernossolo	
	Argila	58	24	
Textura (%)	Silte	6	35	
	Areia	36	41	
nl l	H <sub>2</sub> O	4,2	6,2	
рН	KCI	3,6	4,1	
	Mg <sup>+2</sup> + Ca <sup>+2</sup>	0,2	40,5	
Complexo sortivo	K <sup>+</sup>	0,02	0,03	
(cmol <sub>c</sub> /dm³)	Na⁺	0,03	1,44	
	CTC	2,3	48,3	
Outmiss total (0/)	Al	26,4	18,9	
Química total (%)	Fe	11,3	7,9	
Matéria orgânica (%)	-	0,22	0,34	

Fonte: Cesar *et al.* (2012) adaptado de Alamino (2007). CTC: capacidade de troca catiônica. determinados para o folhelho médio (folhelho padrão), que correspondem a 0,04 e 90 mg/kg, respectivamente (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961).

$$IGEO = Log_2 Me/NBN_{Me} \times 1,5$$
 (1)

na qual,

Me: concentração do metal no sedimento (mg/kg);

 ${
m NBN_{Me}}$ : background geoquímico do metal no folhelho médio (folhelho padrão) ou valor regional de background obtido a partir de dados sedimentares da geoquímica regional.

# Bioensaio agudo com Daphnia similis

O bioensaio agudo com microcrustáceos da espécie *Daphnia similis* foi baseado na exposição de fêmeas de 6 a 24 horas de idade a lixiviados (elutriatos) de misturas de diferentes proporções solo:sedimento e a um controle com meio cultivo, por um período de 48 horas, conforme NBR 12713 (ABNT, 2004). O ensaio foi realizado com 4 réplicas, contendo 5 organismos cada, sob temperatura de 20±2°C e sem iluminação e alimento. Ensaios de sensibilidade com NaCl foram periodicamente realizados para avaliação da aptidão dos animais para teste, e para manutenção da carta controle. O valor de concentração efetiva a 50% dos organismos (CE50) médio da carta controle corresponde a 2,81 g.L<sup>-1</sup> de NaCl, com coeficiente de variação (em %) de 8,90.

A preparação dos elutriatos está fundamentada nas recomendações de Baun *et al.* (2002), que propõe a agitação orbital (200 rpm) de uma mistura composta de solo teste:meio de cultivo (1:8) durante um período de 24 horas. Após essa etapa, a mistura é centrifugada, sendo o sobrenadante filtrado e posteriormente congelado para a avaliação ecotoxicológica. Os elutriatos foram preparados com o emprego do meio cultivo de *D. similis*, conforme NBR 12713 (ABNT, 2004).

Os percentuais de mistura solo:sedimento utilizados nesses ensaios estiveram baseados em Cesar *et al.* (2012), que estudaram a ecotoxicidade da mistura de um lodo de esgoto com essas mesmas amostras de latossolo e chernossolo. Dessa forma, as doses testadas foram: 6,66; 13,32, 19,98, 26,64 e 33,3% para o latossolo; e 6,58, 13,16, 19,74, 26,32 e 32,90% para o chernossolo.

Tabela 2 - Índice de geoacumulação de metais pesados em sedimentos.

Intensidade da poluição	Valor do IGEO	Classe IGEO	
Muito a fortemente poluído	>5	6	
Forte a muito fortemente poluído	>4 - 5	5	
Fortemente poluído	>3 - 4	4	
Moderado a fortemente poluído	>2 - 3	3	
Moderadamente poluído	>1 - 2	2	
Pouco a moderadamente poluído	>O - 1	1	
Praticamente não poluído	<o< td=""><td>0</td></o<>	0	

Fonte: Cesar *et al.* (2011) adaptado de Müller (1979). IGEO: índice de geoacumulação.

# Bioensaio crônico com Pseudokirchneriella subcapata

Esse ensaio foi baseado na avaliação do crescimento da população de algas expostas a elutriatos de diferentes proporções solo:sedimento dragado e a um controle com meio L. C. Oligo, conforme NBR 12648 (ABNT, 2005). Os ensaios foram realizados sob temperatura de 23±2°C, iluminação contínua de 3500 lux (±10%) e velocidade de agitação orbital de 100 a 175 rpm. Os elutriatos foram preparados com o meio de cultura utilizado no cultivo das algas, usando o mesmo procedimento descrito para *D. similis*. Após 96 horas de exposição, procedeu-se a contagem celular de modo a verificar possíveis anomalias na inibição de crescimento da população de algas. As biomassas iniciais foram subtraídas daquelas obtidas após 96 horas, e o resultado foi expresso em porcentagem de inibição de crescimento, conforme NBR 12648 (ABNT, 2005).

# Bioensaio agudo com *Eisenia andrei* utilizando papel de contato

Esses ensaios foram executados conforme os procedimentos descritos em OECD (1984). O experimento consiste na exposição de oligoquetas adultos a papéis de filtro umedecidos com uma solução teste. Nesse trabalho, entende-se por solução teste o lixiviado obtido a partir das misturas sólidas de diferentes proporções de solo:sedimento (nesse caso, as mesmas doses empregadas no ensaio com *D. similis*). Dessa forma, os solos acrescidos de distintas doses de sedimento (misturas teste) sofreram uma extração com água destilada por 2 horas, na proporção 1:8 (mistura teste:água).

O experimento foi realizado na ausência de luz e à temperatura de 22±2°C. O papel de filtro (5x10 cm²) foi umedecido com 2 mL de solução teste, enquanto ao controle adicionou-se somente água destilada. Um pedaço desse papel foi acomodado às paredes de um béquer de 50 mL, e em seguida um organismo foi introduzido em cada réplica, em um total de dez. Antes de serem usados nos ensaios, os animais foram deixados sobre papel absorvente contendo água destilada, por duas horas, para o purgamento do conteúdo intestinal. De modo a evitar o escapamento dos animais, os béqueres foram vedados com plástico fino contendo pequenos orifícios. Após 72 horas de exposição, foi verificado o número de oligoquetas sobreviventes.

# Análise estatística

A dose de sedimento dragado capaz de provocar a mortalidade (CL50) ou imobilidade de 50% (CE50 de imobilidade) dos organismo-teste foi estimada através da análise de PriProbit. A dose de sedimento capaz de inibir os níveis de reprodução em 50% (CE50 de reprodução) foi estimada através de modelo exponencial. A significância das diferenças entre taxas de mortalidade, imobilidade e reprodução de cada tratamento e o controle foi avaliada com o auxílio de ANOVA (one way analysis of variance), seguido de um teste Dunnet (post roc). Quando as premissas para a ANOVA (ou seja, dados normais e homogeneidade

de variâncias) não eram totalmente atendidas, foi utilizado o teste de Kruskal-Wallis, seguido do teste Fisher LSD, com o emprego do software Statistica para Windows.

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

# Determinação de metais

Os teores totais de metais na amostra de sedimento dragado estão demonstrados na Tabela 3. Em termos de concentração absoluta, foi possível a seguinte ordem crescente de valores: Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Hg. Em comparação aos valores orientadores da legislação brasileira, a concentração Ni foi a única que estava em conformidade com a Resolução 454 (CONAMA, 2012), embora seu valor de IGEO estivesse na classe 2 ("pouco a moderadamente poluído") (Tabela 3). O Hg foi o metal que apresentou o mais alto grau de contaminação, com valor acima do Nível 2 e com IGEO na classe 5 ("fortemente poluído"). Vale também destacar os valores de IGEO na classe 2 e 5, para o Zn e Cu, sendo tais metais bons indicadores de contaminação por esgoto doméstico. Ainda, é importante ressaltar o Pb devido à sua elevada toxicidade e valor de IGEO na classe 3 ("moderado a fortemente poluído").

As concentrações totais obtidas para as misturas solo:sedimento estão demonstradas na Tabela 4. Nota-se o incremento das concentrações de metais com a adição de sedimento aos solos. Ainda, as concentrações de metais obtidas para as misturas foram até seis vezes maiores (caso do Zn) do que aquelas encontradas para solos acrescidos de lodo de esgoto (CARBONELL *et al.*, 2009; CESAR *et al.*, 2012). Cesar *et al.* (2013), ao avaliarem a ecotoxicidade associada à disposição de sedimentos dragados oriundos da Baixada Fluminense, encontraram teores de Hg, Pb, Ni e Zn mais de 6, 6, 2 e 3 vezes menores, respectivamente, do que aqueles encontrados para o presente sedimento. No caso da Baixada Fluminense, o impacto do esgoto doméstico possivelmente foi mais significativo se comparado à contribuição dos rejeitos industriais (CESAR *et al.*, 2013).

**Tabela 3 -** Concentrações totais de metais no sedimento dragado e sua classificação conforme o índice de geoacumulação.

Metal	Sedimento dragado	Classe de IGEO	Valor orientador (mg.kg¹) (Resolução 454 - CONAMA, 2012)				
	(mg.kg <sup>-1</sup> )	IGEO	Nível 1 <sup>A</sup>	Nível 2 <sup>B</sup>			
Hg	1,08*	5	0,3	1			
Cu	92,0**	5	34	270			
Zn	329**	2	150	410			
Pb	124**	3	46,7	218			
Ni	20,3	2	20,9	51,6			
Cr	94,5** 0		81	370			

IGEO: índice de geoacumulação; A: limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; B: limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota; \*acima do nível 2; \*\*acima do Nível 1.

**Tabela 4** - Concentrações totais de metais nas misturas de latossolo:dragado e chernossolo:dragado utilizadas nos bioensaios, incluindo a comparação com os valores orientadores propostos pela legislação brasileira para qualidade de solos.

Metal	Doses em latossolo (%)				Doses em chernossolo (%)					Valores orientadores			
	0,00	6,66	13,31	19,98	33,30	0,00	6,58	13,16	19,74	32,90	Referência <sup>A</sup>	Prevenção <sup>B</sup>	Intervenção <sup>c</sup>
Hg	0,097^	0,162 <sup>A</sup>	O,227 <sup>A</sup>	0,292 <sup>A</sup>	0,358 <sup>A</sup>	0,032	O,101 <sup>A</sup>	0,169 <sup>A</sup>	O,238 <sup>A</sup>	0,307 <sup>A</sup>	0,05	0,5	12
Cu	6,80	12,50	18,20	23,8	29,5	15,8	20,8	25,8	30,8	35,9	35	60	200
Zn	48,6	67,3 <sup>A</sup>	86,0 <sup>A</sup>	105 <sup>A</sup>	123 <sup>A</sup>	40,0	59,0	78,0 <sup>a</sup>	97,1 <sup>A</sup>	116 <sup>A</sup>	60	300	450
Pb	13,0	20,4 <sup>A</sup>	27,8 <sup>A</sup>	35,2 <sup>A</sup>	42,6 <sup>A</sup>	5,20	13,0	20,8 <sup>a</sup>	28,7 <sup>A</sup>	36,5 <sup>A</sup>	17	72	180
Ni	2,90	4,06	5,22	6,38	7,54	1,60	2,83	4,06	5,29	6,52	13	30	70
Cr	7,20	13,1	18,8	24,6	30,5	3,10	9,11	15,1	21,1	27,2	40	75	150

A: valores que acima daqueles representativos do *background* pedogeoquímico para o Estado de São Paulo (CETESB, 2005); B: valores acima daqueles estimados com base no rísco ecológico associados à biota do solo (CETESB, 2005; CONAMA, 2009); C: valores acima daqueles estimados para proteção da saúde humana (CETESB, 2005; CONAMA, 2009).

Em comparação aos valores orientadores para qualidade de solos, os dados revelaram a ausência de teores acima dos níveis de prevenção e de intervenção segundo a Resolução 420 (CONAMA, 2009). Algumas misturas teste apresentaram concentrações acima dos limites de referência, porém não necessariamente representam risco, uma vez que o valor supracitado se refere ao *background* pedogeoquímico determinado para o Estado de São Paulo (CETESB, 2005).

# Bioensaios agudos com *Daphnia similis* e crônicos com *Pseudokirchneriella subcaptata*

Na Figura 1 estão apresentados os resultados referentes à imobilidade de *Daphnia similis* sob exposição aguda. Enquanto todas as doses testadas em latossolo apresentaram toxicidade, nos elutriatos de chernossolo os efeitos significativos foram somente observados a partir da dosagem de 13,16% (Figura 1). O valor de CE50 de imobilidade de *D. similis* determinado para as misturas de latossolo foi de 3,51%, com intervalo de confiança de 95% (IC95%) 3,43–3,59. Para os tratamentos de chernossolo, o valor de CE50 foi de 4,36% (IC95% 4,14–4,60).

Os resultados referentes ao ensaio crônico de reprodução com *P. subcaptata* estão demonstrados na Figura 2. Buscou-se testar somente as doses que não causaram efeitos adversos a *D. similis*. Todas as misturas teste causaram efeitos significativos em latossolo, enquanto somente a partir da dose de 6,58% foi possível observar a inibição significativa da reprodução em chernossolo (Figura 2). O valor de CE50 determinado para as misturas de latossolo foi de 3,57% (IC95% 3,49–3,66), e para os tratamentos de chernossolo de 4,48% (IC95 4,24–4,74).

Os resultados indicam que, em cenários que possam sofrer lixiviação via ação de águas pluviais, solos tratados com materiais dragados podem causar efeitos adversos à fauna aquática circunvizinha, caso essas soluções tóxicas atinjam sistemas fluviais colocalizados. Ainda, é importante destacar que as algas clorofíceas representam um nível trófico inferior (produtores) aos microcrustáceos (consumidores primários) e, dessa forma, danos à saúde desses organismos podem comprometer seriamente a cadeia trófica do ecossistema aquático. Os dados ainda apontam para a influência potencial das propriedades dos solos estudados sobre a toxicidade observada. Nesse sentido, os argilominerais 2:1, de elevada capacidade de troca catiônica (CTC), abundantes em chernossolos, parecem ser capazes de reduzir a ecotoxicidade nas misturas de chernossolo (cujos valores de CE50 são menores se comparados às misturas de latossolo), devido, sobretudo, à sua elevada capacidade de sequestrar cátions metálicos. De fato, outros autores também apontam para o papel importante dessas assembleias minerais na redução da toxicidade do solo (CESAR *et al.*, 2010; CESAR *et al.*, 2012; MATZKE *et al.*, 2008). Outro atributo importante a ser ressaltado se refere à elevada fertilidade natural dos chernossolos, cujos nutrientes podem funcionar como fonte potencial de alimento para os organismos. Ainda, os elevados teores de Fe e Al em latossolos podem também ter contribuído para o aumento da toxicidade nos elutriatos dessa classe de solo.

É importante também destacar a existência de correlações positivas e significativas entre o aumento da ocorrência de efeitos adversos em *P. subcapata* e *D. similis* e o incremento de dose de sedimento nas misturas solo:sedimento (Pearson; r²>0,5; p<0,001). A referida observação sugere, *a priori*, a existência de relações causa-efeito entre o incremento dos teores de metais no solo e o aumento dos níveis de ecotoxicidade, já que a concentração de metais tende a aumentar nas misturas conforme o incremento de dose. Por outro lado, é prudente enfatizar que a toxicidade observada reflete a atuação simultânea (efeitos sinérgicos, antagônicos e aditivos) de distintos poluentes presentes no sedimento (além dos metais) sobre os organismo-teste. Outros compostos químicos de reconhecida toxicidade (tais como hidrocarbonetos de petróleo, fármacos, hormônios, etc.), não avaliados neste trabalho, podem também ter desempenhado papel preponderante na ecotoxicidade observada.

# Bioensaio agudo com *Eisenia andrei* utilizando papel de contato

Os resultados referentes ao ensaios agudos de papel de contato com *E. andrei* estão demonstrados na Figura 3. Níveis significativos de mortalidade para os tratamentos de latossolo foram somente observados a partir da dose de 13,32% (CL50 = 10,47%; IC95% 9,93–11,05), enquanto

nas misturas de chernossolo somente a partir de 19,74% (CL50 = 17,73%; IC95% 17,01–18,50). Sendo assim, esses ensaios revelaram, a exemplo dos ensaios com organismos aquáticos, níveis maiores de ecotoxicidade para as misturas de latossolo, em detrimento das de chernossolo.

O bioensaio agudo com papel de contato remete à exposição da minhoca à água intersticial do solo e, por conseguinte, trata diretamente

aos níveis de biodisponibilidade via exposição dermal, visto que os organismos são mantidos sem alimentação. O bioensaio agudo com papel de contato remete à exposição da minhoca à água intersticial do solo e, por conseguinte, trata diretamente em nível de biodisponibilidade via exposição dermal, visto que os organismos são mantidos sem alimentação (MIYASAKI *et al.*, 2002). Cesar *et al.* (2014) estudaram a toxicidade

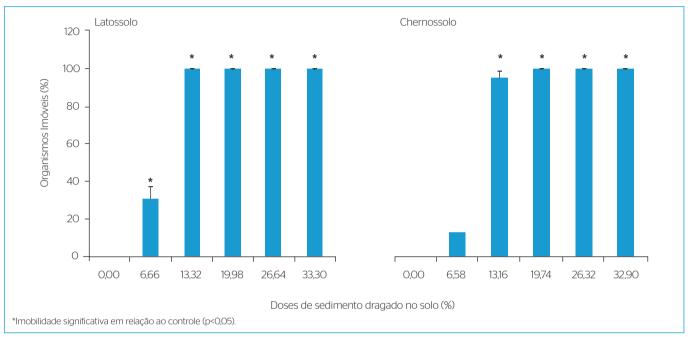


Figura 1 - Imobilidade de Daphnia similis quando expostas a elutriatos de latossolos e chernossolos acrescidos de material dragado.

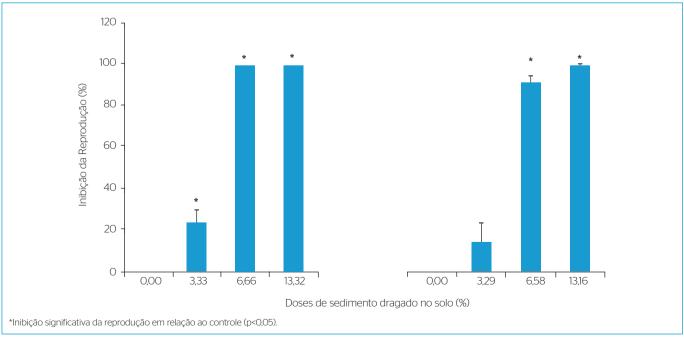


Figura 2 - Inibição da reprodução de *Pseudokirchneriella subcaptata* quando expostas a elutriatos de latossolos e chernossolos acrescidos de material dragado.

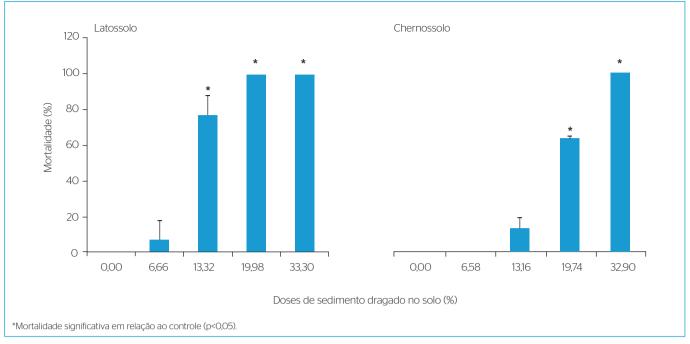


Figura 3 - Mortalidade de Eisenia andrei quando expostos a lixiviados de latossolos e chernossolos acrescidos de material dragado, em ensaios de papel de contato.

dessas mesmas amostras de solos e de sedimento utilizando ensaios agudos com *E. andrei*, em que os organismos eram mantidos na mistura teste por 14 dias. O valor de CL50 obtido em latossolo por Cesar *et al.* (2014) com o bioensaio agudo tradicional (14 dias em solo) foi de 9.9%. Esse valor é semelhante ao encontrado pelo presente estudo com o ensaio de papel de contato (10,47%) e, portanto, sugere que a incorporação de contaminantes pelas minhocas em latossolo tende a ser, basicamente, via dermal. Tal observação parece estar em consonância com a ausência de suportes geoquímicos mais efetivos em latossolos (em contradição aos chernossolos, que contam com a abundância de argilominerais do tipo 2:1, capazes de sequestrar cátions metálicos da solução do solo).

Em geral, elutriatos (ou seja, lixiviados de materiais sólidos) são usados para avaliar a ecotoxicidade de sedimentos ou resíduos para sistemas aquáticos vizinhos (HALL et al., 1996; PARKPIAN et al., 2002; CESAR et al., 2012), a exemplo dos testes com D. similis e P. subcaptata apresentados neste trabalho. O presente trabalho inova ao apresentar o emprego de elutriatos na avaliação da toxicidade associada à fauna de oligoquetas edáficos em testes de contato, bem como no emprego desses testes na avaliação da influência de aspectos pedogeoquímicos sobre a ecotoxicidade. Nesse caso, a exemplo do observado para os organismos aquáticos, os níveis de ecotoxicidade para as misturas de chernossolos foram menores comparados às de latossolo, conforme indicaram os valores de CL50 supracitados. Em comparação aos outros bioensaios já padronizados para E. andrei, o ensaio agudo de papel de contato é mais simples, de relativa curta duração e requer pouca quantidade de solo para preparação dos elutriatos. Dessa forma, os

ensaios agudos de papel de contato com *E. andrei* são extremamente promissores e poderão ser utilizados como ferramenta de monitoramento preliminar da ecotoxicidade de solos contaminados por metais ou misturados com resíduos sólidos, p.ex., de esgoto doméstico, de indústrias, de material dragado etc.

# **CONCLUSÃO**

As propriedades dos solos estudados tiveram papel determinante na ecotoxicidade potencial das misturas sedimentos:solos em eventual disposição continental de sedimentos dragados oriundos de sistemas estuarinos. Nesse caso, as misturas de chernossolo foram mais tóxicas se comparadas aos tratamentos de latossolo A abundância de argilominerais 2:1 (condicionando mais alta CTC) e altos níveis de fertilidade dos chernossolos parecem desempenhar papel importante na redução da toxicidade de metais nas misturas dos sedimentos dragados com chernossolo. A análise química do sedimento dragado indicou concentrações que excederam os limites preconizados pela legislação para disposição de dragagens para todos os metais estudados, com exceção do Ni. Análises de correlação também indicam a ocorrência de relações significativas entre o aumento dos teores de metais nas misturas solo:sedimento e o incremento da ecotoxicidade.

Os bioensaios de elutriato com organismos aquáticos indicam que as águas percolando solos misturados a sedimentos de dragagem oferecem risco potencial à saúde de ecossistemas aquáticos circunvizinhos. Dentre os bioensaios empregados, o ensaio agudo de papel de contato

com *E. andrei* possui elevado potencial de aplicação como ferramenta alternativa de monitoramento da ecotoxicidade associada à saúde da fauna de oligoquetas edáficos. Em trabalhos futuros, deverão ser realizados ensaios crônicos com minhocas, colêmbolos, enquitreídeos e ácaros predadores, a fim de possibilitar um entendimento mais amplo e consolidado do risco ecotoxicológico.

# **AGRADECIMENTOS**

Os autores gostariam de agradecer o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) concedido através de bolsas a Ricardo Cesar (doutorado/CNPq) e Juan Colonese, (iniciação científica/CNPq), de fundamental importância à realização desta pesquisa.

# **REFERÊNCIAS**

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2004) NBR 12713: Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com Daphnia spp. (Crustácea, Cladocera). Rio de Janeiro: ABNT.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2005) NBR 12648: Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro: ABNT.

AMIR, S.; HAFIDI, M.; MERLINA, G.; REVEL J-C. (2005) Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere*, v. 59, n. 6, p. 801-810.

BAUN, A.; JUSTESEN, K.B.; NYHOLM, N. (2002) Algal tests with soil suspensions and elutriates: a comparative evaluation for PAH-contaminated soils. *Chemosphere*, v. 46, n. 2, p. 251-258.

BRASIL. (2009) Secretaria Especial de Portos da Presidência da República. *Infraestrutura portuária nacional de apoio ao comércio exterior*: agenda de ações governamentais Análise de pré-viabilidade ambiental. Relatório Técnico. Brasília. 220 p.

CARBONELL, G.; PRO, J.; GÓMEZ, N.; BABÍN, M.M., FERNÁNDEZ, C.; ALONSO, E.; TARAZONA, J.V. (2009) Sewage sludge applied to agricultural soil: ecotoxicological effects on representative soil organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 72, n. 4, p. 1309-1319.

CASTILHOS, Z.C.; BIDONE, E.D.; CESAR, R.G.; EGLER, S.G.; ALEXANDRE, N.Z.; BIANCHINI, M. et al. (2010) *Metodologia para o monitoramento da qualidade das águas da Bacia Carbonífera Sul Catarinense*: ferramenta para gestão em poluição ambiental. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM. 105 p.

CESAR, R.; COLONESE, J.; SILVA, M.; BERTOLINO, L.C.; CASTILHOS, Z.; EGLER, S.; POLIVANOV, H.; BIDONE, E.; PÉREZ, D. (2010) Avaliação da ecotoxicidade de mercúrio em três tipos de solos utilizando ensaios ecotoxicológicos com oligoquetas. *Geochimica Brasiliensis*, v. 24, n.1, 2010, p. 3-12.

CESAR, R.; EGLER, S.; POLIVANOV, H.; CASTILHOS, Z.; RODRIGUES, A.P. (2011) Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v. 64, n. 1, p. 211-222.

CESAR, R.; SILVA, M.; COLONESE, J.; BIDONE, E.; EGLER, S.; CASTILHOS, Z.; POLIVANOV, H. (2012) Influence of the properties of tropical soils in the toxicity and bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended lands. *Environmental Earth Sciences*, v. 66, n. 8, p. 2281-2292.

CESAR, R.; SOUSA, M.A.; POLIVANOV, H.; BARROSO, E.; ALVARO, T.; COLONESE, J.; EGLER, S.; CASTILHOS, Z. (2014) Disposição terrestre de sedimentos de dragagem: ecotoxicidade, biodisponibilidade de metais e estudo de caso em Belford Roxo (RJ). *Geociências*, v. 33, n. 3, p. 416-28.

CESAR, R.; NATAL-DA-LUZ, T.; SOUSA, J.P.; COLONESE, J.; BIDONE, E.; CASTILHOS, Z.; EGLER, S.; POLIVANOV, H. (2013b2014) Disposal of dregded sediments in tropical soils: ecotoxicological effects on earthworms. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 186, n. 3, p. 1487-97.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (2005) Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\_valores\_2005.pdf. Acesso em: 20 mar. 2013.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. (2009). Resolução 420. 2009. Disponível em: <a href="http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620">http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620</a>>. Acesso em: 19 out. 2012.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. (2012) Resolução 454. 2012. Disponível em: <a href="http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693">http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693</a>>. Acesso em: 03 mar. 2013.

GLEYSES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. (2002) Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 6-7, p. 451-467.

HALL, N.E.; FAIRCHILD, J.F.; POINT, T.W.; HEINE, P.R.; RUESSLER, D.S.; INGERSOLL, C.G. (1996) Problems and recommendations in using algal toxicity testing to evaluate contaminated sediments. *Journal of Great Lakes Research*, v. 22, n. 3, p. 545-556.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. (2007) Summary for Policymakers. In: SOLOMON, S.; QUIN, D.; MANNING, M.; CHEN, Z.; MARQUIS, M.; AVERYT, K.B.; TIGNOR, M.; MILLER, H.L. (Eds) Climate Change 2007: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press.

MATZKE, M.; STOLTE, S.; ARNING, J.; UEBERS, U.; FILSER, J. (2008) Imidazolium based ionic liquids in soils: effects of the side chain length on wheat (*Triticum aestivum*) and cress (*Lepidium sativum*) as affected by different clays and organic matter. *Green Chemistry*, v. 10, n. 5, p. 584-591.

MIYASAKI, A.; AMANO, T.; SAITO, H.; NAKANO, Y. (2002) Acute toxicity of chlorophenols to earthworms using a simple paper contact method and comparison with toxicities to fresh water organisms. *Chemosphere*, v. 47, n. 1, p. 65-69.

MONTEIRO, F.F.; CORDEIRO, R.C.; SANTELLI, R.E.; MACHADO, W.; EVANGELISTA, H.; VILLAR, L.S.; VIANA, L.C.A.; BIDONE, E.D. (2012) Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. *Environmental Earth Sciences*, v. 65, n. 6, p. 1661-1669.

MÜLLER, G. (1979) Schwermetalle in den sediments des Rheins. Veranderungen Seite. *Umschau*, v. 78, p. 778-783.

MUNNS, W.R. Jr.; BERRY, W.J.; DEWITT, W.T. (2002) Toxicity testing, risk assessment, and options for dredged material management. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, n. 4, p. 294-302.

NATAL-DA-LUZ, T.; TIDONA, S.; JESUS, B.; MORAIS, P.V.; SOUSA, J.P. (2009) The use of sewage sludge as soil amendment: the need for an ecotoxicological evaluation. *Journal of Soils and Sediments*, v. 9, p. 246-260.

OECD - ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. (1984) *Test no 207: Earthworm, Acute Toxicity Tests.* OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Section 2. Paris: OECD.

PARKPIAN, P.; KLANKRONG, K.; DELAUNE, R.; JUGSUJINDA, A. (2002) Metal leachability from sewage sludge amended Thai soils. *Journal of Environmental Science and Health*, v. 37, n. 5, p. 765-791.

RIO DE JANEIRO. (2006) Governo do Estado do Rio de Janeiro. *Plano Diretor de Recursos Hídricos da Baía de Guanabara*. Rio de Janeiro. 179 p.

SELIVANOVSKAYA, S.Y. & LATYPOVA, V.Z. (2003) The use of bioassays for evaluating the toxicity of sewage sludge and sewage sludge-amended soil. *Journal of Soils and Sediments*, v. 3, n. 2, p. 85-92.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. (1979) Sequential extraction procedure for speciation of particulate traces metals. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 7, p. 844-851.

TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, v. 72, n. 2, p. 175-192.

VAŠÍČKOVÁ, J.; KALÁBOVÁ, T.; KOMPRDOVÁ, K.; PRIESSNITZ, J.; DYMÁK, M.; LÁNA, J.; ŠKULCOVÁ, L.; ŠINDELÁŘOVÁ, L.; SÁŇKA, M.; ČUPR, P.; VÁCHA, R.; HOFMAN, J. (2013) Comparison of approaches towards ecotoxicity evaluation for the application of dredged sediment on soil. *Journal of Soils and Sediments*, v.13, n. 5, p. 906-915.