

INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
FLUMINENSE

Secretaria de Educação
Profissional e Tecnológica

Ministério
da Educação



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
MODALIDADE PROFISSIONAL**

**ECOTOXICOLOGIA COMO FERRAMENTA PARA ANÁLISE DA
QUALIDADE AMBIENTAL DO ESTUÁRIO DO RIO MACAÉ
(MACAÉ-RJ)**

RAFAEL NOGUEIRA COSTA

**MACAÉ/RJ
2010**

RAFAEL NOGUEIRA COSTA

**ECOTOXICOLOGIA COMO FERRAMENTA PARA ANÁLISE DA
QUALIDADE AMBIENTAL DO ESTUÁRIO DO RIO MACAÉ
(MACAÉ-RJ)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, na área de concentração Sustentabilidade Regional, linha de pesquisa Avaliação e Gestão Ambiental.

Orientadora: Professora D.Sc. Maria Inês Paes Ferreira (Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA/Universidade Federal do Rio de Janeiro).

Coorientador: Professor D.Sc. Maurício Mussi Molisani (Doutor em Geoquímica Ambiental pela Universidade Federal Fluminense).

MACAÉ/RJ

2010

COSTA, RAFAEL NOGUEIRA

Ecotoxicologia como ferramenta para análise da qualidade ambiental do estuário do rio Macaé (Macaé - RJ) [Macaé] 2010.
80 p.

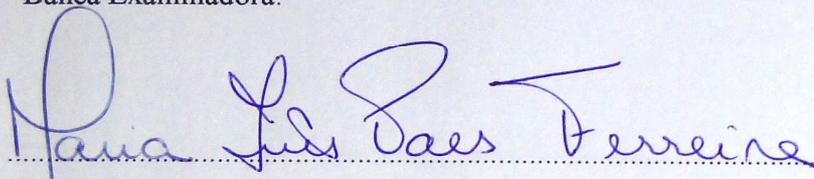
Dissertação de Mestrado – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

- | | |
|---------------------------------------|----------------------|
| 1. Avaliação e Gestão Ambiental | 2. Ecotoxicologia |
| 3. <i>Grandidierella bonnieroides</i> | 4. Análises químicas |
| 5. Estuário do rio Macaé | |

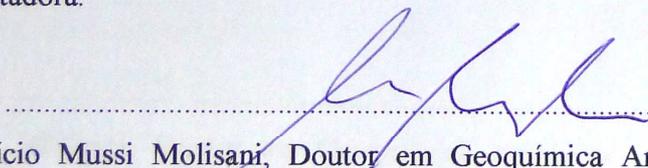
Dissertação intitulada *Ecotoxicologia como ferramenta para análise da qualidade ambiental do estuário do rio Macaé (Macaé-RJ)*, elaborada por Rafael Nogueira Costa e apresentada publicamente perante a Banca Examinadora, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, na área de concentração Sustentabilidade Regional, linha de pesquisa Gestão e Planejamento de Recursos Hídricos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense.

Aprovada em 27 de agosto de 2010.

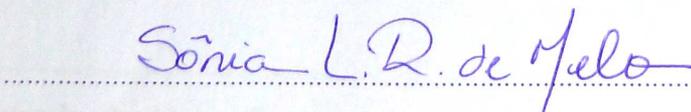
Banca Examinadora:



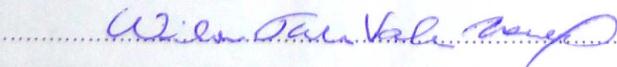
Maria Inês Paes Ferreira, Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros / IMA – Universidade Federal do Rio de Janeiro / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense – Orientadora.



Maurício Mussi Molisani, Doutor em Geoquímica Ambiental / UFF – Universidade Federal Fluminense / Núcleo em Ecologia e Desenvolvimento Sócio-Ambiental de Macaé – Coorientador.



Sônia Lopes Rezende de Melo, Doutora em Ciências da Engenharia Ambiental / USP – Universidade de São Paulo / PETROBRAS TRANSPORTE S/A.



Wilson Thadeu Valle Machado, Doutor em Geoquímica Ambiental / UFF – Universidade Federal Fluminense / Universidade Federal Fluminense.

A todos os macaenses nascidos ou criados nessas terras.

Agradecimentos

Agradeço a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho. Entre eles, destaco:

Prof. Francisco de Assis Esteves, constantemente me orientando na estrada acadêmica. Este trabalho é fruto da sua contribuição.

O amigo Rodrigo Cunha Wanick, biólogo e pesquisador nato. Obrigado por contribuir com suas ideias, sua ajuda foi importante.

A cunhada Rachel Aguiar, por ter dedicado seu tempo para fazer a inscrição no mestrado, e estar sempre vibrando pelas minhas conquistas.

Prof^a. Maria Inês Paes Ferreira, mulher guerreira, aprendi muito com suas correções, palavras e ensinamentos.

Prof. Maurício Mussi Molisani, obrigado por ter acreditado em mim. Seus conselhos foram importantíssimos e suas orientações direcionaram os meus pensamentos. Obrigado (...) corta, corta, corta!

Juliana Montani, a mulher do patrão, obrigado pela ajuda na estatística, nas correções e pelas indagações que me fizeram refletir.

Todos os meus companheiros do mestrado (Turma 2008), vocês enriqueceram a minha visão acadêmica. Foi muito bom conviver esse período com pessoas tão diferentes, entre advogados, engenheiros, arquitetos, biólogos, geógrafos e administradores de empresa. O IF Fluminense está de parabéns. “A diversidade gera estabilidade”.

O pessoal de apoio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense (IF Fluminense) Gisele e David, muito obrigado pela atenciosa ajuda.

Bruno Rosado, mesmo do outro lado do mundo, foi capaz de me ajudar com artigos e contatos com outros pesquisadores.

Daniel, barqueiro do Colégio Municipal de Pescadores de Macaé, seu olhar e vivência enriqueceram muito meu campo. Muito obrigado pela ajuda nas coletas do sedimento do estuário.

O pessoal do LABTOX, muito obrigado, o ditado já dizia “o bom filho à casa torna”. As meninas superpoderosas: Marcia Vieira Reynier, Maria Cristina Maurat e Leila Kraus, obrigado por confiar em mim e abrir novamente a porta da “casa”.

Priscila Cunha pela ajuda na montagem dos testes ecotoxicológicos no LABTOX e pelos constantes esclarecimentos. Valeu mesmo.

Prof. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho, Carlinhos da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), por ter participado da banca que aprovou a realização do projeto de dissertação, contribuindo com sugestões valiosas.

Arizoli Antonio Rosa Gobo, técnico de laboratório e o Prof. Dr. Carlos Eduardo Resende, da UENF, que gentilmente abriu as portas do Laboratório de Ciências Ambientais e cedeu as análises de metais pesados no sedimento.

Os ex-alunos do Colégio de Pescadores, em especial o Fernando César (futuro biólogo) e o Joanderson Martins (futuro cineasta), obrigado pela ajuda na coleta. E assim o conhecimento vai sendo transmitido.

Frederico Ricardo de Castro Noronha Jr., também ex-aluno e agora companheiro na batalha, valeu cara.

Prof. José Augusto Ferreira Silva do IF Fluminense pela força nos mapas, mesmo com a difícil missão de coordenar o curso de Pós-graduação foi capaz de ceder seu tempo para me ajudar.

Meus pais, Eliane Nogueira Costa e Paulo Roberto de Moraes Costa, obrigado pelo incentivo e carinho que sempre me deram. Amo vocês!

Todos os meus alunos que contribuem para que eu me torne um professor cada vez melhor. A Educação é pura diversão.

Sérgio Xavier Manhães do Laboratório de Meteorologia (LAMET) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), pela ajuda nos dados de precipitação.

Prof. Sônia Melo, referência na área da ecotoxicologia, obrigado. Seus conselhos foram importantíssimos para a consolidação deste trabalho.

Agradeço especialmente à Clarissa de Almeida Aguiar Ribeiro, amiga, companheira e esposa, que conseguiu tornar essa importante conquista em momentos divertidos ao meu lado, obrigado por tudo!

A todos vocês meus sinceros e fraternos **MUITO OBRIGADO!**

O universo é constituído de música, não de matéria.
Werner Heisenberg (1901-1976)

RESUMO

COSTA, R.N. **Ecotoxicologia como ferramenta para análise da qualidade ambiental do estuário do rio Macaé (Macaé-RJ)**. 2010. Xxxf. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Macaé, 2010.

Palavras-chave: Ecotoxicologia, *Grandidierella bonnieroides*, qualidade ambiental, estuário, rio Macaé, análises químicas.

Os impactos ambientais gerados pela exploração *offshore* de petróleo estão usualmente relacionados a derrames de óleo nos ambientes marinhos, embora outros impactos ambientais também possam ocorrer em ecossistemas distantes das áreas de exploração. O crescimento populacional e de atividades econômicas estimuladas pela atividade petrolífera na Bacia de Campos (RJ) vêm induzindo a uma série de pressões sobre os recursos naturais em cidades como Macaé, que a partir de 1978 passou a ser a base operacional das atividades de exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos. O estuário do rio Macaé é um exemplo de ecossistema onde o crescimento do município ao seu redor pode estar induzindo importantes modificações na sua estrutura física, química e biológica. Testes de toxicidade usando anfípodos como organismos-teste são empregados para avaliar a qualidade dos sedimentos marinhos e estuarinos, juntamente com análises químicas. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a qualidade de sedimentos do estuário do rio Macaé (Macaé-Rio de Janeiro), usando testes de toxicidade aguda com anfípodos (*Grandidierella bonnieroides*) e análises químicas de metais e HPAs. Outros parâmetros do sedimento como carbono orgânico, nitrogênio e granulometria foram analisados. Os testes de toxicidade mostraram resultados adversos significantivos para a maioria das amostras testadas, e os sedimentos da porção interna do estuário apresentaram toxicidade mais alta. Os resultados mostram que, em média, os organismos expostos aos sedimentos do estuário do rio Macaé apresentaram uma letalidade três vezes superior àquela observada quando os mesmos organismos foram expostos em sedimentos de uma área controle, considerada como não impactada. Esses resultados podem indicar uma redução na qualidade ambiental do ecossistema em questão. Apesar das diferenças de letalidade entre o estuário de Macaé e o controle, não foram observadas correlações diretas destes fatores nas amostras estudadas com as concentrações químicas de metais e HPAs.

ABSTRACT

The environmental damages caused by the offshore oil exploration are usually linked to oil leaks at the marine environments, whereas other types of impact on the environment may occur in ecosystems away from the exploration areas. Population growth and the economic activities, stimulated by the petroleum exploration in Campos Basin (Rio de Janeiro State – Brazil), have increased the pressures over the natural resources in towns such as Macaé, which since 1978 has been the operational base for this activity. The Macaé River estuary is an example of ecosystem that may be suffering important modifications in its physical, chemical and biological structure, caused by the accelerated urban growth around it. Toxicity tests together with chemical analysis using amphipods as test-organisms are employed to evaluate marine and estuary sediments. The present work has as its objective evaluating the quality of the sediments from the Macaé river sediments (Macaé - Rio de Janeiro) with the aid of acute toxicity tests with amphipods (*Grandidierella bonnieroides*) and chemical analysis of metals and PAHs. Other sediment parameters have been analyzed, such as organic carbon, nitrogen and granulometry. Toxicity tests have shown significant adverse results to the majority of the tested samples; sediments from the inner part of the estuary have presented higher toxicity. In average the results have shown lethality three times higher among organisms exposed to Macaé river's sediments three times higher when compared to those: which were exposed in sediments from the control area, which were considered as being non damaged. These results may indicate a decrease of the environment quality of the studied ecosystem. In despite of the differences in terms of lethality between Macaé River estuary and the control area, no positive correlations of these factors with chemical metal concentrations and PAHs have been observed in the samples studied.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1

Mapa de localização do Município de Macaé (RJ) enfatizando a área de estudo.....26

FIGURA 2

Série Histórica de Imagens Aéreas.....31

FIGURA 3

Área de estudo e os pontos de coleta no estuário do Rio Macaé.....33

FIGURA 4

Draga tipo Van Veen utilizada na coleta dos sedimentos do estuário do Rio Macaé.....34

FIGURA 5

Exemplares machos de *Grandidierella bonnieroides*.....35

FIGURA 6

Distribuição da espécie *Grandidierella bonnieroides* no mundo.....33

FIGURA 7

Realização do teste ecotoxicológico, com amostra de sedimento utilizando *Grandidierella bonnieroides*.....37

FIGURA 8

Variação da sensibilidade dos organismos ao zinco entre abril de 2009 a junho de 2010 realizado pelo LABTOX.....39

FIGURA 9

Salinidade entre os pontos (superfície e fundo) do estuário do rio Macaé na maré seca.....43

FIGURA 10

Salinidade entre os pontos (superfície e fundo) do estuário do rio Macaé na maré cheia.....43

FIGURA 11

Sobrevivência e letalidade dos organismos expostos aos sedimentos nos pontos de coleta do estuário do rio Macaé e sedimento controle (Jabaquara).....46

FIGURA 12

Sobrevivência e letalidade dos organismos expostos aos sedimentos nos pontos de coleta do estuário do rio Macaé e sedimento controle (Jabaquara).....47

FIGURA 13

Sobrevivência e letalidade dos organismos expostos aos sedimentos nos pontos de coleta do estuário do rio Macaé e sedimento controle (Jabaquara).....48

FIGURA 14

Sobrevivência e letalidade dos organismos expostos aos sedimentos nos pontos de coleta do estuário do rio Macaé e sedimento controle (Jabaquara).....49

FIGURA 15

Gráfico da precipitação média nos últimos 30 anos em Macaé.....50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1

População total: Brasil, Estado do Rio de Janeiro, Norte Fluminense e Macaé.....28

TABELA 2

Data das coletas, variação lunar, variação da maré e precipitação.....33

TABELA 3

Resumo das condições de ensaio com *Grandidierella bonnieroides*.....38

TABELA 4

Parâmetros físico-químicos da água das réplicas no início e final de cada teste.....39

TABELA 5

Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle (C).....45

TABELA 6

Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle na primeira coleta.....46

TABELA 7

Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle na segunda coleta.....47

TABELA 8

Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle na terceira coleta.....48

TABELA 9

Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle na quarta coleta.....49

TABELA 10

Distribuição espacial e temporal da granulometria (fração do sedimento < 0, 63 µm) e da composição elementar de carbono (C) e nitrogênio (N) nos sedimentos em diferentes porções do estuário do rio Macaé e na comparação com a área controle.....52

TABELA 11

Distribuição temporal e espacial das concentrações de metais pesados (µg/g) nos sedimentos em diferentes porções do estuário do rio Macaé e na comparação com a área controle.....55

TABELA 12

Comparação entre as concentrações de HPAs no sedimento de Macaé.....57

TABELA 13

Concentrações de metais pesados (mg/kg) e HPAs ($\mu\text{g/kg}$) para os valores estabelecidos pelo TEL e PEL.....59

TABELA 14

Comparação entre a mortalidade de diferentes trabalhos com a utilização de anfípodos e as concentrações de metais pesados e HPAs.....61

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| LISTA DE FIGURAS | 11 |
| LISTA DE TABELAS | 12 |
| 1 INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 18 |
| 2.1 Estuário como ecossistema costeiro e sua importância ecológica e econômica..... | 18 |
| 2.2 Impactos ambientais nos estuários..... | 21 |
| 2.3 Ecotoxicologia como ferramenta de análise ambiental de estuários..... | 23 |
| 2.4 Área de estudo: O estuário do rio Macaé e o histórico de ocupação..... | 25 |
| 3 METODOLOGIA | 32 |
| 3.1 Amostragem..... | 32 |
| 3.2 Ensaio ecotoxicológicos..... | 35 |
| 3.3 Análise geoquímica dos sedimentos do estuário do rio Macaé..... | 40 |
| 3.3.1 Análise Granulométrica..... | 40 |
| 3.3.2 Determinação da composição elementar de carbono e nitrogênio nos sedimentos do estuário do rio Macaé..... | 40 |
| 3.3.3 Determinação das concentrações de metais pesados..... | 41 |
| 3.3.4 Determinação das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimentos..... | 41 |
| 3.4 Análises estatísticas..... | 42 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 43 |
| 4.1 Características ecotoxicológicas..... | 45 |
| 4.1.1 Testes de toxicidade de sedimento com <i>Grandidierella bonnieroides</i> | 45 |
| 4.2 Características físico-químicas dos sedimentos..... | 50 |
| 4.2.1 Granulometria e composição de carbono e nitrogênio elementar dos sedimentos do estuário do rio Macaé..... | 51 |
| 4.2.2 Metais pesados no sedimento do estuário do rio Macaé..... | 53 |
| 4.2.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento do estuário do rio Macaé..... | 56 |
| 4.3 A resposta dos organismos frente a disponibilidade de contaminantes..... | 57 |
| 5 CONCLUSÃO | 62 |
| REFERÊNCIAS | 63 |
| ANEXOS | 70 |

| | |
|--|----|
| ANEXOS A – PLANILHAS DOS ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS..... | 71 |
| ANEXO B – PLANILHAS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS... | 72 |

1 INTRODUÇÃO

Os estuários têm uma importância fundamental na manutenção do equilíbrio ecológico na zona costeira dos oceanos. Em condições naturais, os estuários são biologicamente mais produtivos do que os rios e o oceano adjacente, por apresentarem altas concentrações de nutrientes que estimulam a produção primária, dando suporte para os processos ecológicos bem como para as diversas atividades humanas. Porém, a importância ecológica e econômica destas áreas pode ser comprometida visto que cerca de 60 % das grandes cidades distribuídas no mundo, incluindo no Brasil, estão localizadas nas proximidades desses ecossistemas, aumentando consideravelmente a influência do homem nestas áreas e colocando em risco a sustentabilidade desses ambientes (MIRANDA *et al.*, 2002).

O estuário do rio Macaé, localizado na cidade de Macaé (RJ, Brasil), é um exemplo de ecossistema estuarino que sofre pressão devido ao crescimento populacional e econômico incrementado pela indústria de exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos. As demandas desta atividade desenvolvem conjuntamente a urbanização, a agricultura e a pecuária, o que induz importantes modificações no uso do solo na bacia de drenagem do rio Macaé, aumentando as emissões de resíduos de efluentes domésticos, agrícolas e industriais, o consumo dos recursos, entre outras pressões, podendo introduzir riscos potenciais ao estuário do rio Macaé e à população que depende dos bens e serviços prestados por este ecossistema.

Considerando o cenário de crescimento socioeconômico, não somente ao longo do estuário, mas em toda a bacia de drenagem do rio Macaé, torna-se necessário avaliar a qualidade ambiental deste ecossistema. A utilização de ferramentas para análises desse tipo torna-se urgente para subsidiar a gestão e tomada de decisão dos governantes e da comunidade – que encontra-se pouco articulada no momento – além de servir como base para possíveis projetos de engenharia, em busca de uma melhoria das condições ambientais. Entretanto, as informações sobre esse ambiente são escassas na literatura, o que dificulta o processo de verificação dos possíveis impactos ocasionados pelo crescimento socioeconômico da região, que podem acarretar em riscos potenciais associados a este cenário.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a qualidade ambiental do estuário do rio Macaé, utilizando como ferramenta, testes ecotoxicológicos com organismos expostos aos sedimentos deste ecossistema. Os resultados foram relacionados com o contexto de desenvolvimento do município de Macaé diante das atividades de exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos, iniciadas no final da década de 1970.

Como objetivos específicos, procurou-se: i) determinar a toxicidade usando a letalidade de *Grandidierella bonnieroides* na incubação com sedimentos coletados no estuário visando determinar a toxicidade dos sedimentos, medida pela porcentagem de letalidade destes organismos e ii) avaliar possíveis indutores de toxicidade dos sedimentos através das análises físico-químicas em relação a granulometria, ao teor de carbono e nitrogênio, aos metais pesados e aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em diferentes porções do estuário do rio Macaé.

A dissertação está estruturada em quatro capítulos. O primeiro capítulo traz o referencial teórico abordando a importância ecológica e econômica dos estuários, os instrumentos legais para a proteção desses ambientes, os impactos ambientais que os estuários vêm sofrendo e a ecotoxicologia como ferramenta para avaliar esses impactos. Ainda neste capítulo é feita uma descrição da área de estudo com base principalmente na fotointerpretação de imagens aéreas e no crescimento populacional da cidade de Macaé.

O segundo capítulo traz a metodologia utilizada no trabalho, a qual constitui de: i) levantamento bibliográfico sobre a utilização da ecotoxicologia como ferramenta de análise ambiental; ii) coleta de amostras de sedimento; iii) ensaios ecotoxicológicos; iv) análises geoquímicas dos sedimentos do estuário do rio Macaé e v) análises estatísticas.

O terceiro capítulo apresenta os resultados dos testes ecotoxicológicos com o sedimento do estuário do rio Macaé utilizando o organismo *Grandidierella bonnieroides* na incubação e a comparação com os resultados da área controle. Na sequência é apresentado as características físico-químicas dos sedimentos em relação a granulometria, ao teor de carbono e nitrogênio, aos metais pesados e aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) encontrados no estuário do rio Macaé. Os resultados mostram que, em média, os organismos expostos ao sedimento do estuário do rio Macaé apresentaram uma maior letalidade (30%), ou menor sobrevivência, em relação ao sedimento controle (10%). Estes resultados associados à caracterização geoquímica dos sedimentos indicam a diminuição da qualidade ambiental do estuário do rio Macaé bem como fontes e processos de degradação ambiental, vale salientar que a interpretação dos resultados ecotoxicológicos associados à caracterização geoquímica dos sedimentos são de elevada complexidade. É necessário a verificação de outras ferramentas de análises para termos uma visão holística dos problemas que esse ecossistema vem enfrentando.

Finalizando o trabalho, o capítulo quatro traz as principais conclusões que apontam para uma diminuição da qualidade ambiental do estuário do rio Macaé e a falta de agilidade na implantação de intervenções na área de engenharia ambiental.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Os estuários como ecossistema costeiro e a sua importância ecológica e econômica

De acordo com a Resolução nº 05 de dezembro de 1990, da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (CIRM, 1997), a zona costeira é definida como:

A área de abrangência dos efeitos naturais resultantes das interações terra-mar-ar, leva em conta a paisagem físico-ambiental, em função dos acidentes topográficos situados ao longo do litoral, como ilhas, estuários e baías. Comporta em sua integridade os processos e interações características das unidades ecossistêmicas litorâneas e inclui as atividades sócio-econômicas que aí se estabelecem (CIRM, 1997).

Segundo Dyer (1997):

O estuário é um corpo de água costeiro semifechado, com uma livre ligação com o oceano aberto, estabelecendo-se rio acima até o limite da influência da maré, sendo que em seu interior a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental (DYER, 1997).

Portanto, trata-se de um ecossistema de transição entre o oceano e o continente, formado em regiões relativamente pequenas. Os processos físicos comuns aos estuários são seus movimentos e a mistura entre as massas de água de origens contrastantes: a água doce de origem fluvial e a água do mar do oceano adjacente. Como resultado desse processo, os estuários são corpos de água não homogêneos e os fenômenos no seu interior variam em amplos intervalos das escalas espacial e temporal, desde dimensões microscópicas até seus limites geométricos, e intervalos de tempo com frações de segundo, até o extremo das variações anuais e seculares. Suas localizações, formas e extensões dependem do nível do mar, da topografia do litoral e dos rios, e foram alteradas por processos erosivos e deposicionais de sedimentos no início naturais e, mais recentemente, como consequência da exploração das bacias de drenagens (MIRANDA, *et al.*, 2002).

Apesar de serem representados por uma área relativamente pequena quando comparados à imensidão do oceano, os ambientes costeiros, incluindo os estuários, estão entre as regiões mais importantes ecologicamente, sendo responsáveis por cerca de 90% da pesca global e contendo importante biodiversidade disponível no planeta (LAVRADO & VIANA,

2007; ODUM, 1971). Tudo isso é sustentado pela entrada de nutrientes de rios, pelas ressurgências e pela remineralização de nutrientes bêntico-pelágicos (KNOPPERS *et al.*, 2002) que disponibilizam recursos e proporcionam condições para uma produtividade primária bruta comparável à da agricultura subsidiada (ODUM, 1971). A produtividade primária é definida como a taxa de transformação de substâncias orgânicas em energia a partir de material inorgânico, sendo responsável por sustentar as principais cadeias tróficas costeiras e oceânicas (SOARES-GOMES E FIGUEIREDO, 2002).

De acordo com Costanza *et al.* (1997), os estuários apresentam serviços e funções ecológicas de grande importância para a sustentabilidade, não somente dos aspectos ecológicos da zona costeira, mas também da sociedade humana que se estabelece cada vez mais nestas áreas. Dentre esses serviços podemos destacar: i) suplemento de água; ii) controle da linha da costa e da erosão e retenção de sedimento; iii) ciclagem e aquisição de nutrientes, como fixação de nitrogênio, fósforo, potássio e outros; iv) refúgio e produção de alimentos, sendo berçário para diversas espécies e local de hábitat para migrações; e vi) recursos culturais, promovendo oportunidades para usos sem fins econômicos, por meio da beleza cênica.

Os valores desses serviços ecológicos podem ser estimados por diversos métodos e técnicas de valoração ambiental, que têm como desafio e objetivo mostrar a importância deste recurso. Os estudos de valoração econômica dos recursos naturais têm recebido crescente atenção na literatura sobre economia ambiental. Entre outros motivos, a valoração permite identificar e ponderar os diferentes incentivos econômicos que interferem na decisão dos agentes em relação ao uso dos recursos naturais (YOUNG & FAUSTO, 1997). No estudo de Costanza *et al.* (1997) baseado nos serviços ecológicos, entre os ecossistemas mais valorizados, estão as áreas litorâneas, com seus estuários, plantas marinhas e recifes de corais. Mesmo ocupando pouco mais de 6% do planeta, esses ambientes foram avaliados em mais de 12 trilhões de dólares por ano, mais de um terço do valor total (33 trilhões anuais) atribuído aos ecossistemas listados em seu trabalho.

É necessário ressaltar a importância do estuário e o manguezal para o homem, uma vez que estes fornecem uma grande variedade de organismos que são utilizados na pesca, como moluscos, crustáceos e peixes, servindo como uma fonte de proteína para as comunidades tradicionais que vivem em áreas vizinhas (HERCULANO & PACHECO, 2006). A captura destes animais para comercialização e consumo permitiu, ao longo dos anos, a sobrevivência de inúmeras comunidades humanas na zona costeira. Assim sendo, as regiões comerciais de pesca dependem da conservação e da proteção dos estuários (BRAGA *et al.*, 2005), pois

constituem o hábitat natural de mamíferos, aves e peixes, além de ser em ambiente de desova e de criação de muitas comunidades biológicas, desempenham um papel importante nas rotas migratórias de peixes de valor comercial (MIRANDA, *et al.*, 2002). Logo, é fundamental identificar os efeitos da influência do homem nos processos que ocorrem nesses ambientes e desenvolver atividades de mitigação dos impactos nesses importantes ecossistemas.

Os estuários são áreas protegidas pela legislação ambiental. No Brasil os primeiros textos referentes ao assunto surgiram em 1965 com o Código Florestal (BRASIL, 1965). A quantidade de iniciativas e de leis ambientais relacionadas à importância da manutenção ecológica das regiões estuarinas são vastas e diversificadas, conforme apresentado no Quadro 1. Apesar da existência de legislações ambientais direcionadas à proteção do estuário, e em especial ao manguezal, não vem sendo observada a aplicação das normas legais.

| Norma / Ano | Esfera | Artigos e definições |
|---|---------------|--|
| Convenção de Ramsar de 1993 | Internacional | Tem a função de proteger as áreas úmidas (brejos, lagoas, banhados, baías, estuários , manguezais e seus apicuns, bancos areno-lodosos etc.) O Brasil signatário possui 7 (sete) zonas úmidas consideradas sítios de importância internacional. |
| Lei 4.771 de 1965 | Federal | Artigo 2º: define Áreas de Preservação Permanentes (APPs). |
| Resolução CONAMA 303 de 2002 | Federal | Ratifica o manguezal como Área de Preservação Permanente |
| Resolução CONAMA 369 de 2006 | Federal | Artigo 1º: proíbe a intervenção ou a supressão de vegetação em APP de manguezais. |
| Constituição do Estado do Rio de Janeiro de 1989 | Estadual | Artigo 268: considera os manguezais como APPs. |
| Lei Orgânica do Município de Macaé de 1990 | Municipal | Artigo 157: define as APPs deste município, destacando o manguezal do rio Macaé e sua área estuarina. |
| Lei 027/2001 - Código Municipal de Meio Ambiente | Municipal | Artigo 2º: preconiza a proteção de áreas ameaçadas de degradação e a obrigação de recuperar áreas degradadas. artigo 77: proíbe o lançamento nas águas, de qualquer forma que cause comprovada poluição ou degradação ambiental. artigo 79: delega à Secretaria Municipal de Meio Ambiente o dever de determinar medidas de emergência a fim de evitar episódios críticos de poluição ou de degradação ambiental, ou de impedir sua continuidade, em casos de iminente risco para a saúde pública. |
| Lei 076 de 2006 - Plano Diretor | Municipal | Artigo 67: impede o uso indevido e a ocupação de áreas de preservação permanente |

QUADRO 1: Principais instrumentos legais para a proteção do estuário, em especial das áreas de mangue.

2.2 Impactos Ambientais nos Estuários

Cerca de dois terços da população humana ocupa as áreas costeiras, inclusive aquelas próximas aos estuários (CICIN-SAIN & KNECHT, 1998). As razões para o desenvolvimento das principais cidades nas regiões estuarinas foram: i) facilidades para instalações portuárias, comerciais e navais; ii) capacidade natural periódica de renovação das águas sob influência das marés, o que permite a diluição de dejetos; iii) produção de recursos biológicos; iv) constituem uma via de acesso importante para o interior do continente; v) local aprazível de se viver, entre vários outros fatores.

As condições ambientais presentes nas regiões estuarinas proporcionaram facilidades para o estabelecimento de atividades, podendo ser destacados: i) crescimento urbano; ii) indústria naval; iii) expansão de complexos industriais; iv) indústria pesqueira, entre outros. (MIRANDA *et al.*, 2002). Tendo em vista o aspecto da ocupação, essas áreas acabam se tornando receptoras de resíduos, responsáveis, em muitos casos, pela degradação do ambiente.

De acordo com Lacerda *et al.* (2002), os impactos ambientais no estuário estão intimamente relacionados com as atividades localizadas tanto na bacia de drenagem quanto no oceano adjacente. Portanto, além de compreender os fenômenos nas áreas próximas ao estuário, torna-se evidente a necessidade de entendimento do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica. Seu diagnóstico é fundamental em estudos ambientais, uma vez que a bacia hidrográfica contém o conceito de integração e é a unidade territorial para implementação da lei que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos (BRASIL, 1997). Sendo assim, esta lei dá um importante passo ao considerar a bacia hidrográfica como unidade de planejamento. Esse novo recorte territorial passa a ter uma relação direta com as questões econômicas, sociais e ambientais da população que a integra (BARROS, 2002). Ainda, para (CUNHA & GUERRA, 2003), a bacia hidrográfica permite uma visão completa do comportamento das condições naturais e das atividades humanas nela desenvolvidas.

Segundo O´ Sullivan (1981), a solução de muitos problemas de pressão ambiental está intimamente vinculada com as preocupações que objetivem a manutenção das bacias hidrográficas. Logo, os fenômenos atmosféricos e oceanográficos, as propriedades biogeoquímicas dos solos, dos rios, do estuário e do litoral atuam em conjunto com as atividades antrópicas relacionadas com o uso do solo e modulam a resposta ambiental da região costeira frente às mudanças de cunho regional e global (LACERDA *et al.* 2008). Neste cenário, os estuários e as regiões costeiras em geral, atuam como corpo receptor final de diversas substâncias, por sofrerem influência da bacia de drenagem e do oceano adjacente.

Com isso, compreender os diversos vetores, pressões e impactos que influenciam a transferência de materiais ao longo da interface entre o continente e o oceano é de extrema importância para determinar as fontes de contaminações ambientais, a saber:

- (i) Agricultura – esta atividade é responsável pela alteração do ciclo hidrológico e de nutrientes, aumento da erosão de solos e da emissão de poluentes. Os impactos relacionados na zona costeira são associados à eutrofização, poluição química, salinização, aumento na sedimentação de calha e contaminação dos recursos pesqueiros.
- (ii) Pecuária – esta atividade induz a pressões como o aumento da carga de nutrientes e poluentes, e aumento de escoamento superficial por impermeabilização de solos associada à compactação. Como impactos pode-se relatar a indução de eutrofização, a contaminação de recursos pesqueiros e da água.
- (iii) Urbanização/Indústrias – um dos maiores problemas acerca dos impactos nesse ambiente é o aumento da carga de poluentes, da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e das taxas de denudação de solos e dos desmatamentos. O processo de urbanização/industrialização ocasiona erosão dos solos, alteração no balanço de sedimentos, eutrofização, contaminação de recursos pesqueiros, depreciação de produtos da maricultura e, principalmente, exposição humana a poluentes.

Um ponto em comum sobre a influência das atividades humanas em regiões estuarinas refere-se a emissão de espécies químicas que podem gerar um cenário de poluição ambiental. As emissões de espécies químicas geradas por atividades humanas para os estuários podem exceder em até duas vezes as emissões por fontes naturais, indicando um excedente preocupante transferido para estas áreas. Assim, o lançamento de substâncias no meio aquático pode comprometer a qualidade ambiental dos estuários (CESAR *et al.*, 2007). Os efeitos da exposição direta aos contaminantes presentes no sedimento podem inferir em diversos danos como: (i) letalidade aguda; (ii) bioacumulação das substâncias; e (iii) efeitos crônicos letais e subletais. Frequentemente, a natureza das substâncias é desconhecida, assim como as consequências ecotoxicológicas da sua presença no ambiente (ABESSA *et al.*, 2006).

2.3 A Ecotoxicologia como ferramenta de análise ambiental de estuários

Diferentes métodos estão sendo utilizados para avaliar a qualidade ambiental dos estuários, porém análises químicas e testes de toxicidade utilizando organismos são os mais usados atualmente. A avaliação da qualidade ambiental pode exigir diferentes métodos para ser mais realista. Quando interligados muitas vezes geram informações realistas sobre os impactos nos ecossistemas, por exemplo, de atividades petrolíferas, emissários submarinos de esgotos e influencia de parques industriais (CESAR *et al.*, 2007; ABESSA *et al.*, 2005; CHAMPMAN, 2002). Trabalhos recentes apontam para a utilização de testes de toxicidade aliado às análises químicas visando avaliar a qualidade ambiental, por exemplo, utilizando os sedimentos como indicador ambiental (MELO & NIPER, 2007; ABESSA *et al.*, 2005). A ecotoxicologia integra os conceitos da Ecologia, no que diz respeito à diversidade e à representatividade dos organismos e ao seu significado ecológico nos ecossistemas, e da Toxicologia, em relação aos efeitos adversos dos poluentes sobre as comunidades biológicas (PLAA, 1982).

Por outro lado, a Toxicologia é a ciência que estuda os efeitos nocivos decorrentes das interações de substâncias químicas com os organismos (RAMADE, 1977). A Toxicologia Ambiental e a Ecotoxicologia são termos que os autores têm empregado para descrever o estudo científico dos efeitos adversos causados aos organismos vivos pelas substâncias químicas liberadas no ambiente. Atualmente utiliza-se a expressão Toxicologia Ambiental somente para os estudos dos efeitos diretos das substâncias químicas, poluentes ou xenobióticos¹ ambientais sobre os seres humanos e o termo Ecotoxicologia apenas para os estudos dos efeitos desses compostos sobre os ecossistemas e seus componentes não humanos (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Além de fornecer subsídios para a proteção das populações e dos organismos presentes nos ecossistemas, a ecotoxicologia também colabora indiretamente para a proteção da vida humana, principalmente porque o homem utiliza os recursos naturais. Conclui-se também que é necessário o aumento das pesquisas e da padronização dos métodos para essa nova ciência visando uniformizar as metodologias empregadas nos mais diversos ambientes (ZAGATO, 2008). No Brasil, em 1976, foram estabelecidos os primeiros testes, visando assegurar a qualidade das águas interiores. Na época em que eram estabelecidos os critérios e padrões, as atividades em Ecotoxicologia Aquática, principalmente, sua aplicação no controle da poluição

¹ compostos químicos estranhos a um organismo ou sistema biológico.

hídrica estava apenas se iniciando. Ao longo dos anos 70, alguns pesquisadores observaram que os limites estabelecidos para vários agentes tóxicos isoladamente não poderiam preservar, efetivamente, a qualidade da água necessária à manutenção da vida aquática, ocorrendo uma substituição dos fatores de aplicação para se obter critérios de qualidade mais seguros para o ambiente (RAND, 1995). Na década de 1980, foram desenvolvidos ensaios de toxicidade de curta duração feitos pela pioneira Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) com as fases mais sensíveis de alguns organismos. Nesse mesmo período, houve grande avanço no que se refere a programas de calibração de dados intra e interlaboratoriais em vários países membros da International Organization for Standardization (ISO) (ZAGATO, 2008). Atualmente a legislação brasileira orienta à realização de ensaios ecotoxicológicos em complementação à caracterização física e química, com a finalidade de avaliar os impactos potenciais à vida aquática no local proposto para a disposição do material dragado (BRASIL, 2004).

A resolução CONAMA 357/2005 define ensaios ecotoxicológicos como ensaios realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos aquáticos; e ensaios toxicológicos como aqueles realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos visando avaliar o potencial de risco à saúde humana (BRASIL, 2005).

De acordo com Truhaut (1977) os estudos ecotoxicológicos compreendem três etapas principais:

- (i) estudo das emissões e entradas de poluentes no ambiente abiótico, distribuição e destino nos diferentes compartimentos;*
- (ii) estudo da entrada e destino dos poluentes nas cadeias biológicas e suas formas de transferência como alimento via cadeia trófica; e*
- (iii) estudo qualitativo e quantitativo dos efeitos tóxicos dos poluentes ao ecossistema com consequência ao homem (TRUHAUT, 1977).*

Conforme indicado por Brendolan & Soares (2003), a escolha das espécies que serão utilizadas nos testes ecotoxicológicos deve basear-se em alguns critérios. Podem ser destacados entre eles: i) disponibilidade e abundância na natureza e ii) a capacidade de adaptação a condições de laboratório. Além desses critérios é necessário obter informações relativas à biologia das espécies, como a duração do ciclo de vida, hábitos alimentares, longevidade e mortalidade natural (BRENDOLAN & SOARES 2003).

2.4 Área de estudo: o estuário do rio Macaé e histórico de ocupação

O estuário do rio Macaé recebe a contribuição fluvial da bacia de drenagem do rio Macaé que nasce na Serra de Macaé de Cima, no município de Nova Friburgo, além de receber a drenagem fluvial de municípios como Carapebus, Conceição de Macabu, Rio das Ostras, Casimiro de Abreu e Trajano de Moraes (SEMADS, 2001). O rio Macaé é o principal rio dessa bacia hidrográfica e apresenta uma vazão média de 45,4 m³/s (AMARAL, 2003).

De acordo com Pinheiro (2008), a bacia hidrográfica do rio Macaé, situada na Região Hidrográfica VIII (RH VIII) do Estado do Rio de Janeiro, apresenta boa qualidade em algumas regiões do seu alto curso. Porém, nos períodos chuvosos, observam-se condições piores. Ainda, Pinheiro (2008) demonstra que a principal fonte de contaminação na bacia é a poluição por esgoto doméstico, apesar de existirem áreas de pecuária e agricultura, que são possíveis fontes de contaminação e redução no Índice de Qualidade de Água (IQA). A Figura 1 apresenta o Município de Macaé e a bacia de drenagem dos principais rios (Macaé e São Pedro), enfatizando a área de estudo.

LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

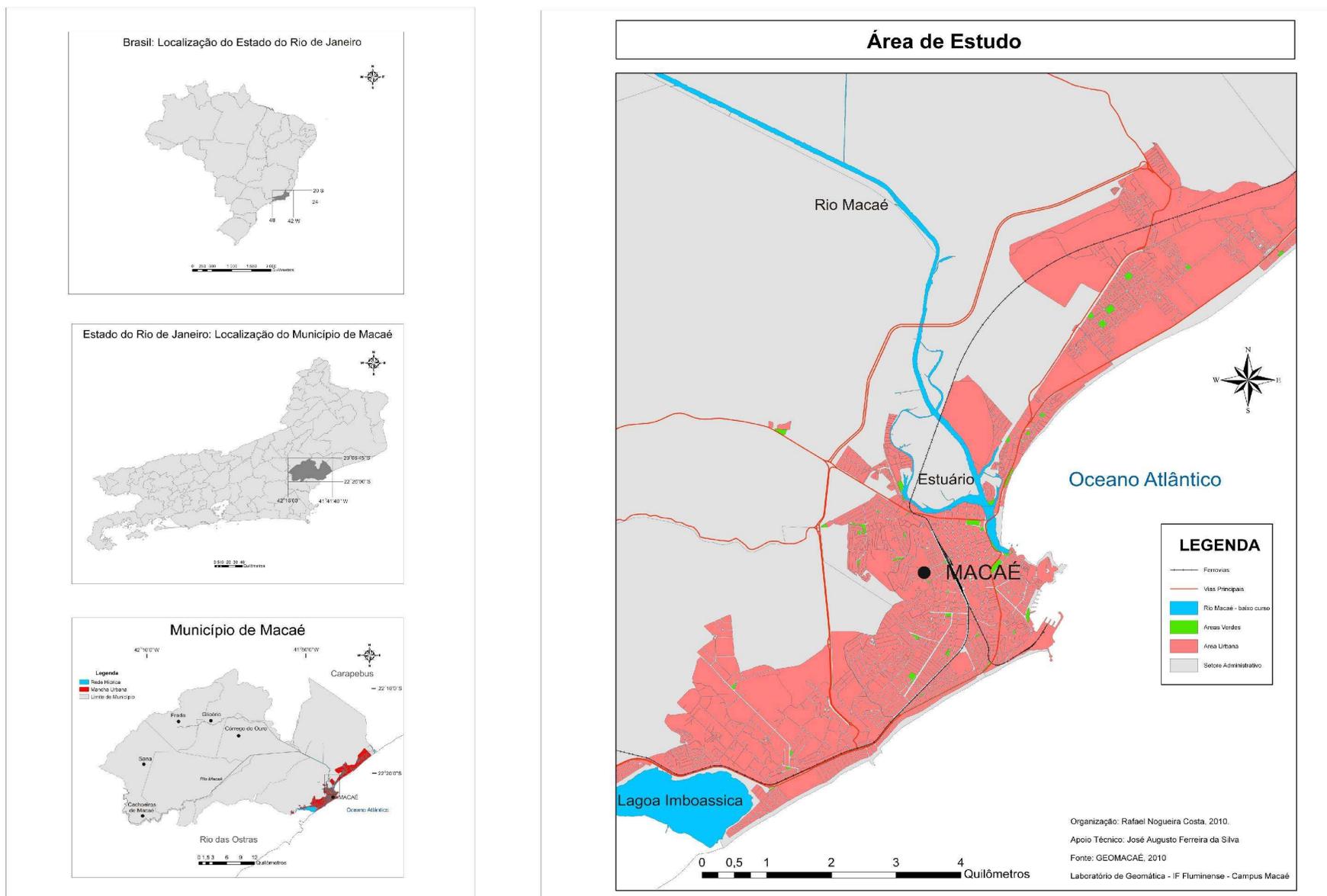


Figura 1. Mapa de localização do Município de Macaé (RJ) enfatizando a área de estudo.

Cerca de 85% da bacia de drenagem do rio Macaé se encontra no município de Macaé, localizado no Estado do Rio de Janeiro a uma latitude de 22°37'08" e longitude de -41°78'69", que faz divisa com as cidades de Quissamã, Carapebus e Conceição de Macabu, ao Norte; Rio das Ostras e Casimiro de Abreu, ao Sul; Trajano de Moraes e Nova Friburgo, a Oeste; e com o Oceano Atlântico, a Leste. Possui uma área total de 1.219,8 km², destacando-se a presença de diversos pontos turísticos, como praias e região serrana, e é banhado pela Bacia Hidrográfica do Rio Macaé (MACAÉ, 2009).

Uma das origens do nome Macaé pode ser a expressão indígena “Miquié”, que significa rio dos bagres (IBGE, 2009a). Durante um longo período Macaé funcionou como escoadouro da produção açucareira através do porto de Imbetiba, para ali transportada através do Canal Campos - Macaé, construído em 1874, e por diversos ramais ferroviários então existentes. Essa função extinguiu-se, porém, com a construção da Estrada de Ferro Leopoldina, cujos trilhos passaram a ter preferência para o transporte da mercadoria, o que acarretou o declínio do porto (IBGE, 2009a). A história econômica do Município mostra que esta região passou por algumas fases de grande importância para o crescimento econômico. A primeira fase foi o ciclo do açúcar; posteriormente ocorreu a fase econômica associada à construção do canal Campos-Macaé, em seguida entrou a fase do ciclo do café, que se concentrou principalmente na região serrana. Esgotados aqueles ciclos, a pesca artesanal profissional foi uma das atividades que mais se destacou, econômica e culturalmente (PAPESCA, 2006).

Assim, a cidade de Macaé apresenta uma forte ligação com o estuário: sua sede e seu crescimento foram traçados ao redor desse ambiente. Entretanto, os possíveis impactos gerados por estas atividades socioeconômicas nesse ambiente eram desconhecidos. No momento em que Macaé passou a ser a base operacional das atividades de exploração de petróleo e gás *offshore* da Bacia de Campos houve um crescimento da população e das atividades econômicas gerando uma pressão sobre os recursos naturais e surgindo alterações nas condições ambientais principalmente na região do baixo curso do rio Macaé (COSTA & FERREIRA, 2010).

Segundo a Secretaria da Fazenda de Macaé, a partir de 1984, quando a produção de petróleo e gás se intensificou, muitas empresas foram atraídas por oportunidades de crescimento. Por exemplo, em 2004, a cidade possuía instaladas 4.126 empresas, sendo 2.016 industriais e 2.110 prestadoras de serviço (SILVA & CARVALHO, 2004). Já no ano de 2007, com um orçamento anual de R\$ 865 milhões, o município apresentava 3.189 empresas prestadoras de serviço e 2.514 empresas de comércio (MACAÉ, 2009). Dados do IBGE

relatados por Cruz (2004) mostram que a população aumentou 104% no período compreendido entre 1980 e 2000 (Tabela 1), gerando maior pressão sobre os recursos ambientais. Comparando os percentuais de crescimento observados, Macaé cresceu de 1970 a 2007 a uma velocidade de aproximadamente 3,6 vezes, os demais não acompanharam o crescimento que no Brasil foi de aproximadamente 2,0; no Estado do Rio de Janeiro 1,7; e na Região Norte Fluminense 1,6 para o mesmo período.

Tabela 1. População total: Brasil, Estado do Rio de Janeiro, Norte Fluminense e Macaé.

| | 1970 | 1980 | 1991 | 1996 | 2000 | 2007 |
|---------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Brasil | 93.134.846 | 119.011.052 | 146.825.475 | 157.070.163 | 169.799.170 | 183.987.291 |
| Estado do Rio de Janeiro | 8.994.802 | 11.291.631 | 12.807.706 | 13.406.308 | 14.391.282 | 15.420.375 |
| Norte Fluminense | 471.038 | 514.644 | 611.576 | 653.915 | 698.783 | 763.237 |
| Macaé | 47.221 | 59.667 | 93.657 | 113.042 | 132.461 | 169.513 |

Fonte: Adaptado de Cruz (2004) e IBGE (2009b).

Atualmente o estuário do rio Macaé continua tendo uma grande importância para a cidade, que é beneficiada pelos serviços ecológicos e econômicos desse ecossistema. No que tange à economia, podemos citar a dependência para o funcionamento de diversas atividades, entre elas: i) instalação do porto de desembarque pesqueiro e de embarcações de suporte às atividades petrolíferas na Bacia de Campos; ii) produção de recursos biológicos e sustentação da economia pesqueira (segundo dados da Colônia de Pescadores de Macaé, existem em torno de 1.800 pescadores profissionais cadastrados no município); iii) mobilidade, sendo uma via de acesso importante para o interior do continente; iv) diluição de efluentes visto que grande parte do esgoto da cidade tem seu destino final no estuário do rio Macaé.

Apesar de apresentar uma grande importância tanto econômica, como ecológica e de ser protegido por ampla legislação ambiental, o estuário do rio Macaé vem sofrendo diversos impactos, muitos deles acontecendo de forma direta, como lançamento de esgoto doméstico, e outros em diferentes localidades como na bacia de drenagem. De acordo com Souza *et al.* (2009) pode-se ressaltar que a agricultura e a pecuária compreendem 21,57% e 40,98% do total da bacia do rio Macaé, respectivamente, podendo introduzir importantes modificações no estuário

O relatório anual do Projeto Ecolagoas (ECOLAGOAS, 2008) indicou o aporte de poluentes, principalmente de esgoto doméstico *in natura*. Os dados de colimetria fecal (NMP/100ml) encontrados no mês de junho foram 8.000 vezes acima do permitido pela Resolução CONAMA 357 de 2005. Pinheiro (2008) conclui que a foz do rio Macaé encontra-

se em estado considerado de médio a ruim quando comparado com o restante da Bacia Hidrográfica, sendo que o despejo de efluentes domésticos foi considerado como a principal fonte de degradação. Ainda segundo Pinheiro (2008), os principais parâmetros que se encontraram elevados foram:

- i) sólidos totais que ultrapassaram 10 vezes os valores obtidos nos pontos a montante;*
- ii) E. coli que ultrapassou os limites para classe, prestando-se a princípio apenas para usos previstos na classe 4;*
- iii) nitrogênio amoniacal (1,10 mg/L N) e*
- iv) oxigênio dissolvido, que teve o valor limite tolerado para classe 3 (5,0 mg/L) (PINHEIRO, 2008).*

Os valores encontrados reafirmam a contaminação por esgoto, principalmente no baixo curso do rio Macaé, local onde existe a presença de aglomerados urbanos. De acordo com Oliveira *et al.* (2008), a porção inferior do Rio Macaé encontra-se imprópria para usos de contato primário (BRASIL, 2005), e os índices colimétricos indicam um alto potencial de agentes patogênicos veiculados pela água, cuja principal causa é o aporte de esgoto por núcleos urbanos sem planejamento e saneamento básico.

Apesar dos trabalhos citados revelarem um aporte de contaminantes no estuário do rio Macaé, pouco se sabe sobre as respostas biológicas de organismos expostos ao sedimento, seja por testes em laboratório ou *in situ*. Não encontramos nada na literatura sobre os níveis de contaminantes como metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos desse ambiente, sendo esse trabalho um dos primeiros a realizar essa abordagem.

Como tempo e espaço são dimensões essenciais para a compreensão dos problemas ambientais, a contribuição das imagens aerofotográficas se tornou indispensável ao estudo do processo de ocupação e transformação do espaço, das mudanças e do modelo de desenvolvimento adotado. Para melhor caracterizar as mudanças ocorridas na porção inferior da Bacia de Drenagem do rio Macaé (Figura 2), região onde se localiza o estuário desse mesmo rio, foram analisados três fenômenos com base na utilização de imagens aéreas antigas e atuais, a saber: i) Temático, aquele que trata da variação das características; ii) Espacial, analisa as variações geográficas e iii) Temporal, trata da variação em intervalos de tempo (SILVA, 2007).

Segundo Franco (2009) a antiga Vila de São João de Macaé, criada em 1813, foi planejada e projetada pelo engenheiro Henrique Luiz Niemeyer Bellegarde a partir da segunda metade do século XIX , o projeto urbano de Bellegarde apresentava:

três grandes ruas paralelas que acompanhavam o sentido da foz do rio, junto ao mar, e que cortavam a área urbana de modo longitudinal. Estas três vias – a rua da Praia, junto à foz do rio; a rua principal chamada de Direita; e a rua Formosa, que se dirigia ao interior – eram cortadas por ruas transversais, formando as ligações do mar ou do rio com o interior. O projeto se completava ainda com a criação de duas praças colocadas nos extremos da área urbanizada: a praça da alegria, junto à foz do rio; e a praça da matriz.(...)

(FRANCO, 2009).

Observando-se a Figura 2 podemos notar na imagem de 1956 o projeto do engenheiro Henrique Bellegarde em relação ao arruamento do Município. O fenômeno de crescimento das cidades no estuário acompanhou o que aconteceu no mundo inteiro. Vale ressaltar que nessa época o Código Florestal (Lei 4.777 de 1965) ainda não existia e, logo, suas definições de área de preservação permanente (APP) e proteção das matas ciliares não eram aplicadas nesse caso. É possível observar o rio Macaé e seus meandros naturais.

Em 1966, a cidade ainda sobrevivia basicamente da pesca, do comércio local e da pecuária. Dez anos se passaram e quase não vemos muitas diferenças em relação à quantidade de moradias localizadas na foz do rio Macaé, que passaram a ter suas margens protegidas pela Lei Federal 4.771 de 1965 (BRASIL, 1965). Nota-se que o rio permanecia com seus meandros naturais. Já em 1976 torna-se visível o processo de retificação do rio, realizada pelo extinto Departamento Nacional de Obras e Saneamento (DNOS) com o argumento de diminuir a incidência de malária, tendo em vista que esse procedimento iria contribuir para a diminuição das áreas alagadas. Esse processo de retificação criou ilhas entre o novo curso e o antigo, sinuoso, além de dois braços na desembocadura, separados pela ilha Colônia Leocádia.

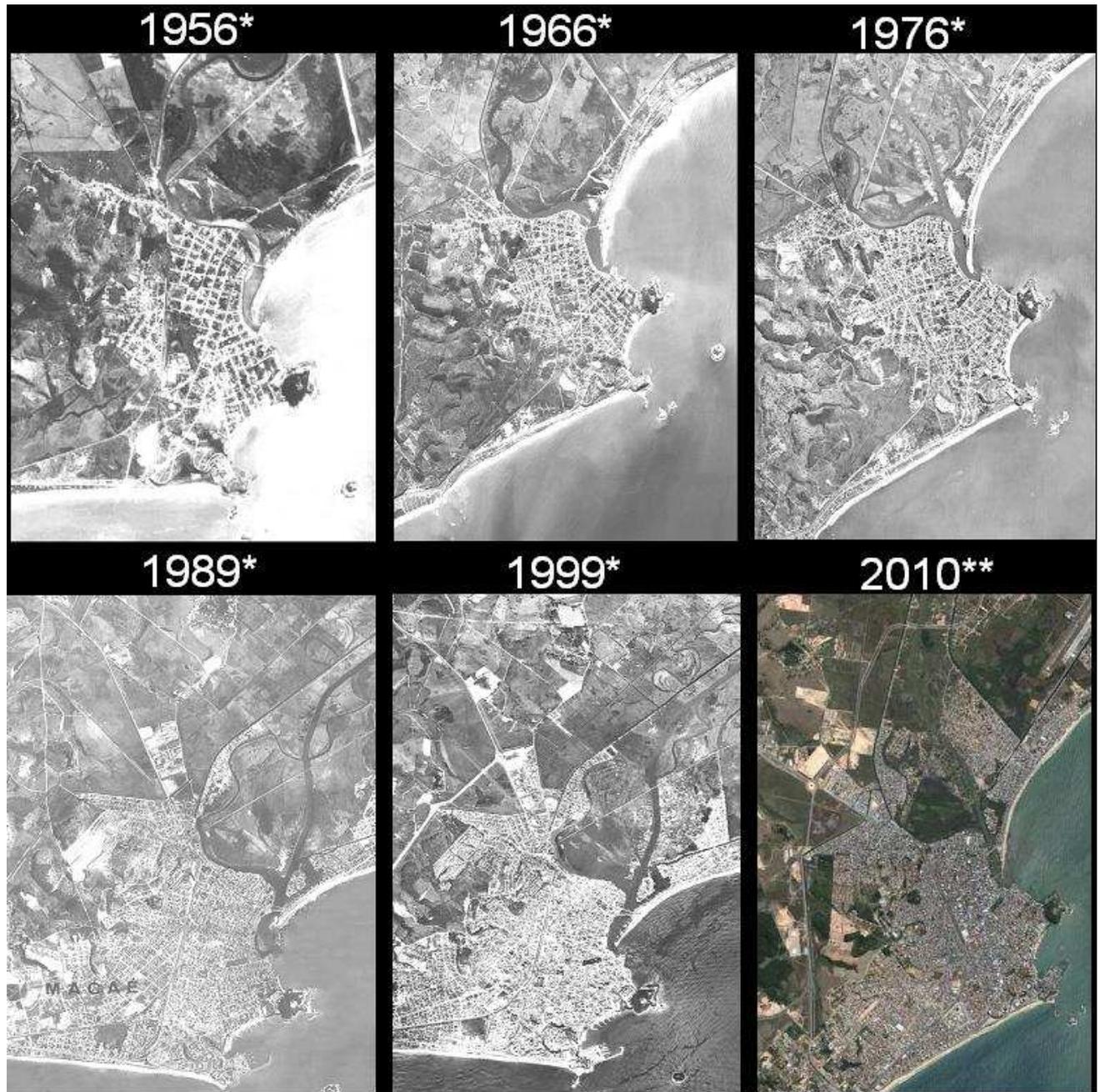


Figura 2: Série Histórica de Imagens Aéreas. Fonte: *Secretaria Municipal Especial de Planejamento e Gestão - GEOMACAÉ (2009). **Google Earth (2010).

Entretanto, na década de 80, o município passou a vivenciar uma nova fonte de renda. Todos os ciclos econômicos trouxeram mudanças estruturais para o município, mas sem dúvidas o “Ciclo do Petróleo” é aquele que mais alterou a dinâmica da cidade. A instalação da base da PETROBRAS na década de 70 desencadeou um acentuado crescimento econômico visto que a Bacia de Campos é atualmente responsável por 85% da produção de petróleo do Brasil (ANP, 2009). Assim o município passou a receber anualmente muitas pessoas de todo o Brasil em busca de emprego. Em alguns trechos, verifica-se um vertiginoso processo de

urbanização por pessoas de baixa renda, tornando-se consolidado em alguns pontos: (i) na margem direita do rio velho; (ii) no interior da ilha Colônia Leocádia; (iii) no trecho final do canal Campos-Macaé; (iv) e na margem esquerda do rio. Entretanto o processo de invasão do estuário não se limita a pessoas com baixo poder aquisitivo, o que pode ser visto na ilha da Caieira, onde está localizado um condomínio fechado com mansões. Nota-se que com a ocupação acelerada e sem controle o crescimento da cidade não seguiu o planejamento do engenheiro Henrique Luiz Niemeyer Bellegarde.

3 METODOLOGIA

3.1 Amostragem

Para a realização do presente estudo, coletas de amostras de sedimentos de fundo foram realizadas ao longo do estuário em diferentes ocasiões. A distribuição dos pontos de coleta visou amostrar as diferentes porções do estuário (MIRANDA *et al.*, 2002), incluindo o estuário superior ou zona de maré do rio (salinidade < 1‰), estuário médio ou zona de mistura (salinidade entre 1 - 35‰) e estuário inferior ou zona costeira (salinidade > 35‰).

A área de estudo assim como os pontos de coleta do estuário estão representados na Figura 3. As coletas foram realizadas durante quatro campanhas entre os períodos de agosto de 2009 e maio de 2010 sempre realizadas no pico de maré cheia (Tabela 2). Adicionalmente foram coletadas amostras de sedimentos no manguezal do estuário do rio Jabaquara localizado na região de Parati, sendo estas amostras representativas de área não contaminada servindo de referência para os testes ecotoxicológicos. As coletas desse sedimento foram manuais e posteriormente o material foi levado para o LABTOX.

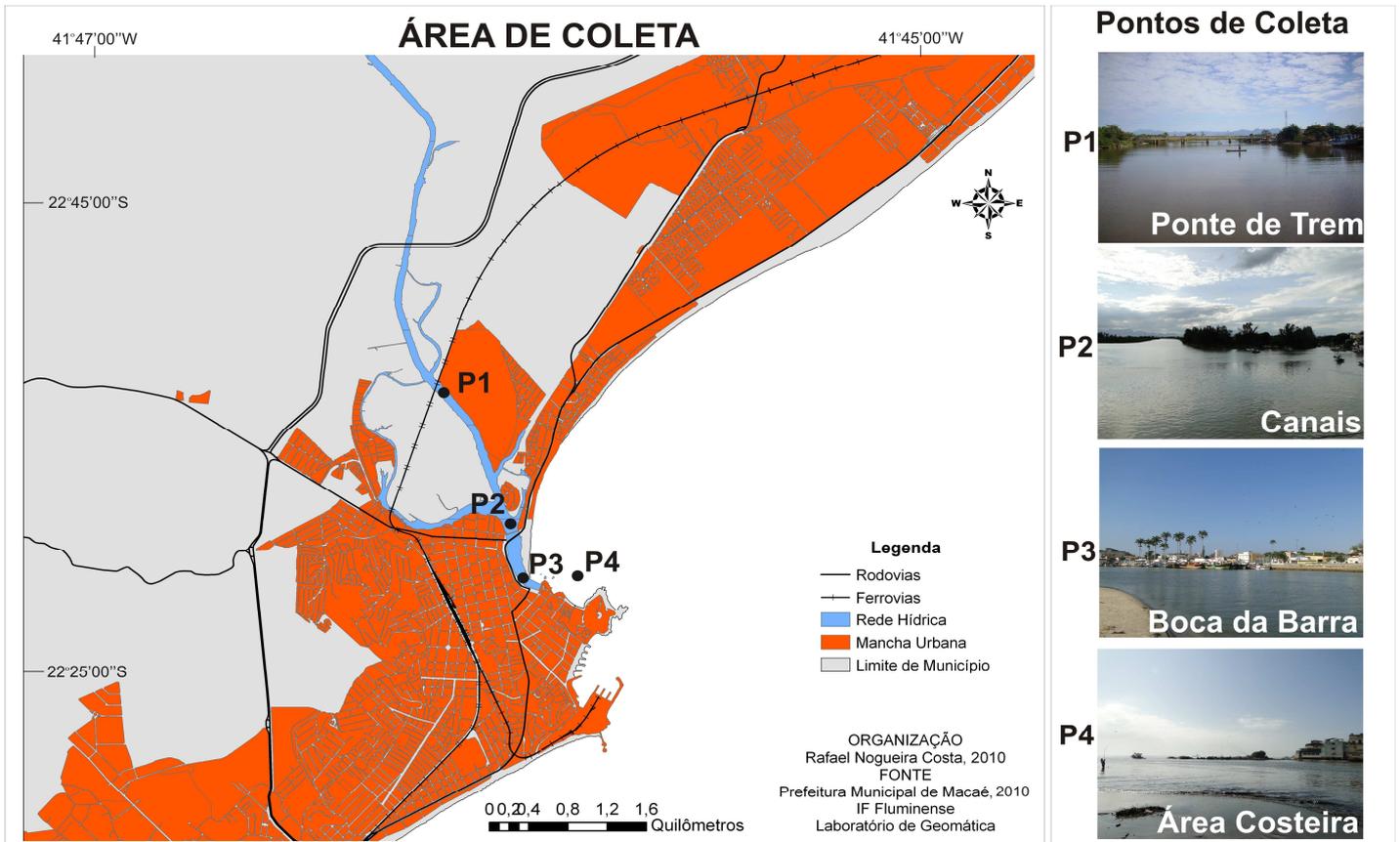


Figura 3: Área de estudo e os pontos de coleta no estuário do Rio Macaé. Elaboração própria.

Tabela 2: Data das coletas, variação lunar, variação da maré e precipitação.

| Coleta | Data | Lua/Maré | Período | Precipitação * |
|------------------|------------|--|-----------------|----------------|
| 1ª Coleta | 20/08/2009 | 09:49 / 0.0 | Período seco | 0/4,6 |
| | |  15:39 / 1.6 | | |
| 2ª Coleta | 03/12/2009 | 09:23 / 0.5 | Período chuvoso | 2,5/244 |
| | |  15:49 / 1.3 | | |
| 3ª Coleta | 25/02/2010 | 07:58 / 0.3 | Período chuvoso | 183/246 mm |
| | |  12:47 / 1.2 | | |
| 4ª Coleta | 29/04/2010 | 09:28 / 0.2 | Período chuvoso | 10/111 mm |
| | |  15:28 / 1.4 | | |

Nota: Legenda para as fases da lua:  Cheia,  Crescente,  Nova,  Minguante

* Precipitação no dia da coleta/acumulada do mês. Fonte: Laboratório de Meteorologia (LAMET) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

As amostragens no estuário do rio Macaé foram realizadas com auxílio de embarcação. Em cada ponto amostral foram coletadas, com uma draga Van Veen (Figura 4), amostras de sedimentos ao longo da seção transversal do estuário, sendo retiradas da camada superficial (~5 cm) e posteriormente homogêneas para compor a amostras relativas ao ponto de coleta. Os sedimentos foram acondicionados em embalagens apropriadas para cada

tipo de análise química (sacos plásticos para análises de metais, teor de carbonatos, teor de matéria orgânica e granulometria, e em frascos de polipropileno de 1,5 L para os testes de toxicidade) e mantidos resfriados em gelo até a chegada ao laboratório. No momento da coleta foi medida a salinidade no fundo da coluna d'água utilizando uma sonda multiparamétrica YSI 550.



Figura 4. Draga tipo Van Veen utilizada na coleta dos sedimentos do estuário do Rio Macaé.
Foto: Rafael Costa (2009).

3.2 Ensaio ecotoxicológicos

As amostras de sedimento para os ensaios ecotoxicológicos foram mantidas em temperatura aproximada de 4°C até a realização dos ensaios. Estes foram realizados no dia posterior às coletas no Laboratório de Análise Ambiental Ltda (LABTOX), localizado na BIO-RIO/UFRJ. A montagem dos testes consiste na homogeneização dos sedimentos e a distribuição em frascos de polipropileno de 500 mL, de modo a formar uma camada de sedimento de aproximadamente 2,0 cm (150g), aos quais foram adicionados 300 mL de água diluição. Em cada frasco foi introduzido o organismo indicador de toxicidade. A espécie utilizada nos testes ecotoxicológicos foi *Grandidierella bonnieroides* Stephensen, 1948 (Figura 8).

A espécie *G. bonnieroides* pertence à ordem Amphipoda. Os anfípodos são crustáceos pequenos, frequentemente encontrados em grande número e de alta diversidade em ambientes aquáticos. Com mais de 6.000 espécies, eles representam o maior táxon dentre os peracáridos (organismos com desenvolvimento direto e uma bolsa incubadora ventral, o marsúpio). Os anfípodos são um grupo comum nos mares, e importantes sob o ponto de vista ecológico em habitats pelágicos e bentônicos (RUPPERT *et al.*, 2005). O corpo tende a ser lateralmente comprimido, com tamanho médio de 5 mm, dando ao animal uma aparência semelhante àquela de um camarão (Figura 5).

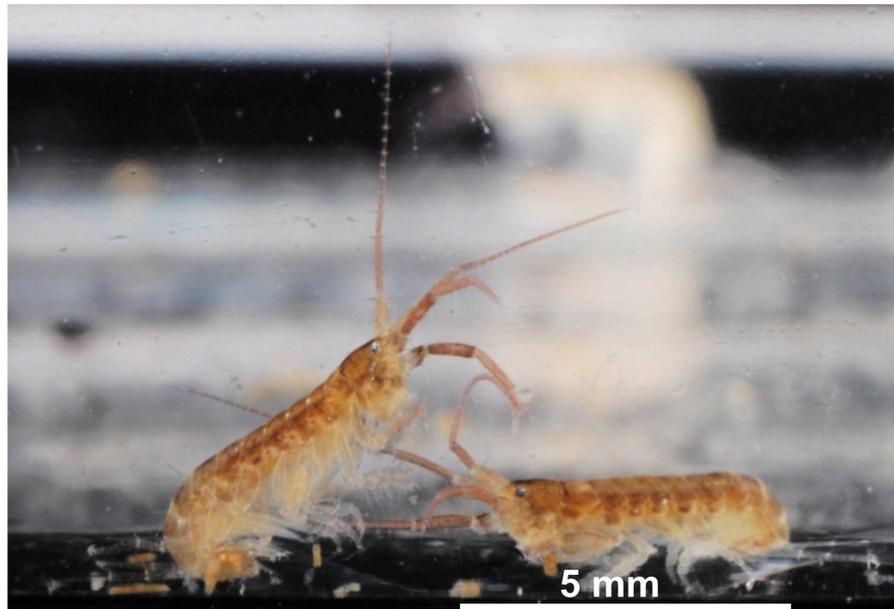


Figura 5: Exemplares machos de *Grandidierella bonnieroides*. Foto: Rodrigo Mexas - Extraído de Melo *et al.* (2008a).

Sua escolha se deu pela semelhança entre os padrões de salinidade encontrados nos pontos de coleta (maré alta) e a faixa de sobrevivência da espécie em laboratório. A determinação da toxicidade aguda em relação à *Grandidierella bonnieroides* seguiu os procedimentos descritos na NBR 15.638 (ABNT, 2008). Esse organismo é cultivado no LABTOX, com uma salinidade próxima a 30‰. Os anfípodos são dióicos, possuem gônadas tubulares pareadas e apresentam dimorfismo sexual, os machos, com frequência, são maiores que as fêmeas e a fertilização é externa (RUPPERT *et al.*, 2005). Já foram descritas as presenças desses organismos em diversos países como Austrália, Papua Nova Guiné e Estados Unidos da América (Figura 6). No Brasil essa espécie ocorre em diversas localidades da costa, especialmente no Rio de Janeiro e em São Paulo (MELO *et al.*, 2008b).

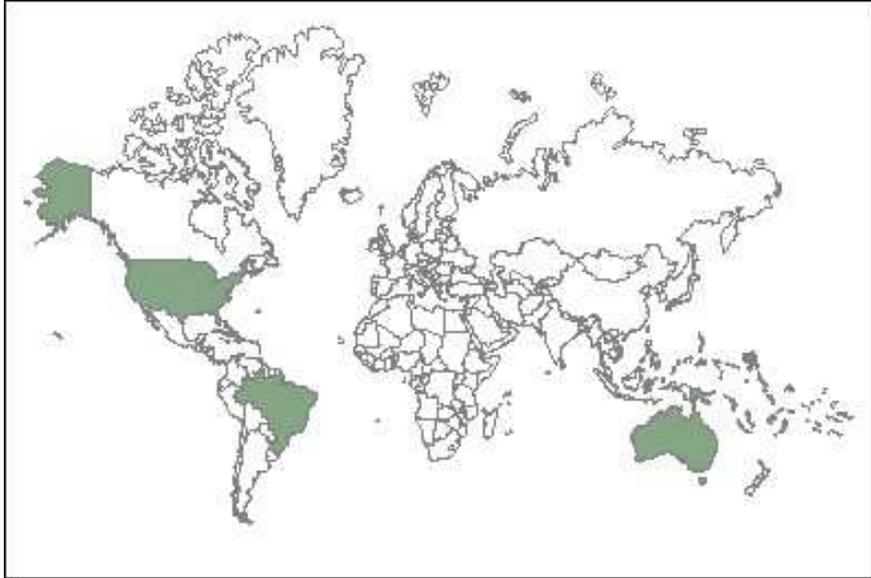


Figura 6. Distribuição da espécie *Grandidierella bonnieroides* no mundo. Fonte: BISBY *et al.* (2007).

O ensaio com *G. bonnieroides* consistiu na exposição dos organismos à amostra de sedimento, em um sistema semi-estático e com aeração constante, por dez dias (Figura 7). A resposta biológica do ensaio é a porcentagem de letalidade (toxicidade aguda). Durante o período do ensaio foram realizadas 3 (três) trocas da água de diluição, com renovação de 2/3 da mesma. Para cada ponto foram feitos 4 (quatro) réplicas, com 10 (dez) organismos por réplica; a água utilizada estava livre de contaminação e seguiram a salinidade que foi encontrada nos pontos de coleta.

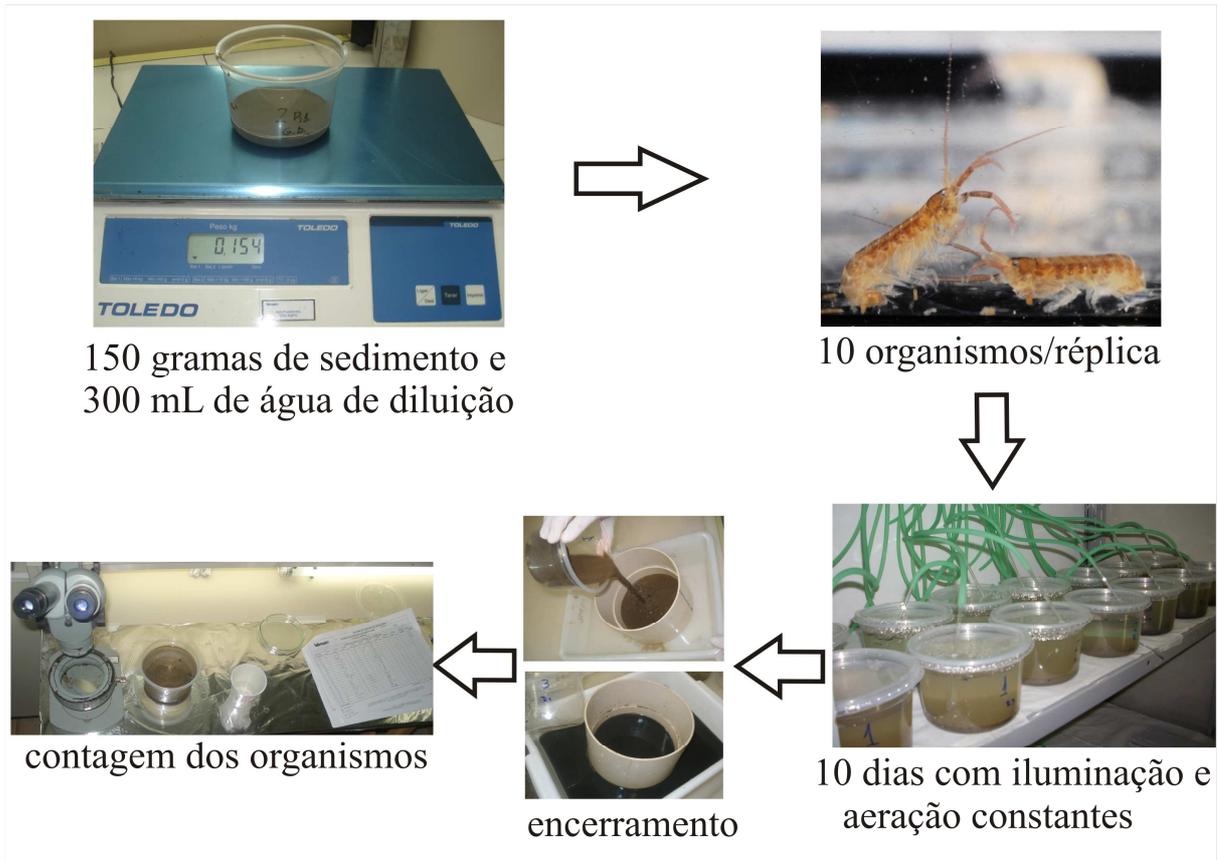


Figura 7. Realização do teste ecotoxicológico, com amostra de sedimento utilizando *Grandidierella bonnieroides*.

A Tabela 3 apresenta as condições do ensaio para a espécie *Grandidierella bonnieroides*. O teste foi realizado a uma temperatura aproximada de 25°C. O volume de água, livre de contaminação, utilizada por réplica foi de 300ml com aproximadamente 150 g de sedimento. Antes da realização dos testes, os organismos foram triados e as fêmeas grávidas (carregam embriões com coloração verde na região ventral) e os jovens são descartados do teste, assim como os organismos maiores do que o tamanho médio encontrado nos lotes. Somente os *anfípodos* machos adultos que apresentavam tamanho uniforme foram utilizados no ensaio NBR 15.638 (ABNT, 2008). Os organismos foram cultivados no LABTOX e não foram alimentados durante o teste. A duração do teste foi de 10 dias e como resultado foi observado a taxa de sobrevivência em relação à mortalidade dos organismos nos sedimentos do estuário do rio Macaé e na área controle.

Tabela 3. Resumo das condições de ensaio com *Grandidierella bonnieroides*.

| | |
|---------------------------------|---|
| Tipo de ensaio..... | agudo |
| Temperatura de incubação..... | 25±°1C |
| Luminosidade..... | fotoperíodo 12/12 |
| Frasco-teste..... | béquer de 500 mL |
| Volume da água de diluição..... | 300 mL |
| Quantidade de sedimento..... | 150 g |
| Origem dos organismos..... | cultivo Labtox |
| Idade dos organismos..... | adultos |
| Nº de org. por frasco..... | 10 |
| Nº de réplicas/tratamento..... | 04 |
| Nº de controle*/tratamento..... | 04 |
| Sistema-teste..... | semi-estático (renovação de 2/3 da água a cada três dias) |
| Aeração..... | constante |
| Alimentação..... | não se aplica |
| Duração dos ensaios..... | 10 dias |
| Resposta..... | letalidade |
| Expressão do resultado..... | Amostras diferentes do controle (p=0,05) |
| Método de cálculo..... | ANOVA – Toxstat (Gulley <i>et al.</i>, 1991) |

* Controle: exposição do organismo ao sedimento controle nas mesmas condições da amostra.

Para a interpretação dos resultados, os ensaios ecotoxicológicos foram acompanhados da determinação de nitrogênio amoniacal, na fração aquosa, correspondente à concentração de amônia não ionizada, bem como dos dados referentes ao pH, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido, foram medidos em todos os testes. Os parâmetros físico-químicos da água das réplicas no início e ao final de cada teste realizados no LABTOX estão listados na Tabela 4. Em geral os parâmetros estiveram dentro dos padrões estabelecidos para este teste (pH > 7,0; OD > 3,0 mg.L⁻¹; N amoniacal < 10,0 mg.L⁻¹; salinidade entre 30 e 36‰ com exceção da salinidade do ponto P1 que variou de 19 a 35‰ na 2ª Coleta.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos da água das réplicas no início e final de cada teste.

| Testes | Amostra | Início do teste | | | | Término do teste | | | |
|----------------------|---------|-----------------|------|--------------------------|------------------------------|------------------|------|--------------------------|---|
| | | S ‰ | pH | OD (mg.L ⁻¹) | Amônia (mg.L ⁻¹) | S ‰ | pH | OD (mg.L ⁻¹) | Amônia não ionizada (mg.L ⁻¹) |
| 1º teste 21/08/09 | P1 | 33 | 7,91 | 8,03 | 0,02 | 35 | 7,90 | 7,98 | 0 |
| | P2 | 34 | 7,77 | 7,86 | 0,55 | 33 | 8,29 | 8,36 | 0,18 |
| | P3 | 32 | 8,03 | 8,04 | 0 | 34 | 7,89 | 8,13 | 0 |
| | P4 | 33 | 8,07 | 8,86 | 0,85 | 36 | 8,19 | 8,36 | 0 |
| | C | 33 | 7,97 | 7,80 | 0,74 | 35 | 8,01 | 7,34 | 0,12 |
| 2º teste 04/12/09 | P1 | 19 | 7,85 | 6,42 | 0,62 | 31 | 8,14 | 8,18 | 0,40 |
| | P2 | 35 | 7,91 | 5,80 | 0,39 | 35 | 8,05 | 8,62 | 0,03 |
| | P3 | 35 | 7,87 | 6,10 | 0,82 | 34 | 8,20 | 8,19 | 0,29 |
| | P4 | 35 | 8,00 | 5,95 | 0,28 | 34 | 7,99 | 8,22 | 0 |
| | C | 35 | 7,92 | 6,01 | 1,79 | 36 | 8,26 | 7,99 | 0 |
| 3º teste 26/02/10 | P1 | 30 | 8,20 | 5,97 | 0,21 | 34 | 8,21 | 7,31 | 0,22 |
| | P2 | 30 | 8,02 | 5,54 | 0,56 | 33 | 8,11 | 7,07 | 0,48 |
| | P3 | 31 | 8,23 | 5,67 | 1,71 | 34 | 8,35 | 7,19 | 0,41 |
| | P4 | 31 | 8,33 | 5,80 | 1,12 | 34 | 8,14 | 7,28 | 0 |
| | C | 30 | 8,33 | 5,81 | 0,63 | 31 | 8,20 | 8,19 | 0,16 |
| 4º teste 30/04/10 | P1 | 33 | 8,06 | 6,64 | 0,32 | 32 | 8,14 | 8,71 | 0 |
| | P2 | 35 | 8,05 | 6,57 | 0,49 | 34 | 8,19 | 8,69 | 0,25 |
| | P3 | 35 | 8,07 | 6,59 | 0,51 | 35 | 8,38 | 8,64 | 0,27 |
| | P4 | 35 | 8,04 | 6,50 | 1,19 | 34 | 8,26 | 8,72 | 0,21 |
| | C | 35 | 8,18 | 6,70 | 0,97 | 35 | 8,39 | 8,62 | 0,13 |

Os testes de rotina para avaliar a sensibilidade dos organismos ao zinco, realizados pelo LABTOX no período de execução deste trabalho, mostraram que a sensibilidade dos anfípodos esteve dentro dos padrões ($0,65 \pm 0,90$ mg.L⁻¹) de acordo com a carta controle (Figura 8).

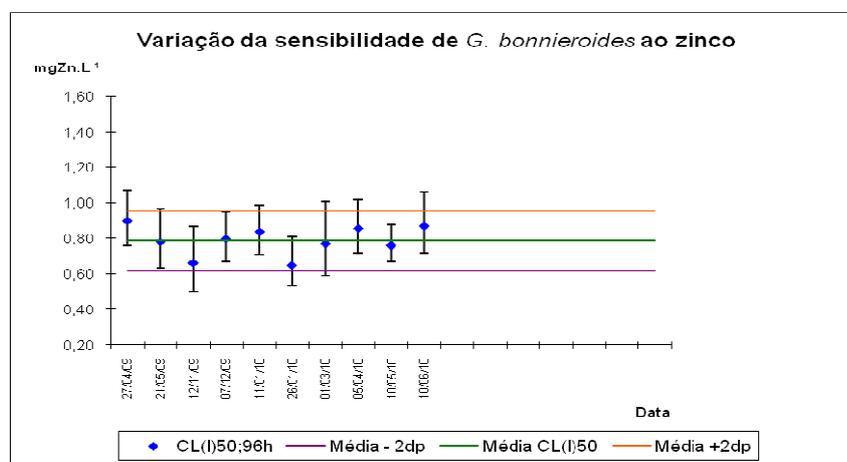


Figura 8: Variação da sensibilidade dos organismos ao zinco entre abril de 2009 a junho de 2010 realizado pelo LABTOX.

Estes procedimentos analíticos são importantes para verificar se o teste está dentro dos padrões descritos segundo NBR 15.638 (ABNT, 2008) e confirmar que a letalidade dos organismos não está relacionada a qualquer modificação das condições de ensaio com *Grandidierella bonnieroides* realizadas em laboratório.

3.3 Análise geoquímica dos sedimentos do estuário do rio Macaé

Para avaliar os parâmetros geológicos e químicos dos sedimentos que podem determinar a letalidade dos organismos durante os ensaios foram analisadas variáveis como granulometria, conteúdo de matéria orgânica, teor de carbono e nitrogênio, concentração de metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

3.3.1 Análise granulométrica

Com a finalidade de obter a distribuição granulométrica dos sedimentos em relação as frações areia e silte/argila, amostras secas foram pesadas (5 g) e peneiradas a úmido e posteriormente secas e pesadas novamente visando obter o percentual da fração < 63 μm (MOLISANI *et al.*, 1999).

3.3.2 Determinação da composição elementar de carbono e nitrogênio nos sedimentos do estuário do rio Macaé

As análises de carbono e nitrogênio elementares foram determinadas através do analisador CHNS (Perkin Elmer, model 2400 Series II). Aproximadamente 4 mg de amostras de sedimentos secas e maceradas foram misturadas com uma substância oxidante, pentóxido de vanádio (V_2O_5) em pequenas cápsulas que entram em combustão em um reator a 1.000°C, temporariamente enriquecido com oxigênio. Os produtos da combustão CO_2 e NO_2 são carregados através de um fluxo constante de Hélio através de uma coluna com um catalisador oxidante de trióxido de tungstênio (WO_3) e um redutor a base de cobre, ambos mantidos a 1.000°C. A esta temperatura, o óxido de nitrogênio é reduzido a N_2 . O N_2 e CO_2 são transportados por um fluxo de gás Hélio e separado em uma coluna Poropak Q/S. As respostas cromatográficas são calibradas através de padrões pré-analisados e as quantidades de carbono e nitrogênio são reportadas em percentual de massa. As análises foram efetuadas em duplicata com variação de 6% entre as réplicas. A exatidão do método analítico foi

representada através da análise do padrão de referência Apple Leaves Standard Reference Material (SRM 1515), sendo os valores certificados e medidos variando em torno de 5%. As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

3.3.3 Determinação das concentrações de metais pesados

As concentrações das frações móveis (biodisponíveis) de metais pesados Ba (bário), Cd (cádmio), Cr (cromo), Mn (manganês), Ni (níquel), Pb (chumbo), Ti (titânio), V (vanádio) e Zn (zinco) foram obtidas na fração total dos sedimentos, utilizando uma extração parcial modificada (USEPA, 2002). Amostras de sedimentos secas (2 g) foram colocadas em bombas de teflon com ácido nítrico por 2 horas em estufa a 100°C. As análises foram realizadas em duplicata. Após a digestão, o extrato foi evaporado em placa quente, filtrado e o volume aferido com HNO₃ 0,5 M (20 ml). Os extratos foram analisados por espectrometria de emissão atômica (ICP/AES, Varian). Simultaneamente foram utilizados brancos analíticos para detectar contaminação durante o procedimento e sedimento padrão (National Institute of Standards and Technology – NIST 8704 Buffalo River Sediment) visando obter a exatidão do método analítico.

3.3.4 Determinação das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimentos

A determinação das concentrações de HPAs no sedimento do estuário do rio Macaé seguiram os procedimentos descritos no método 3550 B da EPA 8270 (USEPA, 1996), com adaptações. As amostras de sedimentos (30 g) foram secas com cal e posteriormente adicionado 20 mL da mistura n-hexano + tolueno 1:1, nesta fase foi colocado um padrão Surrogate para determinar a taxa de recuperação do processo. As amostras foram levadas ao banho ultrassônico por 45 minutos a 40°C. Após o resfriamento foi retirado uma alíquota de 5 mL da fase orgânica para tubo de ensaio graduado e concentrado através de um sistema de concentração com fluxo de nitrogênio (Turbo vap) até 0,5 mL. Para eliminar interferentes foi feito um *clean up* usando coluna de sílica gel (500 mg/3mL). O extrato foi transferido e adicionado padrão interno. As amostras foram levadas a um Cromatógrafo em fase gasosa equipado com espectrômetro de massa modelos CP-3800 e Saturno 2200 respectivamente, fabricados pela Varian, possuindo certificado de calibração. Uma alíquota do extrato foi

injetada diretamente numa coluna CP-SIL8CB-MS do Cromatógrafo com programação de temperatura. A quantificação foi feita com a técnica de padronização interna, com utilização de padrões deuterados (Naftaleno-d8, Acenafteno-d10 e Fenantreno-d10) e padrão de referência certificado, rastreado ao NIST.

3.4 Análises Estatísticas

Ao final da exposição de dez dias foram calculados, para cada tratamento, a porcentagem média e o desvio padrão da sobrevivência dos anfípodos. O valor médio das replicatas para cada tratamento foi então comparado estatisticamente com o valor correspondente do sedimento-controle sob condições idênticas (ABNT, 2008).

Para as análises estatísticas dos ensaios de toxicidade aguda com as amostras de sedimentos do rio Macaé utilizou-se o programa Toxtat 3.3 e foi feita comparações múltiplas. Posteriormente, verificou-se a normalidade dos dados transformados através do teste de Shapiro-Wilks e a análise da variância (ANOVA). Essas análises foram empregadas para observar se houve diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre as taxas de letalidade nas amostras de sedimentos do estuário do rio Macaé e na área controle e entre as diferentes porções do estuário Gulley *et al.* (1991).

Foram realizados testes de correlação visando determinar a relação entre as variáveis obtidas e os resultados dos ensaios ecotoxicológicos indicando possíveis processos de indução de toxicidades dos sedimentos. Os dados foram testados visando analisar a distribuição normal ou Gaussiana, que foi observada para todos os dados, sendo posteriormente utilizada o teste de correlação de Pearson.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características ecotoxicológicas

4.1.1 Teste de toxicidade de sedimento com *Grandidierella bonnieroides*

Para a realização dos testes ecotoxicológicos, foi efetuado a caracterização dos pontos de coleta com o objetivo de eliminar a interferência da salinidade nos testes. As Figuras 9 e 10 representam a entrada da cunha salina em diferentes períodos (maré seca e maré cheia), essa salinidade foi medida com a utilização da sonda multiparamétrica YSI 550 na superfície e fundo no mesmo dia.

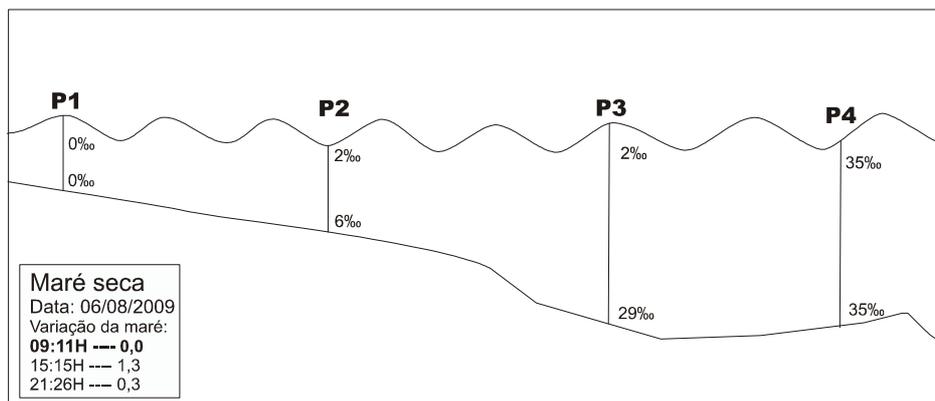


Figura 9. Salinidade entre os pontos (superfície e fundo) do estuário do rio Macaé na maré seca. Elaboração própria.

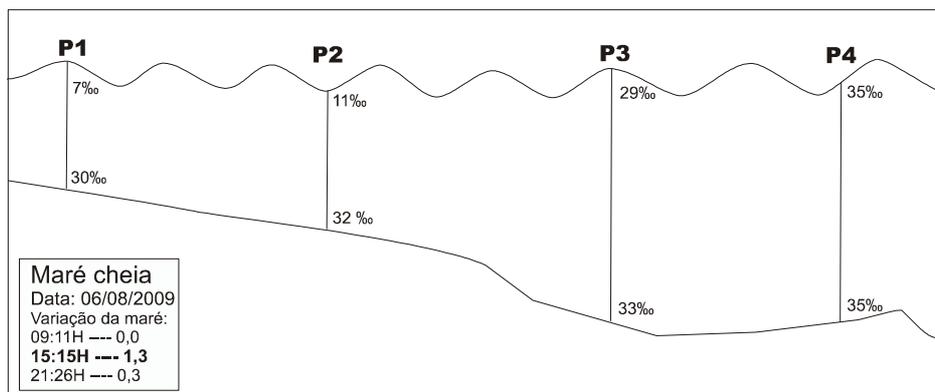


Figura 10. Salinidade entre os pontos (superfície e fundo) do estuário do rio Macaé na maré cheia. Elaboração própria.

Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos em cada ponto de coleta no estuário do rio Macaé e dos sedimentos da área controle indicando os valores das réplicas, média de cada coleta, bem como a média geral considerando as quatro coletas realizadas estão listadas no Anexo 1. Os organismos expostos às amostras de sedimento coletados no estuário de Jabaquara em Parati-RJ, apresentaram mortalidade similar nas quatro coletas não ultrapassando 20%, com uma média geral de 10%. É importante relatar que o referido sedimento é utilizado para o cultivo dos organismos em laboratório, e que essa mortalidade no ponto controle é considerada aceitável (ABNT NBR 15.638, 2008).

Os resultados estatísticos mostram que em média os organismos expostos ao sedimento do estuário do rio Macaé apresentaram menor sobrevivência (70%) em relação ao sedimento controle (Jabaquara, RJ) que foi de 90% ($p < 0,001$). Em média, as porções do estuário caracterizadas pelas estações P1, P2 e P4 tiveram um índice de sobrevivência estatisticamente inferior ($p < 0,05$) às observadas na área controle, enquanto que na estação P3 este índice não pode ser estatisticamente diferenciado da área controle (Tabela 5).

A letalidade/sobrevivência de determinada espécie avaliada por meio de ensaios ecotoxicológicos é um indicador de qualidade ambiental (ZAGATO, 2008) que pode ser empregado para comparar áreas de características ecossistêmicas similares, embora torne-se necessário considerar os aspectos de cada metodologia como, por exemplo, o organismo empregado. De uma maneira geral, a letalidade de 30% dos organismos no estuário do rio Macaé é inferior à letalidade observada em ensaios com sedimentos de locais impactados, como áreas de influência de portos, complexos industriais e emissários submarinos. Nestes trabalhos pode-se observar uma letalidade que varia de 58% a 98% em área sob influência de emissário submarino (ABESSA et al., 2005), 43% a 100% nos sistemas estuarinos de Santos e de São Vicente no Brasil e *Ría of Huelva*, na Espanha que são influenciados por atividades portuárias e industriais (CESAR et al., 2007). É necessário relatar que esses trabalhos foram realizados com outras espécies, como: *Tiburonella viscana* e *Leptocheirus plumulosus*. Poucos trabalhos foram realizados com a espécie *Grandidierella bonieroides*, o que demonstra o pioneirismo deste estudo e a necessidade da continuidade de testes ecotoxicológicos com essa espécie para futuras comparações.

Esses resultados mostram que existe uma condição de qualidade ambiental relacionada a atividades tipicamente modificadoras de ecossistemas aquáticos. Deste modo, podemos sugerir que a letalidade de 30% dos organismos incubados em sedimentos do estuário do rio Macaé pode estar sendo induzida pelo aumento das emissões químicas para a rede de drenagem e para o estuário, decorrente do cenário de crescimento populacional e econômico.

Tabela 5: Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle (C).

| Pontos | Média | Teste-t (Sig) |
|--------|-------|---------------|
| C | 8,5 | |
| P1 | 7,0 | 2,481* |
| P2 | 6,0 | 4,068 * |
| P3 | 7,2 | 2,084 |
| P4 | 6,5 | 2,977 * |

Valor da Tabela Dunnett = 2,21 (P<0,05; df=60,4)

* Significativamente diferente do controle.

A variação espacial da sobrevivência dos organismos nos pontos de coleta no estuário do rio Macaé durante o período amostral indicou que, em média, os valores entre os pontos de coleta (Figura 14, Tabela 5) não podem ser estatisticamente diferenciados ($p > 0,05$) mostrando uma condição similar do estuário em relação aos resultados obtidos pelo ensaio ecotoxicológico.

A variação temporal da sobrevivência foi avaliada através da comparação entre os quatro eventos de amostragem. Esta análise indicou que na primeira coleta realizada no período de estiagem, com salinidade medida no fundo da coluna d'água variando entre 32 e 33‰ entre as estações de coleta, somente a porção do estuário representada pelo ponto P2 apresentou menor sobrevivência ou maior letalidade em relação ao ambiente controle, considerado como não contaminado ($P < 0,05$). Todos os outros pontos de coleta não puderam ser estisticamente diferenciados tendo índices de sobrevivência/letalidade similares ao ponto controle (Figura 11 e Tabela 6).

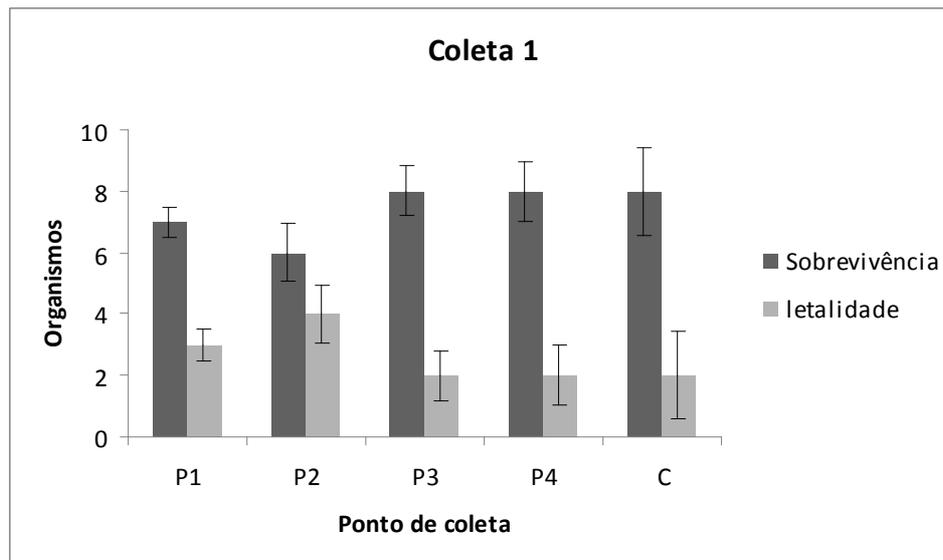


Figura 11: Sobrevivência e letalidade dos organismos expostos aos sedimentos nos pontos de coleta do estuário do rio Macaé e sedimento controle (Jabaquara).

Tabela 6: Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle na primeira coleta.

| Pontos | Média | Teste-t (Sig) |
|--------|-------|---------------|
| C | 8,0 | |
| P1 | 6,7 | 1,814 |
| P2 | 6,0 | 2,539* |
| P3 | 8,0 | 0,0 |
| P4 | 7,7 | 0,363 |

Valor da Tabela Dunnett = 2,36 (P<0,05; df=15,4)

* Significativamente diferente do controle.

Na segunda coleta, realizada no período chuvoso com salinidade variando entre 24 e 32‰ medida no momento da coleta, as análises estatísticas indicaram que somente o ponto P2 apresentou sobrevivência/mortalidade diferente da área controle ($p < 0,05$) com somente 38% de organismos sobreviventes, sendo que as demais não foram consideradas significamente diferente do controle ($p > 0,05$) (Figura 12 e Tabela 7).

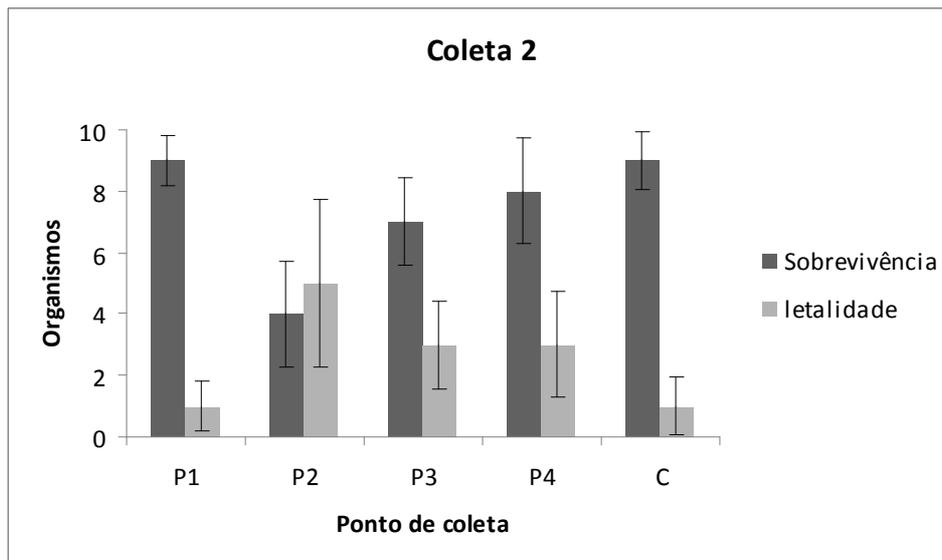


Figura 12: Sobrevivência e letalidade dos organismos expostos aos sedimentos nos pontos de coleta do estuário do rio Macaé e sedimento controle (Jabaquara).

Tabela 7: Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle na segunda coleta.

| Pontos | Média | Teste-t (Sig) |
|--------|-------|---------------|
| C | 8,7 | |
| P1 | 9,0 | - 0,256 |
| P2 | 3,7 | 5,130* |
| P3 | 7,0 | 1,795 |
| P4 | 7,5 | 1,282 |

Valor da Tabela Dunnett = 2,36 (P<0,05; df=15,4)

* Significativamente diferente do controle.

Na terceira coleta realizada, no período chuvoso com salinidade variando entre 30 e 32‰, as análises estatísticas indicaram que somente o ponto P4 apresentou sobrevivência/mortalidade diferente da área controle ($p < 0,05$) com somente 38% de organismos sobreviventes, sendo que as demais não foram consideradas significamente diferente do controle ($p > 0,05$) (Figura 13 e Tabela 8).

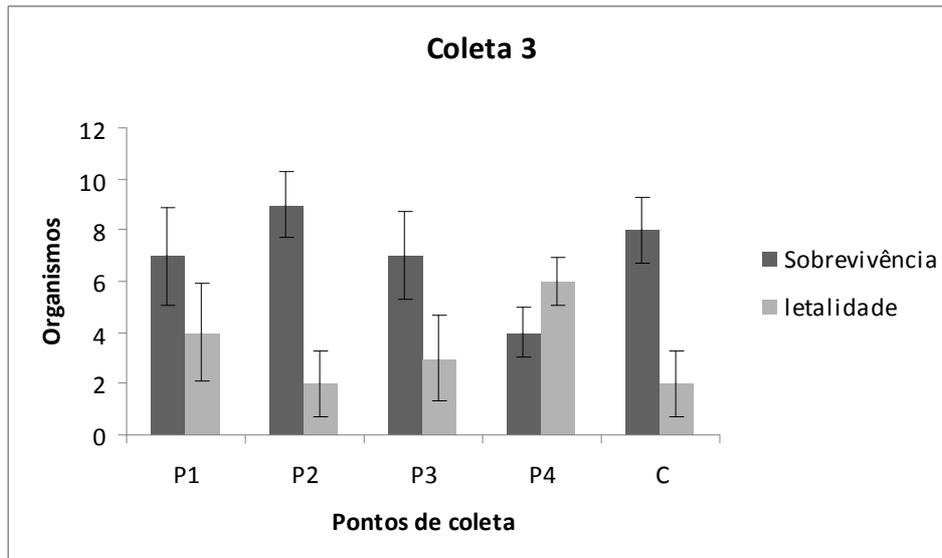


Figura 13: Sobrevivência e letalidade dos organismos expostos aos sedimentos nos pontos de coleta do estuário do rio Macaé e sedimento controle (Jabaquara).

Tabela 8: Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle na terceira coleta.

| Pontos | Média | Teste-t (Sig) |
|--------|-------|---------------|
| C | 8,2 | |
| P1 | 6,5 | 1,688 |
| P2 | 8,5 | - 0,241 |
| P3 | 7,2 | 0,964 |
| P4 | 3,7 | 4,340* |

Valor da Tabela Dunnett = 2,36 (P<0,05; df=15,4)

* Significativamente diferente do controle.

Na quarta coleta, realizada no período de transição entre a estação chuvosa e seca, com salinidade variando entre 30 e 32 ‰, as análises estatísticas indicaram que os pontos de coleta P1 e P2 tiveram sobrevivência inferior em relação a área controle ($p < 0,05$) sendo os outros pontos considerados similares ($p > 0,05$). (Figura 14, Tabela 9).

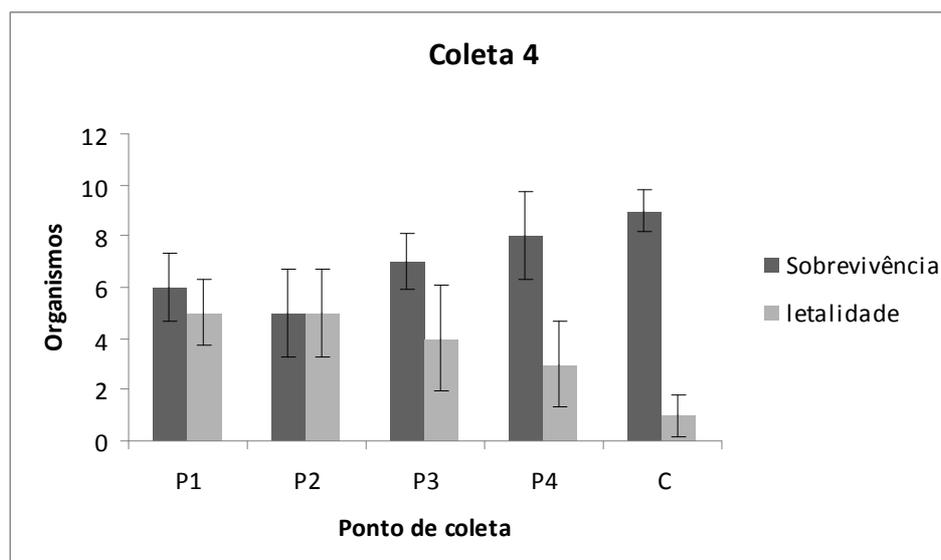


Figura 14: Sobrevivência e letalidade dos organismos expostos aos sedimentos nos pontos de coleta do estuário do rio Macaé e sedimento controle (Jabaquara).

Tabela 9: Comparação das taxas de sobrevivência de organismos entre os pontos P1, P2, P3 e P4 do estuário do rio Macaé e da área controle na quarta coleta.

| Pontos | Média | Teste-t (Sig) |
|--------|-------|---------------|
| C | 9,0 | |
| P1 | 5,5 | 3,120* |
| P2 | 5,2 | 3,343* |
| P3 | 6,5 | 2,229 |
| P4 | 7,5 | 1,337 |

Valor da Tabela Dunnett = 2,36 (P<0,05; df=15,4)

* Significativamente diferente do controle.

Para classificação das coletas de acordo com a pluviosidade na região em estudo foram empregados os dados de média de precipitação em Macaé, nos últimos 30 anos (Figura 15). As precipitações encontradas nas datas das coletas acompanharam as médias encontradas nesses anos. Os dados confirmam o fato de o inverno ser a estação mais seca, enquanto o verão a estação mais chuvosa.

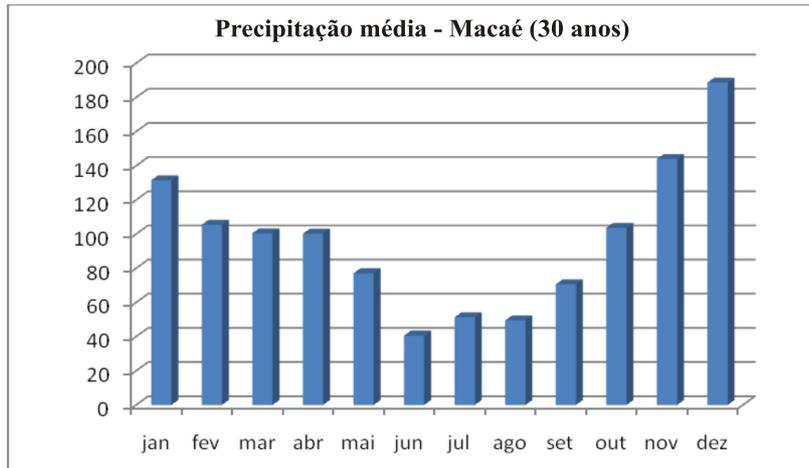


Figura 15: Gráfico da precipitação média nos últimos 30 anos em Macaé. Fonte: PIRES, 2007.

Os resultados ecotoxicológicos apontam possíveis alterações acontecendo no estuário do rio Macaé, principalmente no ponto P2. Esse local é representado pela confluência dos canais, Campos x Macaé e Malvinas. As áreas de lançamento de esgoto são visíveis e os dados comprovam modificações em relação a qualidade ambiental nessa localidade.

4.2 Características físico-químicas dos sedimentos

A sobrevivência dos organismos expostos aos sedimentos do estuário do rio Macaé pode estar relacionada aos processos geoquímicos dos sedimentos que incorporam todas as características da bacia de drenagem do rio Macaé e seu estuário, bem como as emissões de fontes naturais e antrópicas. Deste modo, à análise destes parâmetros pode explicar possíveis fatores que induzem à mortalidade de 30% dos organismos expostos aos sedimentos.

É importante frisar o problema enfrentado nesse estudo ao empregar um ponto controle distante do local analisado. As condições sedimentológicas, como granulometria e teor de matéria orgânica, influenciam diretamente na mobilidade dos compostos tóxicos. Sendo assim, torna-se necessário pesquisar pontos controles mais próximos do ecossistema estudado. Algumas pesquisas de campo indicaram o estuário do rio São João com sua foz localizada em Barra de São João (distrito do município de Casimiro de Abreu, RJ) como possível local que poderá ser utilizado em trabalhos futuros com essa finalidade, por apresentar características naturais e proximidade com o estuário do rio Macaé.

4.2.1 Granulometria e composição de carbono e nitrogênio elementar dos sedimentos do estuário do rio Macaé.

A granulometria e a composição de matéria orgânica, representada pelos teores de carbono e nitrogênio, determinam importantes características dos sedimentos. As frações mais finas dos sedimentos (silte e argila) são importantes suportes geoquímicos para contaminantes. O carbono e nitrogênio que compõem a matéria orgânica e estão presentes no sedimento são importante componentes para a regulação da sorção (adsorção e absorção) e da biodisponibilidade de vários contaminantes (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984; CHAMPMAN *et al.*, 2002; POWER & CHAPMAN, 1992).

A Tabela 10 mostra a distribuição granulométrica (porcentagem da fração $< 0,63 \mu\text{m}$) e a composição elementar de carbono e nitrogênio nos diferentes pontos amostrados no estuário do rio Macaé e na área controle. A distribuição granulométrica indicou que o percentual de silte/argila (fração $< 0,63 \mu\text{m}$) variou entre 0,4% e 72% durante o período de amostragem. Em relação à variação espacial, o ponto de coleta P4 apresentou, de um modo geral, o maior percentual de fração de sedimentos finos entre os pontos de coleta. A variação temporal dos dados indicou que a terceira coleta apresentou menores valores de sedimentos finos, indicando uma condição de transporte mais efetiva, que transfere estes sedimentos para a zona costeira reduzindo sua permanência nos estuários. A variabilidade do percentual de finos, indicada pelo coeficiente de variação, durante as quatro amostragens foi de 88%, 95%, 79%, 78% para os pontos P1, P2, P3, P4, respectivamente.

A distribuição do teor elementar de carbono orgânico nos sedimentos estuarinos no período de coleta variou de 0,09% a 2,06% enquanto para nitrogênio os teores variram entre 0,03% e 0,21%. Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas para a variação espacial e temporal de carbono e nitrogênio ($P < 0,05$). A variabilidade do percentual de carbono e nitrogênio, indicada pelo coeficiente de variação, durante as quatro amostragens foi de 62%, 70%, 80%, 85% para carbono e de 56%, 41%, 46%, 62% para nitrogênio para os pontos P1, P2, P3, P4, respectivamente. Em relação aos sedimentos da área controle, a área de estudo apresentou menores valores de carbono e nitrogênio e uma granulometria composta de menor número de partículas de silte/argila.

O carbono e o nitrogênio encontrado nos sedimentos do estuário do rio Macaé, possuem fontes naturais e antrópicas, oriundas não somente da área estuarina, mas também da região ao longo da bacia que drena uma área de 1.765 km^2 , incluindo seis municípios da região Serrana e do Norte Fluminense; sendo que 82% da área da bacia hidrográfica está no

município de Macaé. As fontes naturais de carbono e nitrogênio incluem a erosão de rochas e solos, decomposição da biomassa vegetal e animal, e a deposição atmosférica. Porém, a emissão por atividades humanas como o lançamento de esgoto, as mudanças do uso do solo, e as atividades como agricultura e pecuária também contribuem na composição química do estuário do rio Macaé (WADA *et al.*, 1987).

Tabela 10: Distribuição espacial e temporal da granulometria (fração do sedimento < 0,63 μm) e da composição elementar de carbono (C) e nitrogênio (N) nos sedimentos em diferentes porções do estuário do rio Macaé e na comparação com a área controle.

| Coleta | | % < 0,63 μm | % C | % N |
|----------------------|--------------|------------------------|-------------|--------------|
| 1^a | P1 | 3,3 | 0,19 | 0,08 |
| | P2 | 30 | 1,5 | 0,17 |
| | P3 | 3,6 | 0,16 | 0,05 |
| | P4 | 72 | 0,99 | 0,13 |
| | Média | 27 | 0,71 | 0,11 |
| 2^a | P1 | 1,2 | 0,14 | 0,03 |
| | P2 | 13 | 0,79 | 0,13 |
| | P3 | 2,2 | 0,15 | 0,04 |
| | P4 | 44 | 0,59 | 0,07 |
| | Média | 15 | 0,41 | 0,10 |
| 3^a | P1 | 0,38 | 0,41 | 0,12 |
| | P2 | 3,1 | 2,06 | 0,21 |
| | P3 | 1,7 | 0,83 | 0,11 |
| | P4 | 0,13 | 0,090 | 0,03 |
| | Média | 1,3 | 0,85 | 0,12 |
| 4^a | P1 | 5,3 | 0,12 | 0,05 |
| | P2 | 5,5 | 0,24 | 0,07 |
| | P3 | 8,6 | 0,89 | 0,09 |
| | P4 | 36 | 0,23 | 0,05 |
| | Média | 14 | 0,37 | 0,070 |
| Estuário rio Macaé | - | 14 | 0,59 | 0,090 |
| Controle | - | 93 | 3,1 | 0,38 |

4.2.2 Metais pesados no sedimento do estuário do rio Macaé

Os resultados entre as replicatas variaram em média 5% com maiores valores observados para Cd que apresentou coeficiente de variação máxima de 86%. Segundo as análises do sedimento padrão, o método de extração parcial conseguiu as seguintes eficiências de recuperação: (i) para Ba 17%; (ii) para Cd 97%, (iii) para Cr 59%; (iv) para Mn 90%; (v) para Ni 61%; (vi) para Pb 71%; (vii) para V 24% e (viii) para Zn 99%. Os limites de detecção do método foram: (i) Ba 0,1 µg/g; (ii) Cd 0,1 µg/g; (iii) Cr 0,2 µg/g; (iv) Mn 0,1 µg/g; (v) Ni 0,1 µg/g; (vi) Pb 0,4 µg/g; (vii) Ti 0,1 µg/g; (viii) V 0,2 µg/g e (ix) Zn 0,1 µg/g; determinados a partir do cálculo de três vezes o valor do desvio padrão do branco analítico de um número amostral de 20 brancos dividido pelo coeficiente angular (SKOOG *et al.*, 1994).

De acordo com Salomons e Förstner (1984) os metais pesados são transportados para os ecossistemas associados ao material particulado em suspensão, dissolvidos na coluna d'água ou por deposição atmosférica. Alguns trabalhos têm evidenciado elevada acumulação de metais nos sedimentos das regiões costeiras (ARAGON, 1987; TAM e WONG, 2000; LACERDA, 1998; PREDÁ e COX, 2002; SILVA *et al.*, 1990).

Devido à sua capacidade de retenção e de acumulação de substâncias químicas a partir da coluna d'água, os sedimentos estuarinos vêm sendo largamente utilizados para indicar o nível de poluição ambiental, já que estes integram todos os processos que ocorrem no ecossistema aquático e terrestre adjacente (MALINS, 1980). Assim, as concentrações destes elementos nos sedimentos tornam-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas estuarinas, o que possibilita o seu uso como um bom indicador de contaminação ambiental, tanto atual como pretérita (VALETTE-SILVER, 1993; JESUS *et al.*, 2004). Muitas substâncias lançadas nas águas acabam se concentrando nos sedimentos. Esse compartimento representa um importante componente dos ecossistemas aquáticos, oferecendo substrato para uma grande variedade de organismos de importância trófica e econômica (ONOSAKA *et al.*, 2002).

Coimbra (2003) relata que os metais pesados podem ser encontrados nos sedimentos de ecossistemas costeiros e são classificados de acordo com sua origem como (i) litogênicos (relativos à natureza das rochas); e (ii) antropogênicos (introduzidos por atividades humanas). Estes podem ser lançados no ambiente como derivados de processos industriais, agregados aos esgotos urbanos, ou associados a atividades portuárias e de navegação, expondo populações humanas a riscos de saúde, principalmente pela ingestão de organismos

contaminados (FERNANDES *et al.*, 1994). A remediação dos metais pesados se torna difícil devido a sua alta persistência e sua baixa degradabilidade no ambiente (YUAN *et al.*, 2004). Muitos metais possuem funções fisiológicas importantes para os organismos, tais como zinco, cobre, manganês, cobalto e o selênio, no entanto, quando em concentrações elevadas, estes elementos podem causar efeitos tóxicos.

A Tabela 11 mostra a distribuição espacial e temporal das concentrações de metais pesados e outros elementos químicos nos sedimentos do estuário do rio Macaé e da área considerada como controle. Comparando as concentrações médias entre o estuário do rio Macaé e o controle (Jabaquara) utilizado nos testes ecotoxicológicos é observado maiores concentrações de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb, S, V e Zn no controle em relação à Macaé. Somente para Ba e Ti as concentrações foram maiores no estuário de Macaé em relação ao controle. Apesar das concentrações de metais serem mais altas no controle, elas não causaram letalidade nos organismos, isso sugere que os metais não foram responsáveis pelas mortalidades encontradas nos testes.

A variação temporal indicou que as concentrações médias dos elementos analisados em cada evento de coleta não podem ser estatisticamente diferenciadas ($p < 0,05$). A variação espacial das concentrações considerando a comparação dos pontos de coletas nas diferentes campanhas indicou um aumento estatisticamente observado das concentrações de Cr, Cu, Mn, Ni, P, Ti, V, Zn do ponto P4 em relação ao ponto P1 ($p < 0,05$) e para Cu e P do ponto P2 em relação ao ponto P1 para os outros metais os pontos de coleta possuem concentrações que não podem ser diferenciadas estatisticamente ($p > 0,05$).

As concentrações reportadas pelo presente estudo foram obtidas a partir de uma extração ácida parcial (USEPA, 2002) que pode ter mobilizado uma fração biodisponível incluindo a fração dos metais fracamente ligada e associada a matéria orgânica nos sedimentos (MOLISANI *et al.*, 2005). As possíveis frações geoquímicas obtidas por esta extração sugerem que as fontes de emissão de metais para o estuário como oriundas de atividades humanas estejam atuando, embora as fontes naturais de metais possa ter importante atuação nas concentrações obtidas pela extração.

Tabela 11: Distribuição temporal e espacial das concentrações de metais pesados ($\mu\text{g/g}$) e outros elementos químicos nos sedimentos em diferentes porções do estuário do rio Macaé e na comparação com a área controle.

| Coleta | Ba | Cd | Cr | Cu | Mn | Ni | P | Pb | S | Ti | V | Zn | |
|-------------------------------|--------------|----------------|---------------|-----------|-------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-----------|
| 1^a | P1 | 14 | <LD | 3,4 | 1,6 | 47 | 1,5 | 86 | 1,9 | 207 | 185 | 7,2 | 16 |
| | P2 | 58 | <LD | 22 | 12 | 154 | 6,6 | 483 | 9,2 | 2487 | 809 | 44 | 77 |
| | P3 | 48 | <LD | 10 | 4,0 | 90 | 3,3 | 121 | 3,2 | 264 | 594 | 18 | 37 |
| | P4 | 79 | <LD | 26 | 14 | 158 | 7,3 | 365 | 11 | 1396 | 1179 | 51 | 80 |
| | Média | 50 | <LD | 15 | 8 | 112 | 5 | 264 | 6 | 1088 | 691 | 30 | 52 |
| 2^a | P1 | 52 | <LD | 11 | 3,1 | 107 | 4,1 | 127 | 3,1 | 245 | 684 | 21 | 42 |
| | P2 | 54 | <LD | 17 | 8,8 | 118 | 5,5 | 310 | 7,2 | 1394 | 772 | 34 | 61 |
| | P3 | 75 | <LD | 17 | 5,3 | 122 | 8,4 | 143 | 3,9 | 182 | 1090 | 29 | 57 |
| | P4 | 10 | <LD | 32 | 17 | 191 | 3,6 | 354 | 11 | 857 | 1488 | 59 | 98 |
| | Média | 48 | <LD | 19 | 9 | 134 | 5 | 233 | 6 | 669 | 1008 | 36 | 64 |
| 3^a | P1 | 46 | <LD | 13 | 4,4 | 108 | 3,7 | 182 | 4,5 | 471 | 625 | 23 | 43 |
| | P2 | 97 | <LD | 38 | 19 | 161 | 3,2 | 553 | 14 | 4310 | 1330 | 64 | 114 |
| | P3 | 98 | <LD | 28 | 15 | 174 | 4,1 | 405 | 10 | 1999 | 1372 | 50 | 96 |
| | P4 | 46 | <LD | 12 | 3,4 | 111 | 6,7 | 89 | 2,7 | 138 | 718 | 20 | 39 |
| | Média | 72 | <LD | 23 | 10 | 138 | 4 | 307 | 8 | 1729 | 1011 | 39 | 73 |
| 4^a | P1 | 55 | <LD | 11 | 2,9 | 107 | 3,9 | 126 | 3,1 | 116 | 715 | 21 | 43 |
| | P2 | 37 | <LD | 11 | 5,6 | 74 | 3,4 | 159 | 3,7 | 359 | 559 | 19 | 35 |
| | P3 | 48 | <LD | 15 | 6,5 | 99 | 4,3 | 204 | 5,2 | 471 | 750 | 26 | 49 |
| | P4 | 89 | <LD | 24 | 10 | 164 | 6,8 | 270 | 6,6 | 291 | 1253 | 40 | 68 |
| | Média | 57 | <LD | 15 | 6 | 111 | 5 | 190 | 5 | 309 | 819 | 27 | 49 |
| Estuário rio Macaé | 57 | <0,1 | 18 | 8 | 124 | 5 | 249 | 6 | 949 | 883 | 33 | 60 | |
| Controle | 45 | 0,2 | 36 | 14 | 1157 | 9 | 957 | 14 | 5911 | 293 | 51 | 83 | |

< LD: Valores abaixo do limite de detecção do método analítico

É importante salientar para a diferença em relação a granulometria e o potencial de retenção das espécies químicas na área controle (Jabaquara) e no estuário do rio Macaé. A área controle apresenta maior teor de finos, conseqüentemente, maior capacidade de retenção de metais pesados, matéria orgânica e HPAs. Não foi encontrado nas proximidades do

estuário do rio Macaé uma área controle arenosa e parecida com o estuário em estudo, por isso foi comparado com o sedimento de Jabaquara, apesar das diferenças.

4.2.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento do estuário do rio Macaé

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) tem sua origem atribuída normalmente a fontes antrópicas, porém esses compostos podem ser sintetizados por algumas bactérias, plantas ou fungos, podendo ser liberados também pelas fendas naturais nos fundos oceânicos (ZHU *et al.*, 2004). Entretanto, existem várias fontes de contaminação por hidrocarbonetos para o ambiente marinho como: esgotos e drenagem urbana, exploração e produção de petróleo, operações com navios, acidentes com petroleiros e trocas atmosféricas. Deste modo, algumas atividades que ocorrem no estuário do rio Macaé, podem ser possíveis fontes de HPAs, como: i) o lançamento de esgoto; ii) operações com navios rebocadores, utilizados na indústria petrolífera que ancoram próximos ao estuário e, iii) as pequenas embarcações de pesca.

Os HPAs podem ser prejudiciais à saúde, não só dos organismos que habitam estas áreas como à dos seus consumidores (TANIGUCHI, 2001). Devido à persistência e ao potencial mutagênico/carcinogênico de vários HPAs e dos seus derivados, frequentemente têm sido realizados estudos sobre suas fontes, ocorrência, transporte e comportamento nos diferentes compartimentos ambientais (ZHU *et al.*, 2004).

De um modo geral, as concentrações de HPAs nos sedimentos do estuário do rio Macaé ficaram abaixo do limite de detecção do método analítico (LD = 0,01 mg/kg). As exceções foram a segunda coleta no ponto P4 com concentrações de HPAs total de 0,07 mg/kg nas formas Fluoranteno (0,02 mg/kg), Pireno (0,02 mg/kg), Criseno (0,01 mg/kg), Benzo(b) fluoranteno (0,01) e Benzo(a)pireno – (0,01); e a terceira coleta com os pontos P2, P3, P4 apresentando valores totais de 0,05 mg/kg, 0,02 mg/kg e 0,01 mg/kg, respectivamente. Os compostos HPAs observadas nesta coleta foram Fenantreno (0,03 mg/kg), Fluoranteno (0,01 mg/kg), Pireno (0,01 mg/kg) no ponto P2, e Fenantreno (0,02 mg/kg e 0,01 mg/kg) para os pontos P3 e P4 respectivamente. A predominância do fenantreno pode ser decorrente da queima de combustíveis fósseis das próprias embarcações (TANIGUCHI, 2001). Observamos que após nove anos um aumento

As amostras de sedimentos da área controle apresentaram valores de HPAs totais de 0,02 mg/kg, sendo similares as concentrações observadas nas amostras do estuário do rio Macaé. Comparando o presente trabalho com os valores encontrados em 2001, observamos o

aumento da concentração em uma ordem de grandeza para alguns elementos (TANIGUCHI, 2001). Esse aumento sugere que o estuário encontra-se em processo de modificações pelas fontes antrópicas, como esgoto, embarcações e outras (Tabela 12).

Tabela 12. Comparação entre as concentrações de HPAs no sedimento de Macaé.

| HPAs | Taniguchi (2001) (mg.kg ⁻¹) | | Estuário do rio Macaé (mg.Kg ⁻¹) | |
|-----------------------|--|-------------|---|-------------|
| | Máximo | Mínimo | Máximo | Mínimo |
| Fenantreno | n.d. | n.d. | 0,03 | n.d. |
| Fluoranteno | 0,003 | n.d. | 0,02 | n.d. |
| Criseno | 0,002 | n.d. | 0,01 | n.d. |
| Pireno | 0,005 | n.d. | 0,02 | n.d. |
| Benzo (a) pireno | 0,001 | n.d. | 0,01 | n.d. |
| Benzo (e) pireno | 0,003 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Benzo (a) antraceno | <LD | n.d. | n.d. | n.d. |
| Benzo (b) fluoranteno | 0,006 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Benzo (k) fluoranteno | 0,004 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Metilfenantrenos | 0,002 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Fluoreno | <LD | n.d. | n.d. | n.d. |
| Total | 0,02 | n.d. | 0,07 | n.d. |

n.d.: não detectado / < LD: Valores abaixo do limite de detecção do método analítico.

4.3 A resposta dos organismos frente a disponibilidades de contaminantes

Uma forma de avaliar as possíveis fontes de toxicidade oriundas dos sedimentos que determinaram a letalidade de 30% dos organismos que é superior à letalidade da área controle é correlacionar os resultados de sobrevivência/letalidade com os parâmetros físico-químicos dos sedimentos. De acordo com o teste de correlação de Pearson, a sobrevivência/mortalidade não apresentou correlação com nenhum parâmetro analisado ($P > 0,05$) sugerindo que os parâmetros obtidos pelo presente estudo não estão induzindo toxicidade aos organismos. Uma outra análise foi realizada correlacionando os dados por período de coleta. Embora o número amostral seja muito reduzido foi observado uma correlação direta entre mortalidade e as concentrações de Ni reportadas para a coleta 4.

Outra forma de avaliar a influência dos parâmetros físico-químicos na letalidade dos organismos é a comparação das concentrações observadas na área de estudo com valores de referência. Estes trabalhos são realizados a partir de dados gerados por diferentes abordagens (equilíbrio de partição, abordagem dos sedimentos contaminados em laboratório e outros métodos que avaliam a ocorrência de efeitos biológicos e dados químicos de amostras coletadas em campo) que estabeleceram um banco de dados contendo as informações das concentrações de diferentes substâncias químicas associadas ou não a um efeito tóxico observado ou previsto (MACDONALD *et al.* 1996).

Esses dados geraram faixas de concentrações onde se espera raro, ocasional e frequente efeito para a comunidade bentônica. MacDonald *et al.* (1996) aplicou essa base de dados, restringindo aos ambientes marinhos e estabeleceu dois níveis de concentrações: o TEL “Threshold Effect Level”, que seria o nível limiar abaixo do qual não se prevê efeitos adversos à biota; e o PEL “Probable Effect Level”, que seria o nível limiar acima do qual se prevê provável efeito adverso à biota. Embora existam diferenças climatológicas e sedimentológicas entre os ambientes onde estes estudos foram realizados (hemisfério norte) e ambientes tropicais, os valores estabelecidos pelo TEL e PEL vêm sendo utilizados para comparação dos contaminantes encontrados no Brasil, uma vez que ainda não existem guias específicos para o litoral brasileiro (ABESSA, 2002).

Visando corroborar os resultados das correlações entre parâmetros, comparamos as concentrações de metais pesados e HPAs nos sedimentos com índices propostos pela literatura (LONG e MORGAN, 1990; MACDONALD *et al.*, 1996). A comparação entre os valores de TEL e PEL e as concentrações de metais pesados e HPAs observadas no estuário do rio Macaé indica que os sedimentos da área de estudo apresentaram níveis de contaminantes abaixo dos limites propostos pela literatura, para todos os metais e para HPAs, o que sugere que estes elementos químicos não estejam induzindo à letalidade observada nos testes de toxicidade (Tabela 13).

Tabela 13. Concentrações de metais pesados (mg/kg) e HPAs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) para os valores estabelecidos pelo TEL e PEL.

| | MacDonald <i>et al.</i> (1996) | | Estuário do rio Macaé | | |
|--|--------------------------------|-------|-----------------------|--------|--------|
| | TEL | PEL | Média | Máximo | Mínimo |
| Metais (mg/Kg) | | | | | |
| Arsênico (As) | 7,24 | 41,6 | - | - | - |
| Cádmio (Cd) | 0,68 | 4,21 | 0,04 | 0,063 | <LD |
| Cromo (Cr) | 52,3 | 160 | 16,8 | 32,16 | 3,2 |
| Cobre (Cu) | 18,7 | 108 | 7,33 | 16,7 | 1,5 |
| Chumbo (Pb) | 30,2 | 112 | 5,73 | 12 | 1,8 |
| Mercúrio (Hg) | 0,13 | 0,7 | - | - | - |
| Níquel (Ni) | 15,9 | 42,8 | 4,43 | 6,85 | 1,4 |
| Prata (Ag) | 0,73 | 1,77 | - | - | - |
| Zinco (Zn) | 124 | 271 | 55,2 | 103 | 15 |
| HPAs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | | | | | |
| Fenantreno | 86,7 | 544 | 10 | 30 | n.d. |
| Benzo (a) antraceno | 74,8 | 693 | - | - | n.d. |
| Benzo (a) pireno | 88,8 | 763 | 2 | 10 | n.d. |
| Criseno | 108 | 846 | 2 | 10 | n.d. |
| Fluoranteno | 113 | 1494 | 5 | 20 | n.d. |
| Pireno | 153 | 1398 | 5 | 20 | n.d. |
| Total | 1684 | 16770 | 30 | 90 | n.d. |

n.d.: não detectado / < LD: Valores abaixo do limite de detecção do método analítico.

A contribuição de MacDonald *et al.* (1996) pode ser utilizada para identificar áreas degradadas devido à contaminação, priorizar e classificar áreas quanto ao seu significado ecológico e determinar a concentração de contaminantes que são responsáveis por provocar efeitos observados à biota. Entretanto, existe uma dificuldade em determinar a biodisponibilidade dos contaminantes presentes no sedimento. Assim, os resultados obtidos em condições de laboratório, ou seja, enérgicas e de cinética rápida, podem não apresentar as condições naturais, que são brandas e de cinética lenta. Outros problemas apontados são a falta de seletividade dos reagentes, a redistribuição dos metais durante as extrações e as dificuldades de preservação das amostras a fim de manter as condições de campo (BEVILACQUA, 1996).

Os organismos bentônicos podem entrar em contato com contaminantes presentes no sedimento tanto através da ingestão de partículas como através do contato com as paredes do corpo, ou pelas superfícies respiratórias (POWER E CHAPMAN, 1992). Além das várias vias de exposição, o organismo pode ficar exposto às inúmeras formas de cada composto, que podem agir de várias maneiras, dependendo da via de acesso (LUOMA, 1983). Dentre os processos que afetam a absorção dos metais pelo organismo, por exemplo, podem-se citar: as características da interface biológica, a reatividade de cada metal com a interface biológica, a presença de outros metais ou cátions, que podem antagonizar ou estimular a absorção, e a temperatura, que afeta as velocidades das reações químicas ou biológicas (LUOMA, 1983).

A resposta dos organismos aos elementos químicos presentes nos sedimentos pode ser afetada, também, pelo estágio de vida, pela saúde dos mesmos e pela forma como o metal é metabolizado (LAMBERSON *et al.*, 1992). Além disso, o hábito alimentar, incluindo o tipo de alimento e a taxa de alimentação, pode controlar a quantidade de contaminante à qual o organismo está exposto. É importante lembrar que a espécie *Grandidierella bonnieroides* seleciona como alimento partículas com altas concentrações de matéria orgânica, ou seja, são saprófagos por microfagia, alimentando-se de forma especializada, principalmente por pequenas partículas de detritos e diatomáceas. Para recolher as partículas e a película superficial de diatomáceas que recobre o sedimento, ela utiliza as antenas ou raspa os detritos dos grãos de areia (ZIMMERMAN *et al.*, 1979). É justamente este tipo de alimento que pode conter elevadas concentrações de contaminantes; é importante salientar que durante os testes os organismos não são alimentados, estando aí uma das principais fontes de exposição aos contaminantes. A *G. bonnieroides* tem comportamento bentônico e, em geral, permanece intimamente associados ao fundo pertencendo à comunidade de cavadores da infauna, apesar de serem capazes de nadar. São tubícolas, e constroem os tubos com o auxílio dos detritos, chamados de tubos de detritos (BARNARD *et al.*, 1991). A principal superfície de troca gasosa são as brânquias lamelares ou saculiformes, localizadas nas coxas de alguns ou todos os pereópodos de 2 a 7 (RUPPERT *et al.*, 2005).

A análise do número de letalidade de um organismo em um ensaio ecotoxicológico e as condições físico-químicas dos sedimentos nos fornecem um indicativo da qualidade ambiental de um ecossistema aquático. A comparação entre diversos estudos embora necessite de cautela devido a aspectos de cada metodologia como, por exemplo, o organismo empregado, pode nos fornecer uma condição de enquadramento da área em estudo.

A Tabela 14 mostra dados sobre estudos ecotoxicológicos utilizando variados organismos - anfípodos - realizados em áreas sob influência de diferentes fontes emissoras e

geradoras de toxicidade e, exemplifica possíveis espécies químicas que induzem a letalidade como Hg (mercúrio) e amônia que não foram analisados no estuário do rio Macaé, mas são descritos pela literatura. De uma maneira geral, a letalidade 30% dos organismos no estuário do rio Macaé é inferior a letalidade observada em ensaios com sedimentos de locais impactados, como áreas de influência de portos, complexos industriais e emissários submarinos, embora concentrações de metais pesados e HPAs sejam, em alguns casos, próximas as observadas na área de estudo.

Tabela 14: Comparação entre a mortalidade de diferentes trabalhos com a utilização de anfípodos e as concentrações de metais pesados e HPAs.

| Localização (área de estudo) | Organismo utilizado | Letalidade Média (%) | Metais pesados (valor máximo) | | | | | | | HPA Total ppm | Identificação toxicidade |
|--|--|----------------------------|-------------------------------|----|------|----|----|-----|------|---------------------|-----------------------------|
| | | | Cd | Cr | Cu | Pb | Ni | Zn | Hg | | |
| Estuário de Macaé (RJ) ¹ | <i>G. bonnieroides^a</i> | 30 | <LD | 38 | 19 | 14 | 8 | 114 | - | 0,900 | Não |
| Canal de Santos (SP) ² | <i>T. viscana^b</i> | 72,5 | <0,1 | - | 167 | 66 | 3 | 154 | - | 0,106 | Cu (+ PEL) |
| Porto de Santos (SP) ² | <i>T. viscana</i> | 67,5 | <0,1 | - | <0,1 | 15 | 6 | 53 | - | 0,600 | Não |
| Canal São Vicente (SP) ² | <i>T. viscana</i> | 80 | <0,1 | - | 69 | 15 | 4 | 67 | - | 0,950 | Cu e HPA (+TEL) |
| Emissário Sub. Santos (SP) ³ | <i>T. viscana</i> | 24 | <0,5 | 18 | - | 9 | 12 | 45 | 0,05 | - | Hg e Amônia |
| Rio Ceará (CE) ⁴ | <i>T. viscana</i> | 52 | - | 76 | 35 | 30 | - | 110 | - | - | Não |
| Estuário de Patapsco (EUA) ⁵ | <i>L. plumulosus^c</i> | 51 | 1,4 | 20 | 58 | 7 | 27 | 14 | 9,4 | 13 | Não |

1. Presente estudo; 2. Cesar *et al.* (2007); 3. Abessa *et al.* (2005); 4. Nilin (2008); 5. Fisher *et al.* (2004).

a. *Grandidierella bonnieroides*; b. *Tiburonella viscana*; c. *Leptocheirus plumulosus*.

<LD: Valores abaixo do limite de detecção / PEL (*Probable Effect Level*) / TEL (*Threshold Effect Level*).

A tabela 14 foi elaborada com o intuito de comparar a situação ambiental do estuário do rio Macaé com outras localidades e outros estudos. Porém, tem que ser levado em conta a complexidade ambiental entre cada compartimento comparado e a interação entre as múltiplas variáveis que interferem na sobrevivência dos organismos. É importante observar que os organismos comparados são de espécies diferentes, e as condições dos testes (estresse devido à falta de alimentação, à aclimatação, à temperatura, à granulometria, e outros) são fatores que dificultam essa comparação.

5. Conclusão

Os testes ecotoxicológicos com *Grandidierella bonnieroides* incubados nos sedimentos do estuário do rio Macaé, utilizados para avaliar a qualidade ambiental deste ecossistema, indicaram uma letalidade média de 30%. Esta letalidade ficou superior às observadas nos sedimentos da área controle, considerada como não impactada, indicando uma degradação da qualidade ambiental do estuário em relação à área controle. Não foram observados fatores que expliquem a causa da letalidade dos organismos, uma vez que as concentrações de metais pesados e dos HPAs analisados serem inferiores aos sedimentos da área controle e as concentrações da literatura. Estes resultados podem sugerir que outros fatores possam estar determinando a letalidade dos organismos e a consequente redução da qualidade ambiental do ecossistema em estudo.

Essa redução da qualidade ambiental parece contudo estar intimamente relacionada com crescimento econômico do município e a ocupação desordenada da região do estuário, a partir das atividades de exploração de petróleo e gás da Bacia de Campos iniciadas no final da década de 70. A não observância da legislação ambiental e a falta de agilidade na implementação de intervenções na área de saneamento básico está afetando o estuário do rio Macaé. Essas alterações podem acarretar uma diminuição dos serviços ecológicos deste ecossistema, a médio e longo prazos. Como sugestão, consideramos urgente a realização de projetos de engenharia no sentido de consolidar ações para uma melhoria da qualidade ambiental do estuário em questão, além da necessidade de realizar estudos futuros sobre o acúmulo de espécies químicas nos sedimentos desse ecossistema e compará-los com um ponto controle mais próximo, como o estuário do rio São João.

Os testes utilizados nesse estudo não são definitivos e existem limitações em relação aos métodos da ecotoxicologia. Torna-se necessário outros trabalhos para uma compreensão holística dos problemas que esse ecossistema enfrenta atualmente, como: análises de tecidos dos organismos marinhos (peixes e crustáceos), análises de outros pontos amostrais (principalmente nos canais), e a realização de novos testes ecotoxicológicos, com a finalidade de desenhar uma melhor compreensão dos problemas e soluções para a melhoria da qualidade ambiental do estuário do rio Macaé.

REFERÊNCIAS

- ABESSA, D.A.S.; CARR, R.S.; RACHID, B.R.F.; SOUZA, E.C.P.M.; HORTELANI, M.A. SARKIS, J.E. Influence of a Brazilian sewage outfall on the toxicity and contamination of adjacent sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 2005.
- ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E.C.P.M.; TOMMASI, B.C. **Utilização de testes de toxicidade na avaliação da qualidade de sedimentos marinhos**. *Revista de Geologia*, Vol. 19, nº 2, 253-261, 2006.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Qualidade da água – **determinação da toxicidade aguda de sedimentos marinhos ou estuarino com anfípodos**. NBR 15.638, 2008. 19 p.
- ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2006. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2006.asp. Acesso em: 10 de jun. de 2009.
- AMARAL, K.J. Estuário do Rio Macaé: Modelagem Computacional como Ferramenta para o Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos. Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia Civil. COPPE/UFRJ. 2003.
- ARAGON, G.T. **Estudo geoquímico de metais pesados em sedimentos de planície de maré da Enseada das Garças**, Baía de Sepetiba, RJ. Niterói, RJ. 135 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Departamento de Geoquímica – Universidade Federal Fluminense. 1987.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. As bases toxicológicas da ecotoxicologia. São Carlos, RiMa. São Paulo: Intertox, 2003.
- BARNARD, J.L.; SANDVED, K.; THOMAS, J.D. Tube-building behavior in *Grandidierella*, and two species of *Cerapus*. VIIth International Colloquium on Amphipoda. Florida, USA. *Hydrobiologia*. Vol. 223. 1991. 239 p.
- BARROS, A.B. Organismos de bacias hidrográficas: problemas e soluções. In: MONTICELI, J.J. (coord.). Organismos de bacias hidrográficas. Rio de Janeiro: Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável – SEMADS, 2002.
- BEVILACQUA, J.E. Estudos sobre a caracterização e a estabilidade biogeoquímica de sedimentos do sistema Tietê (Pirapora a Barra Bonita), S.P. São Paulo. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo. 1996.
- BISBY, F.A.; ROSKOV, Y.R.; RUGGIERO, M.A.; ORRELL, T.M.; PAGLINAWAN, L.E.; BREWER, P.W.; BAILLY, N.; HERTUM, J.V. Species 2000 e ITIS *Catalogue of Life*: 2007 Annual Checklist. Species 2000: Reading, U.K. 2007.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M.T.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução à engenharia Ambiental*. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 23 p.

BRASIL. Lei nº 4.771 de 15 de setembro de 1965. Institui o Novo Código Florestal. Brasília. DOU 16.09.1965.

_____. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, Cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, e Dá Outras Providências. DOU 09.01.1997.

_____. Lei nº 7.661 de 16 de maio de 1988. Institui o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro e dá outras providências. Brasília. DOU 18.05.1988.

_____. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 303, de 20 de março de 2002. Dispõe sobre parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente. DOU 13.05. 2002

_____. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. DOU 07.05.2004.

_____. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. DOU 18.03.2005; ret 09.05. 2005.

BRENDOLAN, R.A.; SOARES GOMES, A.S. 2008. **Uso do Psamobentos em estudos de ecotoxicologia marinha no Brasil**: Revisão bibliográfica com ênfase em substâncias de petróleo. 2º Congresso Brasileiro P&D em Petróleo e Gás. 2003.

CESAR, A.; CHOUERI, R.B.; RIBA, I.; MORALES-CASELLES, C.; PEREIRA, C.D.S.; SANTOS, A.R.; ABESSA, D.M.S.; DELVALLS, T.A. Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). *Environment International*, v.33. 2007. 429 p.

CHAMPMAN, P. M.; Ho, K.T; Munns, W.R.; SOLOMON, K. WEINSTEIN, M.P. Issues in sediment toxicity and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*. 2002.

CICIN-SAIN, B. & KNECHT, R. W. Integrated Coastal and Ocean Management – Concept and Practices. *Island Press*, Washington, D.C.,1998. 517 p.

CIRM (Comissão Interministerial para os Recursos do Mar). Resolução nº 05 de 13 de dezembro de 1997: Aprova o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro II.

COIMBRA, G. A. Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de Coroa Grande e da Enseada das Garças, Baía de Sepetiba, RJ. Niterói, RJ. 12 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Departamento de Geoquímicas – Universidade Federal Fluminense. 2003.

COSTA, R.N.; FERREIRA, M.I.P. A Conferência da Terra: Aquecimento global, sociedade e biodiversidade. O Impacto Secundário da Atividade Petrolífera na Cidade de Macaé com base na Fotointerpretação de Imagens Aéreas. Volume II, João Pessoa: Editora Universitária da UFPB, 2010. 142-150 p.

COSTANZA *et al.* **The value of the world's ecosystem services and natural capital.** *Nature*. Vol. 387, 253-260. 1997. 256 p.

CRUZ, J.L.J. **Modernização produtiva, crescimento econômico e pobreza no Norte Fluminense (1997-2000).** *Economia e Desenvolvimento no Norte Fluminense, da cana-de-açúcar aos royalties do petróleo*. Campos dos Goytacazes, RJ: WTC Editora, 2004. 77-116 p.

CUNHA, S.B.; GUERRA, A.J.T. (Org.). *A questão ambiental: diferentes abordagens*. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2003.

DYER, K.R. *Estuaries. A physical introduction. Wiley-Interscience Publication.* John Wiley and Sons, New York. 1997.

ECOLAGOAS. *Estudos Ecológicos das Lagoas Costeiras do Norte Fluminense. Relatório anual do Projeto ECOLagoas, NUPEM/UFRJ.* 2008.

EPA 3051. Environmental Protection Agency – USA. Method 3051 Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils. 1994.

FERNANDES, H. M., *et al.* Heavy-metal pollution assessment in the coastal lagoons of Jacarepaguá, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, v.85, n.3, p.259-264, 1994.

FISHER, D.J.; MCGEE, B.L.; WRIGHT, D.A. YONKOS, L.T.; ZIEGLER, G.P.; TURLEY, S.D. The Effects of Sieving and Spatial Variability of Estuarine Sediment Toxicity Samples on Sediment Chemistry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 47. 2004. 452 p.

FRANCO, M.C.V. *A morte conta a vida: Sentenciamento, assassinatos e sepulturas na construção da memória no município de Macaé (Rio de Janeiro, 1855-1910).* Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em História, Área de Concentração História Social e Política do Brasil, da Universidade Salgado de Oliveira, UNIVERSO. 2009. 45 p.

GEOMACAÉ. *Acervo aerofotogramétrico do Município de Macaé.* Macaé: GEOMACAÉ - Prefeitura Municipal de Macaé, 2009.

GULLEY, D. D.; BOELTER, A. M.; BERGMAN, H. L. "TOXSTAT Realease 3.3", Laramie, WY University of Wyoming. 1991.19 p.

HERCULANO, S.; PACHECO, T. *Racismo Ambiental. I Seminário Brasileiro contra o Racismo Ambiental.* Walprint Gráfica e Editora Ltda. Rio de Janeiro – RJ. 2006. 100-48 p.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. O Brasil município por município. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 10 de junho de 2009a.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Contagem da População 2007. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/contagem2007/contagem_final/tabela1_1_19.pdf>. Acesso em: 10 de junho de 2009b.

JESUS, H.C.D.; COSTA, E.D.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória - ES.** *Química Nova*, v.27, n.3, 2004. 1-15 p.

KNOPPERS, B.; EKAU, W.; FIGUEIREDO, A. B.; SOARES-GOMES, A. Zona costeira e plataforma continental do Brasil. In: *Biologia Marinha*. Capítulo 16. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 353 p.

LACERDA, L.D.; MARTINELLI, L.A.; REZENDO, C.E.; MOZETO, A.A.; OVALLE, A.R.C.; VICTORIA, R.L.; SILVA, C.A.R.; NOGUEIRA, F.B. **The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle.** *Science of The Total Environment*, v. 75. 1998. 249-259 p.

LACERDA, L.D.; KREMER, H.H.; KJERFVE, B.; SALOMONS, W.; MARSHALL
CROSSLAND, J.I.; CROSSLAND, C.J. South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions. LOICZ Reports & Studies No. 21, Volume 1: ii+95 pages, Volume 2:ii+127 pages, LOICZ, Texel, The Netherlands. 2002.

LACERDA, L.D.; MOLISANI, M.M.; SENA, D.; MAIA, L.P. 2008. **Estimating the importance of natural and anthropogenic sources on N and P emission to estuaries along the Ceará State Coast NE Brazil.** *Environ. Monit. Assess.* 141. 2008. 149–164 p.

LAMBERSON, J.O.; De WITT, T.H.; SWARTZ, C. Assessment of sediment toxicity to marine benthos. In: Burton, Jr. G.A. (Ed.) *Sediment toxicity assessment*. Boca Raton: Lewis Publishers, cap. 9, 1992. 187 p.

LAVRADO, H.P. & VIANA, M.S. Atlas de invertebrados marinhos da região central da Zona Econômica Exclusiva brasileira. Rio de Janeiro. Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2007. 15 p.

LONG, E. R.; MORGAN, L. G. The Potential for Biological Effects of Sediment-sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program, Seattle, WA: National Oceanic and Atmospheric Administration. 1990.

LUOMA, S.N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms – a review. *The Science of Total Environment*, 28:1-22. 1983

MACAÉ. Lei Orgânica do Município de Macaé. 1990. Câmara Municipal de Macaé. 05.04.90.

_____. Lei nº. 027 de 2001. Dispõe sobre o Código Municipal de Meio Ambiente. 2001

_____. Lei Complementar nº. 076 de 2006. Institui o Plano Diretor do Município de Macaé. 28.12.2006.

_____. 2009. Macaé: petróleo e desenvolvimento. Disponível em <<http://www.macaerj.gov.br/municipio/macaeped.asp>>. Acesso em 15 de jul. 2009.

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

MALINS, D.C. Pollution of the marine environment. *Environ. Sci. Technol.*, v.14, n.1, p.32-37. 1980.

MELO, S.; NIPPER, M. Sediment toxicity tests using the burrowing amphipod *Tiburonella viscana* (Amphipoda: Platyischnopidae). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 66, p. 412-420, 2007.

MELO, S.L.R.; VEIGA L.F.; SILVA, P.R.; OLIVEIRA, F.; CUNHA, P.; SOUSA, A. P.; BRANDÃO, G.; REYNIER, M.V. Toxicity tests using amphipods exposed to spiked sediments with non aqueous base-fluids: effects of sediment grain size, spiking techniques and equilibration time. 5th Setac World Congress. Sydney, Austrália. 2008a.

MELO, S.L.R.; VEIGA L.F.; OLIVEIRA, F.; BRANDÃO, G.; SILVA, P.; CUNHA, P.; SOUSA, A.P.S. REYNIER, M. Acute Toxicity of drilling fluids on amphipods exposed to laboratory spiked sediments: search for a tropical species as test organisms. 5th Setac World Congress. Sydney, Austrália. 2008b.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de estuários**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2002. 25-424 p.

MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; LACERDA, C.E.V.; CARVALHO, C.E.V. Heavy Metals in Sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 63:682-690. 1999.

MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B., OVALLE, A.R.C. Partitioning of metals in sediments from the lower Paraíba do Sul river, SE, Brazil. *Geochimica brasiliensis* 19(1) 48-59. 2005.

NILIN, J. Avaliação da qualidade do sedimento do estuário do rio Ceará, Fortaleza. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Pesca da Universidade Federal do Ceará. 2008.

ODUM, E.P. *Fundamentals of ecology*. WB Saunders Co, Philadelphia. 1971.

ONOSAKA, S., TETSUCHIKAWAHARA, N.; MIN, K-S. Paradigm Shift in Zinc: Metal Pathology. *Tohoku Journal of Experimental Medicine*. Vol. 196. 2002. 1-7 p.

OSAWA, T.; KOBAYASHI, E.; OKUBO, Y.; SUWAZONO, Y.; KIDO, T.; NOGAWA, K.A. **retrospective study on the relation between renal dysfunction and cadmium concentration in rice in individual hamlets in the Jinzu River basin**, Toyama Prefecture, Japan. *Environmental Research*. Vol.86. 2001. 51–59 p.

OLIVEIRA, L.P.; BRANT F. F.; ESTEVES, F.A.; FARJALLA, V.F. Caracterização das Variáveis Abióticas e Sanitárias na Porção Inferior do Rio Macaé/RJ. XI Congresso Brasileiro de Limnologia. 2008.

PAPESCA. Pesquisa-ação na Cadeia Produtiva da Pesca de Macaé. Relatório Final apresentado a FINEP (Financiamentos de Estudos e Projetos). Macaé, Rio de Janeiro. 2006. Disponível em <<http://www.soltec.ufrj.br/?secao=projetos&sub=papesca>>. Acesso em 15 de julho de 2006.

PIRES, J.A.D. Estudo de barreira de proteção com solo compactado em célula experimental no aterro sanitário de Rio das Ostras. Centro de Tecnologia e Ciências. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Dissertação de mestrado. 2007.

PINHEIRO, M.R.C. Avaliação de usos preponderantes e qualidade da água como subsídios para os instrumentos de gestão dos recursos hídricos aplicada à bacia hidrográfica do Rio Macaé. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Instituto Federal Fluminense. 2008.

PLAA, G. L. Present status: toxic substances in the environment. *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 60. 1982. 1010-1016 p.

POWER, E.A. & CHAPMAN, P.M. Assessing sediment quality. In: BURTON, Jr. G.A (Ed.) *Sediment Toxicity Assessment*. Boca Raton: Lewis Publishers, Cap. 1, 1992. p.1-18.

PREDA, M.; COX, M. E. Trace metal occurrence and distribution in sediments and mangroves. Pumicestone region, southeast, Queensland, Australia. *Environmental International*, v. 28., 2002. 433-449 p.

RAMADE, F. **Ecotoxicologie**. Ed. Masson, Paris. 1977. 201 p.

RAND, G. M. *Fundamentals os Aquatic Toxicology. Effects, Environmental Fate and Risk Assessment*. Secon Edition. Taylor & Francis, Washington, DC, USA. 1995. 1125 p.

RIO DE JANEIRO. Constituição do Estado do Rio de Janeiro de 1989.

RUPPERT, E.E.; RICHARD, S.F.; BARNES, R.D. Zoologia dos invertebrados: uma abordagem funcional-evolutiva. 7ª Edição. São Paulo: Roca, 2005.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag. 1984. 349 p.

SEMADS. Manguezais, educar para proteger. Projeto PLANAGUA, Governo do Estado do Rio de Janeiro: FEMAR. 2001. 9-93p.

SILVA, R.C.R.S.; CARVALHO, A.M. **Formação econômica da Região Norte Fluminense. Economia e Desenvolvimento no Norte Fluminense, da cana-de-açúcar aos royalties do petróleo**, Campos dos Goytacazes, RJ: WTC Editora, 2004. p. 68.

SILVA, C.A.R.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E. **Metals reservoir in a red mangrove forest**. *Biotropica*, v. 22, n. 4, , 1990. 339-345 p.

SILVA, R.M. *Introdução ao Geoprocessamento. Conceitos, técnicas e aplicações*. Editora FEEVALE. Novo Hamburgo. RS. 2007.

SOARES-GOMES, A.; FIGUEIREDO, A.G. O Ambiente Marinho. Capítulo 1. In: *Biologia Marinha*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 3p.

SOUZA, P.A.; OLIVEIRA, D.; HINGEL, R.L.; CUNHA, A. Caracterização do uso da Terra na Baía do Rio Macaé (RJ). 2009

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. **Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps**. *Environmental Pollution*. v. 110. 2000. 195-205 p.

TANIGUCHI, S. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro. 5-6 p. Tese de doutorado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo. 2001.

TRUHAUT, R. Ecotoxicology: objectives, principles and perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1. 1977. 151p.

US EPA, EPA 40 CFR, part 136, Method 610 – Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Fed. Regist. 49, Washington, DC, 1994.

US EPA. Short-term methods for estimating the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. 5th Ed. EPA-821-R-02-012. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Water, Washington, DC. 2002

VALETTE-SILVER, H.J. **The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments**. *Estuaries*, v.16(3B). 1993. 577–588 p.

WADA E, MINAGAWA M, MIZUTANI H, TSUJI T, IMAIZUMI R, KARASAWA K (1987) Biogeochemical studies on the transport of organic matter along the Otsuchi River Watershed, Japan. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 25:321–336

YOUNG, C.E.F. E FAUSTO, J.R.B.F. Valoração de Recursos Naturais como instrumento de Análise da Expansão da Fronteira Agrícola na Amazônia. I Encontro da Sociedade Brasileira de Economia Ecológica, Águas de Lindóia, Campinas, SP. 1997.

YUAN, C., SHI, J.; HE, B.; LIU, J.; JIAN, L.L. **Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction**. *Environment International*, Volume 30, Issue 6, August 2004, Pages 769-783

ZAGATO, P.A. Avaliação de Risco e do Potencial de Periculosidade Ambiental de Agentes Químicos para o Ambiente Aquático (Capítulos 1 e 16). In: *Ecotoxicologia aquática, princípios e aplicações*, São Carlos: RiMa, 2008. 6 p.

ZHU, L.; CHEN, B.; WANG, J.; SHEN, H. **Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water of Hangzhou, China.** *Chemosphere*.v 56. 2004.1085-95 p.

ZIMMERMAN, R.; GIBSON, R.; HARRINGTON, J. Herbivory and Detritivory Among Gammaridean Amphipods from a Florida Seagrass Community. *Marine Biology* 54. 1979. 43 p.

ANEXO A

Resultado dos testes ecotoxicológicos (incluindo réplicas) nas amostras de sedimentos nos pontos de coleta do estuário do rio Macaé e da área controle. S: sobrevivência, L: letalidade.

| Coletas | P1 | | P2 | | P3 | | P4 | | C | |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | S | L | S | L | S | L | S | L | S | L |
| 1 ^a | 7 | 3 | 6 | 4 | 8 | 2 | 7 | 3 | 9 | 1 |
| | 7 | 3 | 5 | 5 | 7 | 3 | 9 | 1 | 6 | 4 |
| | 7 | 3 | 7 | 3 | 9 | 1 | 8 | 2 | 9 | 1 |
| | 6 | 4 | 7 | 3 | 8 | 2 | 7 | 3 | 8 | 2 |
| Média | 7 | 3 | 6 | 4 | 8 | 2 | 8 | 2 | 8 | 2 |
| 2 ^a | 9 | 1 | 2 | 8 | 6 | 4 | 7 | 3 | 8 | 2 |
| | 10 | 0 | 3 | 7 | 6 | 4 | 7 | 3 | 9 | 1 |
| | 8 | 2 | 6 | 4 | 9 | 1 | 10 | 0 | 8 | 2 |
| | 9 | 1 | 4 | 2 | 7 | 3 | 6 | 4 | 10 | 0 |
| Média | 9 | 1 | 4 | 5 | 7 | 3 | 8 | 3 | 9 | 1 |
| 3 ^a | 5 | 5 | 9 | 1 | 8 | 2 | 3 | 7 | 8 | 2 |
| | 9 | 1 | 8 | 2 | 9 | 1 | 5 | 5 | 7 | 3 |
| | 7 | 3 | 10 | 0 | 5 | 5 | 4 | 6 | 8 | 2 |
| | 5 | 5 | 7 | 3 | 7 | 3 | 3 | 7 | 10 | 0 |
| Média | 7 | 4 | 9 | 2 | 7 | 3 | 4 | 6 | 8 | 2 |
| 4 ^a | 7 | 3 | 5 | 5 | 6 | 4 | 7 | 3 | 9 | 1 |
| | 6 | 4 | 6 | 4 | 4 | 6 | 7 | 3 | 8 | 2 |
| | 4 | 6 | 7 | 3 | 9 | 1 | 6 | 4 | 9 | 1 |
| | 5 | 5 | 3 | 7 | 7 | 3 | 10 | 0 | 10 | 0 |
| Média | 6 | 5 | 5 | 5 | 7 | 4 | 8 | 3 | 9 | 1 |
| Média das coletas | 7 | 3 | 6 | 4 | 7 | 3 | 7 | 3 | 8 | 1 |
| Desvio Padrão | 1,66 | 1,66 | 2,16 | 2,11 | 1,40 | 1,40 | 2,08 | 2,08 | 1,01 | 0,82 |
| Coefficiente de Variação | 24 | 55 | 36 | 56 | 19 | 50 | 32 | 61 | 12 | 61 |

ANEXO B

Resultado da estatística para verificar a toxicidade nos pontos de coleta. Programa TOXSTAT e os seguintes testes: Shapiro-Wilks (para testar se é homogêneo); Bartlett's (testar a homogeneidade / variância); Dunnett's (diferença significativa em relação ao controle).

1ª COLETA

Transformação: Sem transformação

Shapiro Wilks (teste para normalidade)

D = 14.250

W = 0.947

Crítico W (P = 0.05) (n = 20) = 0.905

Crítico W (P = 0.01) (n = 20) = 0.868

Dados para o teste de normalidade / P=0.01

Bartlett's (teste para homogeneidade / variância)

Cálculo Estatística B = 2.69

Tabela do valor qui-quadrado = 13.28 (alpha = 0.01)

Tabela do valor qui-quadrado = 9.49 (alpha = 0.05)

Média utilizada no teste (df) - (avg n - 1) = 3.00

Usado para o valor de tabela do qui-quadrado (df) - (#groups-1) = 4

Teste homogêneo com nível de 0,01.

| GRUPO | ID/REP | VALORES | TRANS VALORES |
|-------|--------|---------|---------------|
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| 1 | C1 | 9.0000 | 9.0000 |
| 1 | C2 | 6.0000 | 6.0000 |
| 1 | C3 | 9.0000 | 9.0000 |
| 1 | C4 | 8.0000 | 8.0000 |
| 2 | P1 1 | 7.0000 | 7.0000 |
| 2 | P1 2 | 7.0000 | 7.0000 |
| 2 | P1 3 | 7.0000 | 7.0000 |
| 2 | P1 4 | 6.0000 | 6.0000 |
| 3 | P2 1 | 6.0000 | 6.0000 |
| 3 | P2 2 | 5.0000 | 5.0000 |
| 3 | P2 3 | 7.0000 | 7.0000 |
| 3 | P2 4 | 7.0000 | 7.0000 |
| 4 | P3 1 | 8.0000 | 8.0000 |
| 4 | P3 2 | 7.0000 | 7.0000 |
| 4 | P3 3 | 9.0000 | 9.0000 |
| 4 | P3 4 | 8.0000 | 8.0000 |
| 5 | P4 1 | 7.0000 | 7.0000 |
| 5 | P4 2 | 9.0000 | 9.0000 |

| | | | | |
|---|----|---|--------|--------|
| 5 | P4 | 3 | 8.0000 | 8.0000 |
| 5 | P4 | 4 | 7.0000 | 7.0000 |

Quadro de Resumo (Estatística de transformação dos dados) - Tabela 1 de 2

| GRP | ID | N | Min | Max | Média |
|-----|----|---|-------|-------|-------|
| 1 | C | 4 | 6.000 | 9.000 | 8.000 |
| 2 | P1 | 4 | 6.000 | 7.000 | 6.750 |
| 3 | P2 | 4 | 5.000 | 7.000 | 6.250 |
| 4 | P3 | 4 | 7.000 | 9.000 | 8.000 |
| 5 | P4 | 4 | 7.000 | 9.000 | 7.750 |

Quadro de Resumo (Dados de transformação da estatística) – Tabela 2 de 2

| GRP | ID | Variança | SD | SEM |
|-----|----|----------|-------|-------|
| 1 | C | 2.000 | 1.414 | 0.707 |
| 2 | P1 | 0.250 | 0.500 | 0.250 |
| 3 | P2 | 0.917 | 0.957 | 0.479 |
| 4 | P3 | 0.667 | 0.816 | 0.408 |
| 5 | P4 | 0.917 | 0.957 | 0.479 |

ANOVA (Tabela)

| SOURCE | DF | SS | MS | F |
|---------------|----|--------|-------|-------|
| Entre | 4 | 10.300 | 2.575 | 2.711 |
| Dentro (Erro) | 15 | 14.250 | 0.950 | |
| Total | 19 | 24.550 | | |

Valores críticos de F = 3.06 (0.05,4,15)

DUNNETTS TESTE - Tabela 1 de 2

Ho: Controle < Tratamento

| GRP | ID | Média | ORIGINAL UNITS | Teste-t (Sig) |
|----------|-----------|--------------|----------------|----------------|
| 1 | C | 8.000 | 8.000 | |
| 2 | P1 | 6.750 | 6.750 | 1.814 |
| 3 | P2 | 6.250 | 6.250 | 2.539 * |
| 4 | P3 | 8.000 | 8.000 | 0.000 |

5 P4 7.750 7.750 0.363

Valor da Tabela Dunnett = 2.36 (1 Valor ajustado, P=0.05, df=15,4)

DUNNETTS TESTE - Tabela 2 de 2 Ho: Controle < Tratamento

Número de Mínimo Significativamente Diferente %

GRP ID Réplicas (IN ORIG. UNITS) CONTROL FROM CONTROL

| | | | | | |
|---|----|---|-------|------|-------|
| 1 | C | 4 | | | |
| 2 | P1 | 4 | 1.627 | 20.3 | 1.250 |
| 3 | P2 | 4 | 1.627 | 20.3 | 1.750 |
| 4 | P3 | 4 | 1.627 | 20.3 | 0.000 |
| 5 | P4 | 4 | 1.627 | 20.3 | 0.250 |

2ª COLETA

Transformação: Sem transformação

Shapiro Wilks (teste para normalidade)

D = 28.500

W = 0.916

Critical W (P = 0.05) (n = 20) = 0.905

Critical W (P = 0.01) (n = 20) = 0.868

Dados para o teste de normalidade / P=0.01

Bartlett's (teste para homogeneidade / variância)

Cálculo Estatística B = 2.22

Tabela do valor qui-quadrado = 13.28 (alpha = 0.01)

Tabela do valor qui-quadrado = 9.49 (alpha = 0.05)

Média utilizada no teste (df) - (avg n - 1) = 3.00

Usado para o valor de tabela do qui-quadrado (df) - (#groups-1) = 4

Teste homogêneo com nível de 0,01.

| GRUPO | ID/REP | VALUE | TRANS VALUE |
|-------|--------|---------|-------------|
| 1 | C1 | 8.0000 | 8.0000 |
| 1 | C2 | 9.0000 | 9.0000 |
| 1 | C3 | 8.0000 | 8.0000 |
| 1 | C4 | 10.0000 | 10.0000 |
| 2 | P1 1 | 9.0000 | 9.0000 |
| 2 | P1 2 | 10.0000 | 10.0000 |
| 2 | P1 3 | 8.0000 | 8.0000 |

| | | | | |
|---|----|---|---------|---------|
| 2 | P1 | 4 | 9.0000 | 9.0000 |
| 3 | P2 | 1 | 2.0000 | 2.0000 |
| 3 | P2 | 2 | 3.0000 | 3.0000 |
| 3 | P2 | 3 | 6.0000 | 6.0000 |
| 3 | P2 | 4 | 4.0000 | 4.0000 |
| 4 | P3 | 1 | 6.0000 | 6.0000 |
| 4 | P3 | 2 | 6.0000 | 6.0000 |
| 4 | P3 | 3 | 9.0000 | 9.0000 |
| 4 | P3 | 4 | 7.0000 | 7.0000 |
| 5 | P4 | 1 | 7.0000 | 7.0000 |
| 5 | P4 | 2 | 7.0000 | 7.0000 |
| 5 | P4 | 3 | 10.0000 | 10.0000 |
| 5 | P4 | 4 | 6.0000 | 6.0000 |

Quadro de Resumo (Estatística de transformação dos dados) - Tabela 1 de 2

| GRP | ID | N | Min | Max | Média |
|-----|----|---|-------|--------|-------|
| 1 | C | 4 | 8.000 | 10.000 | 8.750 |
| 2 | P1 | 4 | 8.000 | 10.000 | 9.000 |
| 3 | P2 | 4 | 2.000 | 6.000 | 3.750 |
| 4 | P3 | 4 | 6.000 | 9.000 | 7.000 |
| 5 | P4 | 4 | 6.000 | 10.000 | 7.500 |

Quadro de Resumo (Dados de transformação da estatística) – Tabela 2 de 2

| GRP | ID | Variança | SD | SEM |
|-----|----|----------|-------|-------|
| 1 | C | 0.917 | 0.957 | 0.479 |
| 2 | P1 | 0.667 | 0.816 | 0.408 |
| 3 | P2 | 2.917 | 1.708 | 0.854 |
| 4 | P3 | 2.000 | 1.414 | 0.707 |
| 5 | P4 | 3.000 | 1.732 | 0.866 |

ANOVA (Tabela)

| SOURCE | DF | SS | MS | F |
|---------------|----|--------|--------|-------|
| Entre | 4 | 70.700 | 17.675 | 9.303 |
| Dentro (Erro) | 15 | 28.500 | 1.900 | |
| Total | 19 | 99.200 | | |

Valores críticos de F = 3.06 (0.05,4,15)

DUNNETTS TESTE - Tabela 1 de 2

Ho: Controle < Tratamento

| GRP | ID | Média | ORIGINAL UNITS | Teste-t (Sig) |
|----------|-----------|--------------|----------------|----------------|
| 1 | C | 8.750 | 8.750 | |
| 2 | P1 | 9.000 | 9.000 | -0.256 |
| 3 | P2 | 3.750 | 3.750 | 5.130 * |
| 4 | P3 | 7.000 | 7.000 | 1.795 |
| 5 | P4 | 7.500 | 7.500 | 1.282 |

Valor da Tabela Dunnett = 2.36 (1 Valor ajustado, P=0.05, df=15,4)

DUNNETTS TESTE - Tabela 2 de 2

Ho: Controle < Tratamento

Número de Mínimo Significativamente Diferente %

| GRP | ID | Réplicas (IN ORIG. UNITS) | CONTROL FROM CONTROL |
|-----|----|---------------------------|----------------------|
| 1 | C | 4 | |
| 2 | P1 | 4 | 2.300 26.3 -0.250 |
| 3 | P2 | 4 | 2.300 26.3 5.000 |
| 4 | P3 | 4 | 2.300 26.3 1.750 |
| 5 | P4 | 4 | 2.300 26.3 1.250 |

3ª COLETA

Transformação: Sem transformação

Shapiro Wilks (teste para normalidade)

D = 32.250

W = 0.970

Crítico W (P = 0.05) (n = 20) = 0.905

Crítico W (P = 0.01) (n = 20) = 0.868

Dados para o teste de normalidade / P=0.01

Bartlett's (teste para homogeneidade / variância)

Cálculo Estatística B = 1.52

Tabela do valor qui-quadrado = 13.28 (alpha = 0.01)

Tabela do valor qui-quadrado = 9.49 (alpha = 0.05)

Média utilizada no teste (df) - (avg n - 1) = 3.00

Usado para o valor de tabela do qui-quadrado (df) - (#groups-1) = 4

Teste homogêneo com nível de 0,01.

| GRUPO | ID/REP | VALORES | TRANS VALORES |
|-------|--------|---------|---------------|
| 1 | C1 | 8.0000 | 8.0000 |
| 1 | C2 | 7.0000 | 7.0000 |
| 1 | C3 | 8.0000 | 8.0000 |
| 1 | C4 | 10.0000 | 10.0000 |
| 2 | P1 1 | 5.0000 | 5.0000 |
| 2 | P1 2 | 9.0000 | 9.0000 |
| 2 | P1 3 | 7.0000 | 7.0000 |
| 2 | P1 4 | 5.0000 | 5.0000 |
| 3 | P2 1 | 9.0000 | 9.0000 |
| 3 | P2 2 | 8.0000 | 8.0000 |
| 3 | P2 3 | 10.0000 | 10.0000 |
| 3 | P2 4 | 7.0000 | 7.0000 |
| 4 | P3 1 | 8.0000 | 8.0000 |
| 4 | P3 2 | 9.0000 | 9.0000 |
| 4 | P3 3 | 5.0000 | 5.0000 |
| 4 | P3 4 | 7.0000 | 7.0000 |
| 5 | P4 1 | 3.0000 | 3.0000 |
| 5 | P4 2 | 5.0000 | 5.0000 |
| 5 | P4 3 | 4.0000 | 4.0000 |
| 5 | P4 4 | 3.0000 | 3.0000 |

Quadro de Resumo (Estatística de transformação dos dados) - Tabela 1 de 2

| GRP | ID | N | Min | Max | Média |
|-----|----|---|-------|--------|-------|
| 1 | C | 4 | 7.000 | 10.000 | 8.250 |
| 2 | P1 | 4 | 5.000 | 9.000 | 6.500 |
| 3 | P2 | 4 | 7.000 | 10.000 | 8.500 |
| 4 | P3 | 4 | 5.000 | 9.000 | 7.250 |
| 5 | P4 | 4 | 3.000 | 5.000 | 3.750 |

Quadro de Resumo (Dados de transformação da estatística) – Tabela 2 de 2

| GRP | ID | Variança | SD | SEM |
|-----|----|----------|-------|-------|
| 1 | C | 1.583 | 1.258 | 0.629 |
| 2 | P1 | 3.667 | 1.915 | 0.957 |
| 3 | P2 | 1.667 | 1.291 | 0.645 |
| 4 | P3 | 2.917 | 1.708 | 0.854 |
| 5 | P4 | 0.917 | 0.957 | 0.479 |

ANOVA (Tabela)

| SOURCE | DF | SS | MS | F |
|---------------|----|--------|--------|-------|
| Entre | 4 | 58.300 | 14.575 | 6.779 |
| Dentro (Erro) | 15 | 32.250 | 2.150 | |
| Total | 19 | 90.550 | | |

Valores críticos de F = 3.06 (0.05,4,15)

DUNNETTS TESTE - Tabela 1 de 2 Ho: Controle < Tratamento

| GRP | ID | Média | ORIGINAL UNITS | Teste-t (Sig) |
|----------|-----------|--------------|----------------|----------------|
| 1 | C | 8.250 | 8.250 | |
| 2 | P1 | 6.500 | 6.500 | 1.688 |
| 3 | P2 | 8.500 | 8.500 | -0.241 |
| 4 | P3 | 7.250 | 7.250 | 0.964 |
| 5 | P4 | 3.750 | 3.750 | 4.340 * |

Valor da Tabela Dunnett = 2.36 (1 Valor ajustado, P=0.05, df=15,4)

DUNNETTS TESTE - Tabela 2 de 2 Ho: Controle < Tratamento

Número de Mínimo Significativamente Diferente %

| GRP | ID | Réplicas (IN ORIG. UNITS) | CONTROL | FROM CONTROL | % |
|-----|----|---------------------------|---------|--------------|--------|
| 1 | C | 4 | | | |
| 2 | P1 | 4 | 2.447 | 29.7 | 1.750 |
| 3 | P2 | 4 | 2.447 | 29.7 | -0.250 |
| 4 | P3 | 4 | 2.447 | 29.7 | 1.000 |
| 5 | P4 | 4 | 2.447 | 29.7 | 4.500 |

4ª COLETA

Transformação: Sem transformação

Shapiro Wilks (teste para normalidade)

D = 37.750

W = 0.970

Crítico W (P = 0.05) (n = 20) = 0.905

Crítico W (P = 0.01) (n = 20) = 0.868

Dados para o teste de normalidade / P=0.01

Bartlett's (teste para homogeneidade / variância)

 Cálculo Estatística B = 2.31

Tabela do valor qui-quadrado = 13.28 (alpha = 0.01)

Tabela do valor qui-quadrado = 9.49 (alpha = 0.05)

Average df used in calculation ==> df (avg n - 1) = 3.00

Used for Chi-square table value ==> df (#groups-1) = 4

Média utilizada no teste (df) - (avg n - 1) = 3.00

Usado para o valor de tabela do qui-quadrado (df) - (#groups-1) = 4

 Teste homogêneo com nível de 0,01.

| GRUPO | ID/REP | VALORES | TRANS VALORES |
|-------|--------|---------|---------------|
| 1 | C1 | 9.0000 | 9.0000 |
| 1 | C2 | 8.0000 | 8.0000 |
| 1 | C3 | 9.0000 | 9.0000 |
| 1 | C4 | 10.0000 | 10.0000 |
| 2 | P1 1 | 7.0000 | 7.0000 |
| 2 | P1 2 | 6.0000 | 6.0000 |
| 2 | P1 3 | 4.0000 | 4.0000 |
| 2 | P1 4 | 5.0000 | 5.0000 |
| 3 | P2 1 | 5.0000 | 5.0000 |
| 3 | P2 2 | 6.0000 | 6.0000 |
| 3 | P2 3 | 7.0000 | 7.0000 |
| 3 | P2 4 | 3.0000 | 3.0000 |
| 4 | P3 1 | 6.0000 | 6.0000 |
| 4 | P3 2 | 4.0000 | 4.0000 |
| 4 | P3 3 | 9.0000 | 9.0000 |
| 4 | P3 4 | 7.0000 | 7.0000 |
| 5 | P4 1 | 7.0000 | 7.0000 |
| 5 | P4 2 | 7.0000 | 7.0000 |
| 5 | P4 3 | 6.0000 | 6.0000 |
| 5 | P4 4 | 10.0000 | 10.0000 |

Quadro de Resumo (Estatística de transformação dos dados) - Tabela 1 de 2

| GRP | ID | N | Min | Max | Média |
|-----|----|---|-------|--------|-------|
| 1 | C | 4 | 8.000 | 10.000 | 9.000 |
| 2 | P1 | 4 | 4.000 | 7.000 | 5.500 |
| 3 | P2 | 4 | 3.000 | 7.000 | 5.250 |
| 4 | P3 | 4 | 4.000 | 9.000 | 6.500 |
| 5 | P4 | 4 | 6.000 | 10.000 | 7.500 |

Quadro de Resumo (Dados de transformação da estatística) – Tabela 2 de 2

| GRP | ID | Variança | SD | SEM |
|-----|----|----------|-------|-------|
| 1 | C | 0.667 | 0.816 | 0.408 |
| 2 | P1 | 1.667 | 1.291 | 0.645 |
| 3 | P2 | 2.917 | 1.708 | 0.854 |
| 4 | P3 | 4.333 | 2.082 | 1.041 |
| 5 | P4 | 3.000 | 1.732 | 0.866 |

ANOVA (Tabela)

| SOURCE | DF | SS | MS | F |
|---------------|----|--------|-------|-------|
| Entre | 4 | 38.000 | 9.500 | 3.775 |
| Dentro (Erro) | 15 | 37.750 | 2.517 | |
| Total | 19 | 75.750 | | |

Valores críticos de F = 3.06 (0.05,4,15)

DUNNETTS TESTE - Tabela 1 de 2

Ho: Controle < Tratamento

| GRP | ID | Média | ORIGINAL UNITS | Teste-t (Sig) |
|-----|----|--------------|----------------|----------------|
| 1 | C | 9.000 | 9.000 | |
| 2 | P1 | 5.500 | 5.500 | 3.120 * |
| 3 | P2 | 5.250 | 5.250 | 3.343 * |
| 4 | P3 | 6.500 | 6.500 | 2.229 |
| 5 | P4 | 7.500 | 7.500 | 1.337 |

Valor da Tabela Dunnett = 2.36 (1 Valor ajustado, P=0.05, df=15,4)

DUNNETTS TESTE - Tabela 2 de 2

Ho: Controle < Tratamento

Número de Mínimo Significativamente Diferente %

| GRP | ID | Réplicas (IN ORIG. UNITS) | CONTROL | FROM CONTROL | CONTROL FROM CONTROL |
|-----|----|---------------------------|---------|--------------|----------------------|
| 1 | C | 4 | | | |
| 2 | P1 | 4 | 2.647 | 29.4 | 3.500 |
| 3 | P2 | 4 | 2.647 | 29.4 | 3.750 |
| 4 | P3 | 4 | 2.647 | 29.4 | 2.500 |
| 5 | P4 | 4 | 2.647 | 29.4 | 1.500 |