O MODELO DO LIGANTE BIÓTICO E SUAS APLICAÇÕES EM ECOTOXICOLOGIA

Adalto Bianchini

Universidade Federal do Rio Grande
Instituto de Ciências Biológicas
Rio Grande, RS, Brasil
dcfadalt@furg.br

inct
institutos nacionais
de ciência e tecnologia

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

CT-HIDRO

ECOTOXICOLOGIA INTEGRA CONCEITOS:

ECOLOGIA

Relação entre os seres vivos e o ambiente

- Diversidade
- Representatividade dos organismos
- Significado ecológico nos ecossistemas

X

TOXICOLOGIA

Efeitos dos poluentes sobre as comunidades biológicas

- Efeitos
- Químicos
- Mecanismo de ação
- Organismo

ECOTOXICOLOGIA

"a ciência que estuda os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos (animais ou vegetais), em nível organísmico, populacional e de comunidades, nos ambientes terrestre e aquático"

FOCOS DE ESTUDO DA ECOTOXICOLOGIA

- Emissões e entradas de poluentes no compartimento abiótico
- Distribuição e destino nos diferentes compartimentos
- Entrada e destino dos poluentes nas cadeias biológicas
- Formas de transferência na cadeia trófica
- Efeitos tóxicos qualitativo dos poluentes ao ecossistema
- Efeitos tóxicos quantitativo dos poluentes ao ecossistema

ECOTOXICOLOGIA

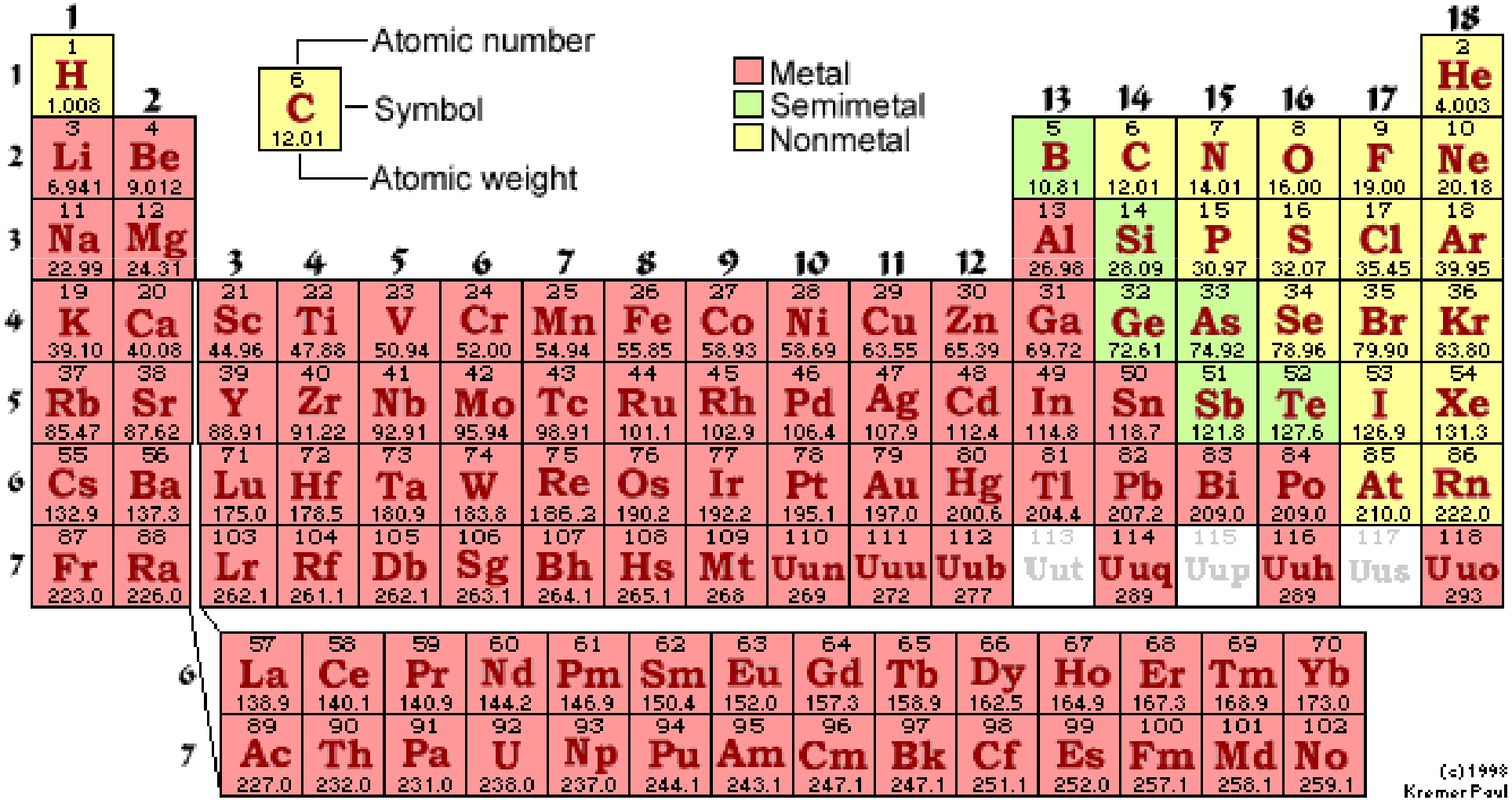
Agentes Químicos → **EFEITO**

<u>Propriedades:</u>
Transformação no ambiente
Potencialidade de bioacumulação
Persistência
Concentração ambiental
Dose administrada
Processos metabólicos

N° de organismos mortos ou vivos
Taxa de reprodução
Comprimento e massa corpórea
N° de anomalias
Incidência de tumores
Alterações fisiológicas

AMBIENTES AQUÁTICOS

ELEMENTOS QUÍMICOS



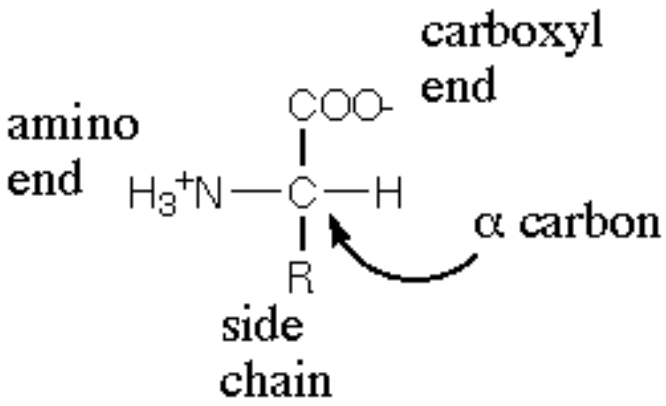
O que são os metais ? Qual a base de sua interação biológica ?

- Uma substância com elevada condutividade elétrica, brilho e maleabilidade, que facilmente perde elétrons para formar cátions

CLASSIFICAÇÃO DOS METAIS

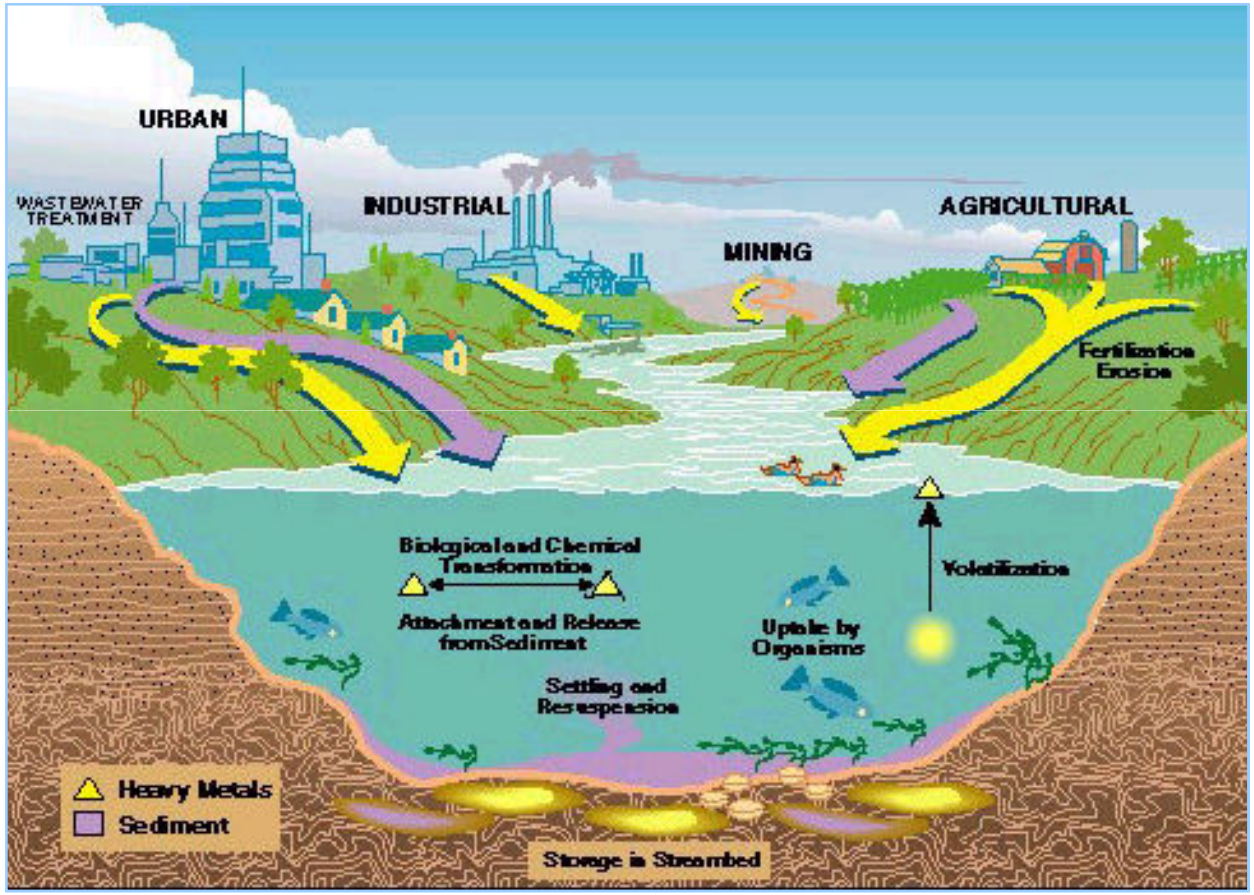
Class A (Afinidade pelo oxigênio)		**Class B (Afinidade pelo enxofre e nitrogênio)**
Cálcio Magnésio Manganês Potássio Sódio	Zinco Chumbo Ferro Cromo Cobalto Níquel Arsênio Vanádio	Cádmio Cobre Mercúrio Prata Poluentes importantes

- Elevada afinidade pelas proteínas e outros ligantes biológicos



METAIS

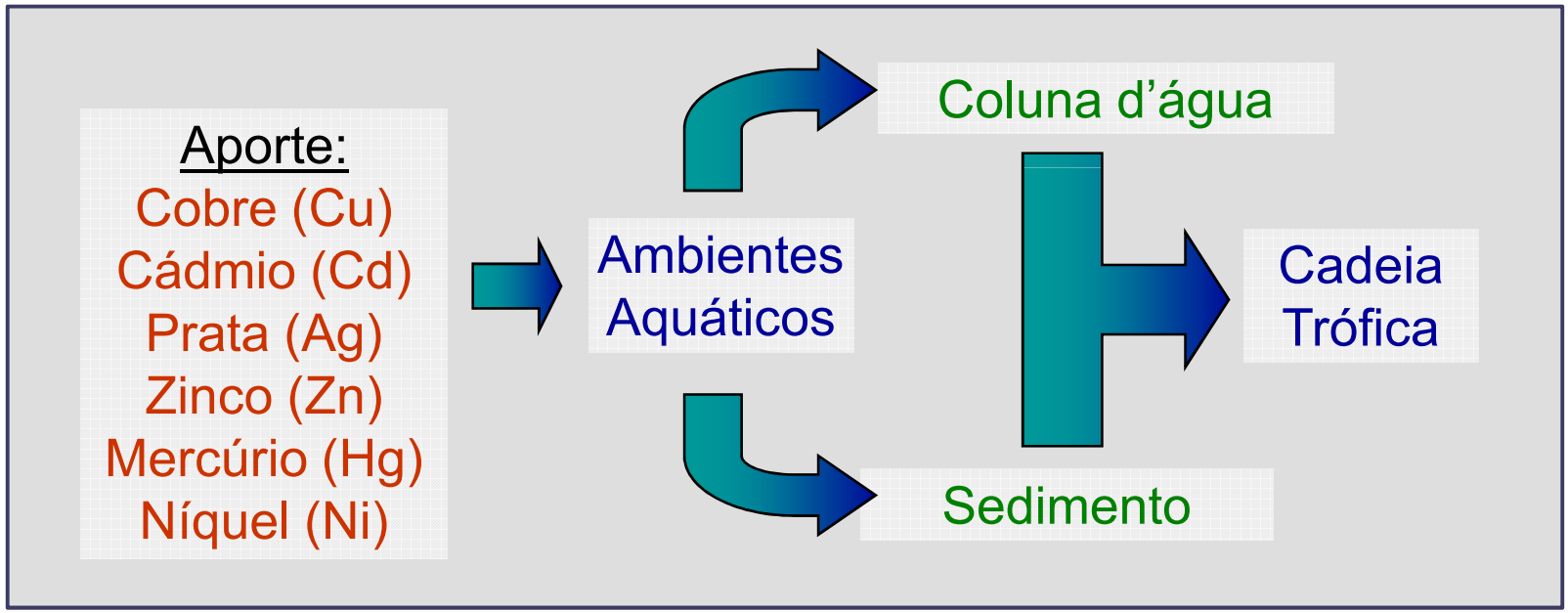
Aporte



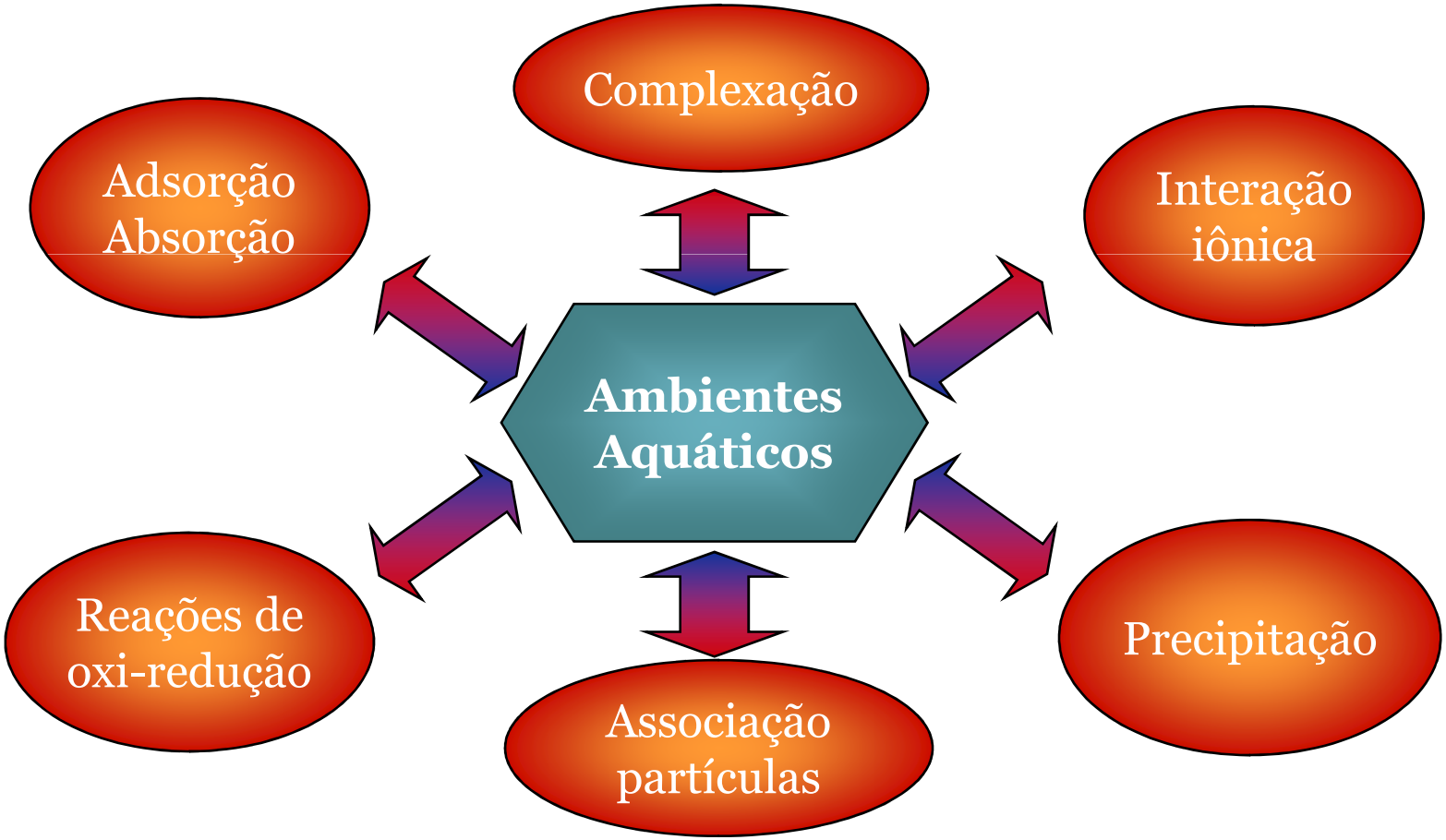
Natural → Vento, erosão continental, intemperismo das rochas, fontes hidrotermais e remobilização diagenética

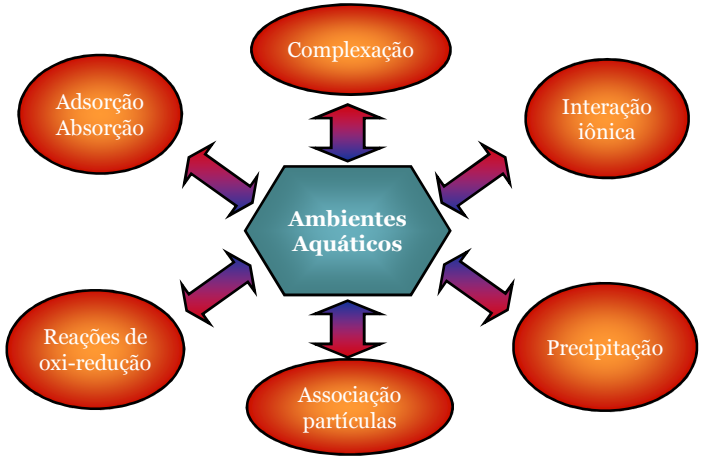
Atividades antrópicas → mineração, queima de combustíveis fósseis e despejo de dejetos

DINÂMICA DOS METAIS



METAIS - AMBIENTES AQUÁTICOS





- Espécie química do elemento no sistema

ESPECIAÇÃO QUÍMICA

Trace Element	Dominant Chemical Species[a] Soil	Water	Most Toxic Species[b]
Antimony (Sb)	$Sb^{III}O_x$?	$Sb(OH)^{6-}$?	?
Arsenic (As)	AsO_4^{3-}	AsO_4^{3-}; AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}
Barium (Ba)	Ba^{2+}	Ba^{2+}	Ba^{2+}
Beryllium (Be)	Be^{2+}; $Be_xO_y^{2x-2y}$	Be^{2+}	Be^{2+}
Bismuth (Bi)	Bi^{3+}?	Bi^{3+}?	?
Boron (B)	$B(OH)_3$	$B(OH)_3$	$B(OH)_3$
Cadmium (Cd)	Cd^{2+}	Cd^{2+}	Cd^{2+}
Chromium (Cr)	Cr^{3+}	Cr^{3+}; Cr^{6+}	Cr^{6+}
Cobalt (Co)	Co^{2+}	Co^{2+}	Co^{2+}
Copper (Cu)	Cu^{2+}	Cu^{2+}-fulvate	Cu^{2+}
Lead (Pb)	Pb^{2+}	$Pb(OH)^{+}$	Pb^{2+}
Manganese (Mn)	Mn^{4+}; Mn^{2+}	Mn^{2+}	Mn^{2+}
Mercury (Hg)	Hg^{2+}; CH_3Hg	$Hg(OH)_2$·, $HgCl_2$	CH_3Hg
Molybdenum (Mo)	MoO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	MoO_4^{2-}
Nickel (Ni)	Ni^{2+}	Ni^{2+}	Ni^{2+}
Selenium (Se)	H_2SeO_3; SeO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	SeO_4^{2-}
Silver (Ag)	Ag^{+}	Ag+	Ag^{+}
Tin (Sn)	$Sn(OH)_6^{2-}$?	$Sn(OH)_6^{2-}$?	?
Tungsten (W)	WO_4^{2-}	WO_4^{2-}?	?
Vanadium (V)	$V^{IV}O_x$?	?	?
Zinc (Zn)	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}

ACUMULAÇÃO E TOXICIDADE

↓

Características do elemento

Concentração e forma química

Disponibilidade para incorporação biológica

Essencialidade em processos metabólicos

↓

ESPECIAÇÃO

- Fatores Bióticos
- Fatores Abióticos

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

- pH (H^+)
- Alcalinidade (Carbonatos)
- Composição iônica (SALINIDADE)
- Dureza (Ca^{2+} e Mg^{2+})
- Matéria Orgânica Dissolvida (MOD)
- Temperatura (Energia Cinética)

pH

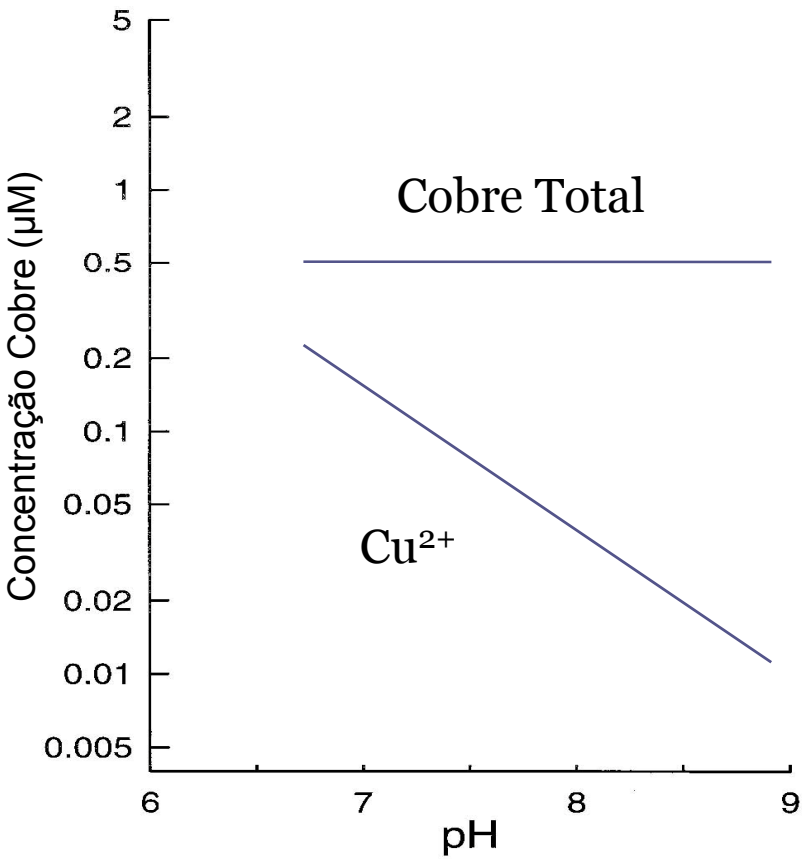
H+ H+ H+ H+
H+ H+ H+
H+ H+ H+ H+

- Determina o grau de hidrólise, polimerização, agregação e precipitação

- Dissociação dos metais = 1/pH
  Ex: Em pH baixo ocorre um aumento da dissociação de metais, elevando as concentrações de suas formas iônicas no meio

- Competição pelos sítios de ligação
  Ex: desprotonação do carbono orgânico dissolvido

pH



- A especiação química do cobre é altamente dependente do pH
- Em ambiente de água doce:

pH = 7,6 → 24% do cobre total se apresenta na forma de íon cúprico (Cu^{2+})

pH = 6 → 90% do cobre total pode estar sob a forma de Cu^{2+}

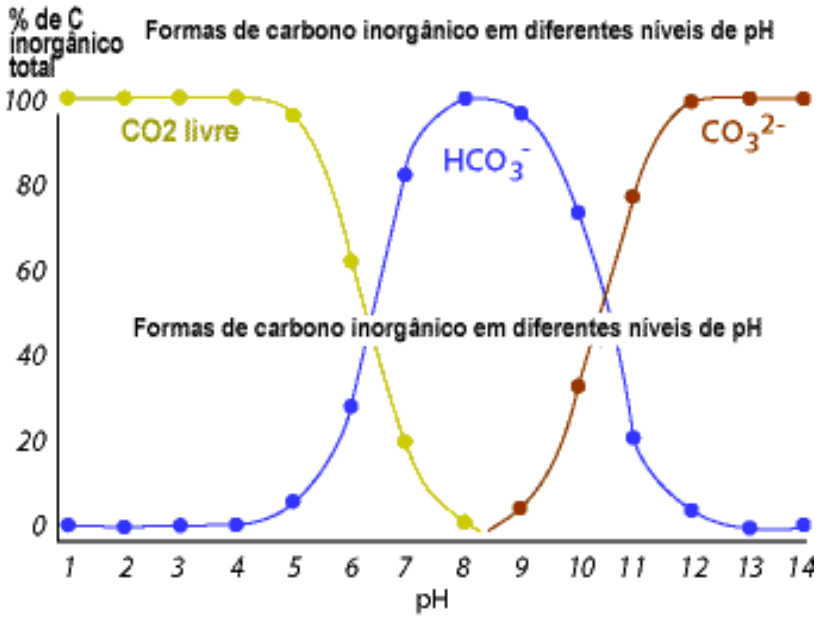
No entanto, a concentração de carbonatos no meio pode influenciar fortemente esta relação, pois o cobre forma complexos com os íons carbonato

ALCALINIDADE

Capacidade que um sistema aquoso tem para neutralizar ácidos sem perturbar de forma extrema as atividades biológicas que nele ocorrem

- Ocorre principalmente pela presença dos **carbonatos e bicarbonatos**

$CO_2 + H_2O$ <--> H_2CO_3(Acido carbônico) <--> HCO_3^-(bicarbonato)+ H^+ <--> CO_3^{2-} (carbonato)+ H^+

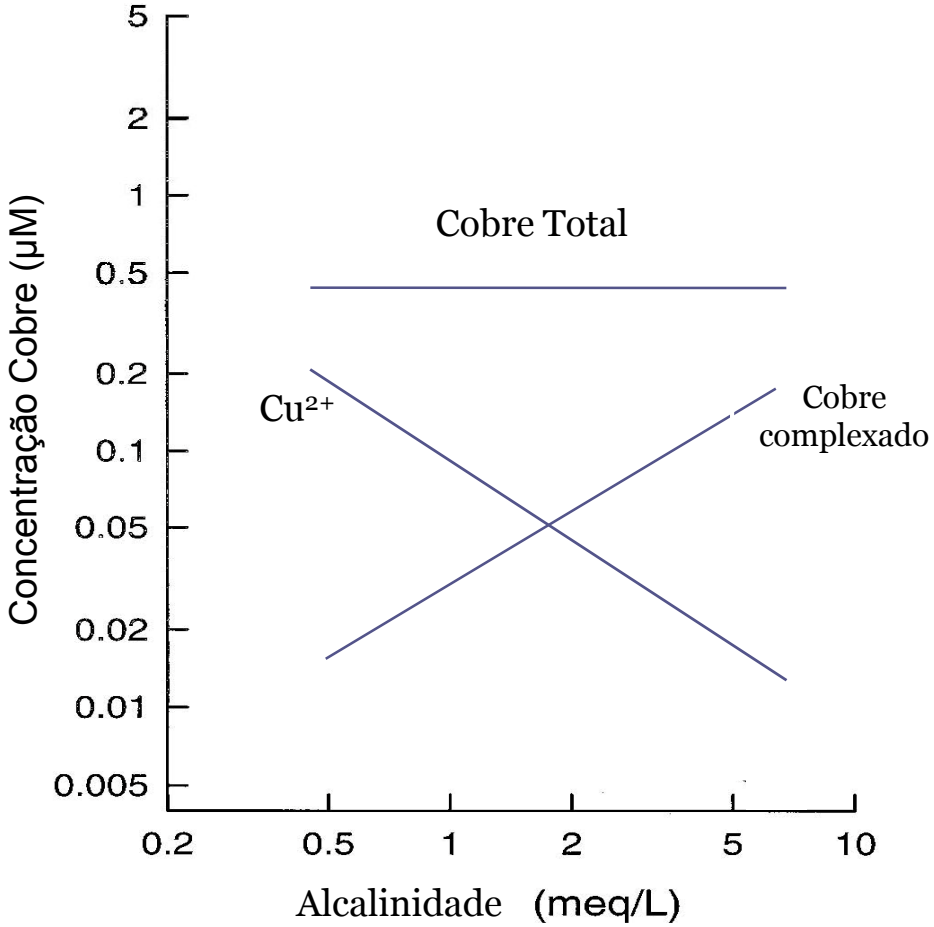


ALCALINIDADE

- A alcalinidade é mais importante em ambientes que apresentam maior força iônica, visto que a concentração de espécies carbonatadas aumenta com o incremento da salinidade

↑ Alcalinidade → ↑ [ ] espécies carbonatadas → ↑ [ ] complexos com metais

ALCALINIDADE



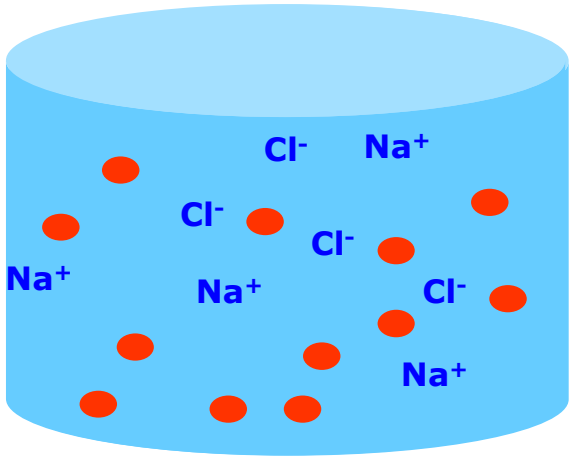
SALINIDADE

- [ ] sais em uma determinada massa d'água

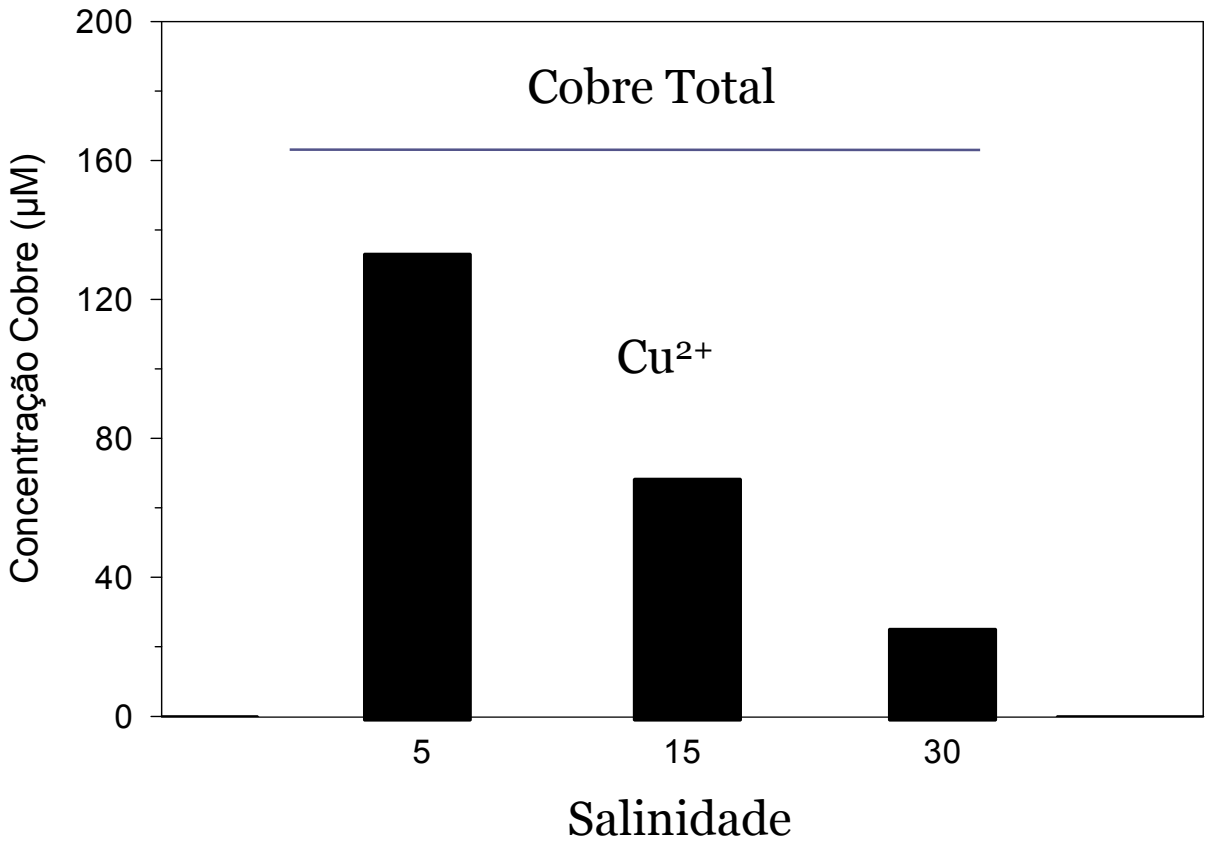
↑ [ ] Cátions → Competição pelo sítios de ligação

↑ [ ] Ânions → Formam complexos com os metais

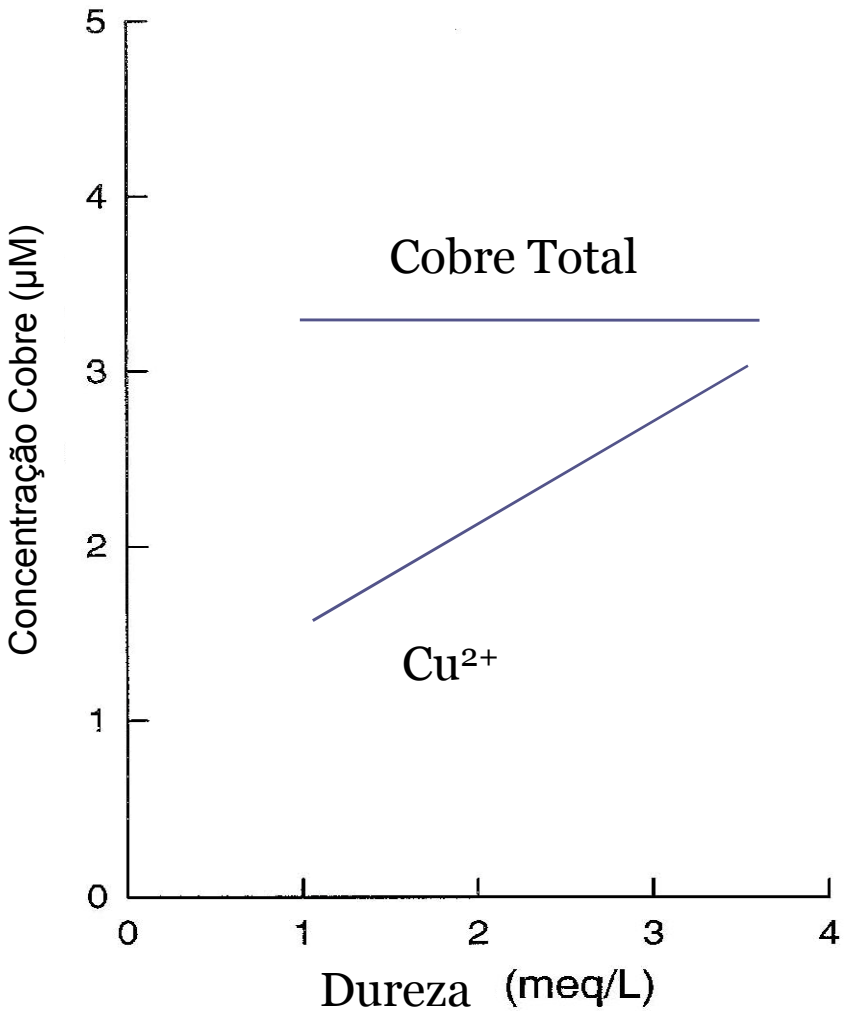
O cloreto (Cl^-) é um dos principais formadores de complexos inorgânicos no ambiente



SALINIDADE


Cobre Total
Cu²⁺
Concentração Cobre (µM)
200
160
120
80
40
0
5
15
30
Salinidade

DUREZA



- [ ]s de Ca^{2+} e Mg^{2+}
- Competem com os metais pelos sítios de ligação
- Em ambientes dulcícolas, a dureza é um fator de elevada importância para o estudo da especiação dos metais

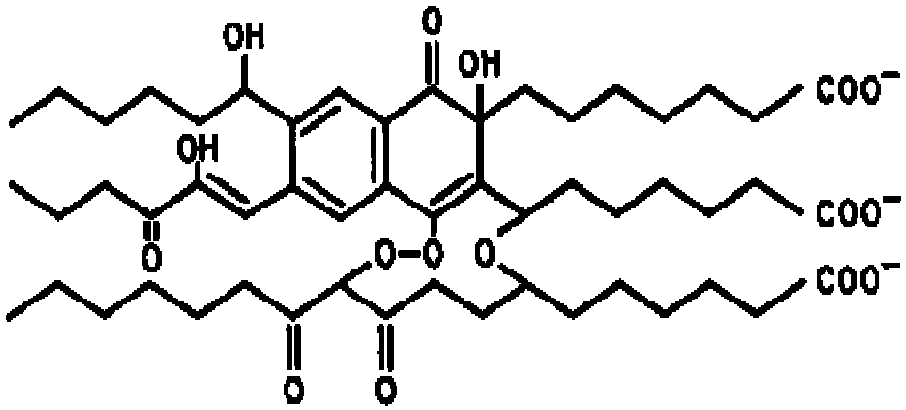
MOD

- Fração Filtrável (0,45 μM) da MON
- Constitui considerável parcela do total de COD
- Agente tamponante de íons metálicos

-COOH

-OH fenólico

Podem ser protonados e desprotonados na amplitude de pH



Altera a partição de metais passíveis de complexação, sequestrando ou liberando esses íons para o ambiente

MOD

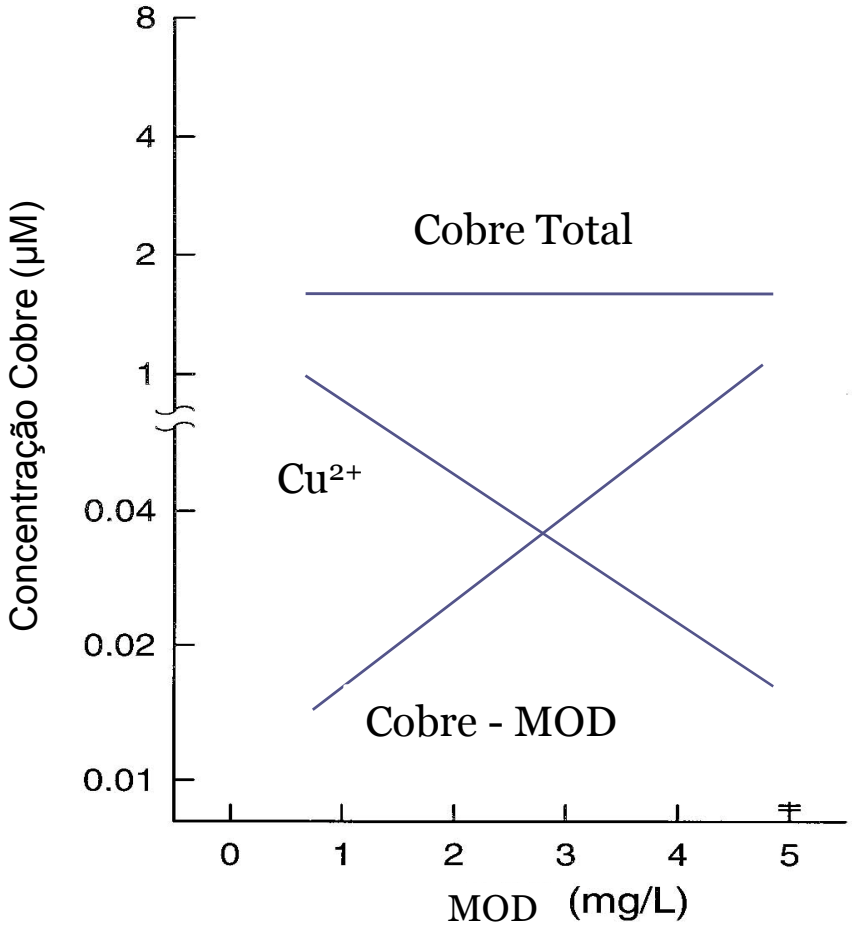
- Ácidos Húmicos

  - estrutura química complexa
  - compostos heterogêneos de ↑ PM
  - precipitam em pH ↓

- Ácidos Fúlvicos

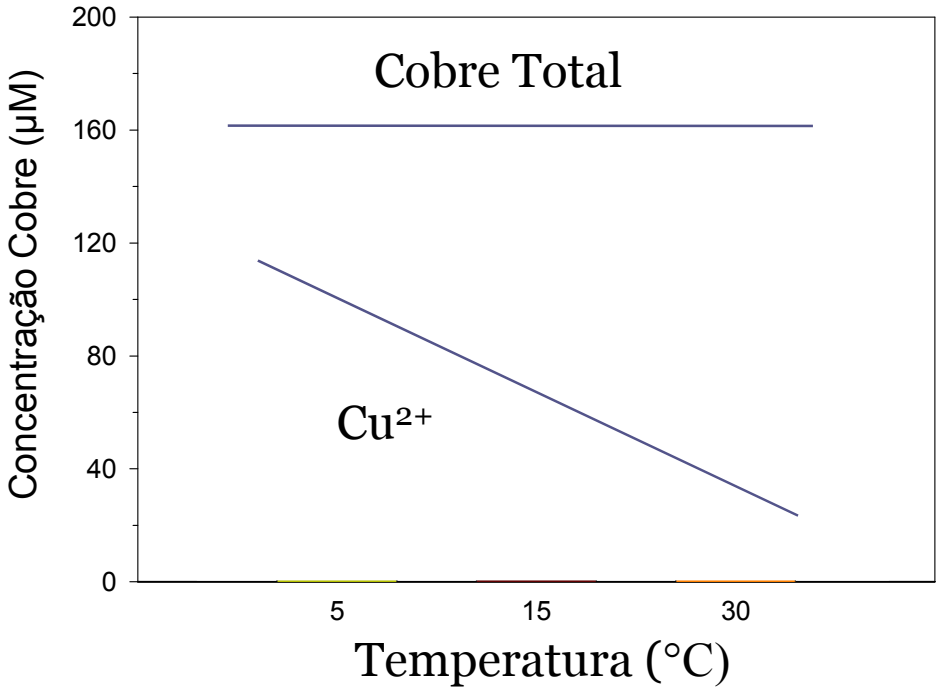
  - solúveis em ampla faixa de pH
  - possuem ↓ PM

MOD



- H_2O doce → > [ ] SH
- H_2O salgada → > [ ] SF

TEMPERATURA



- Quanto à temperatura, sabe-se que ela está inversamente relacionada com a solubilidade dos compostos químicos na água.

DINÂMICA DOS METAIS

Aporte

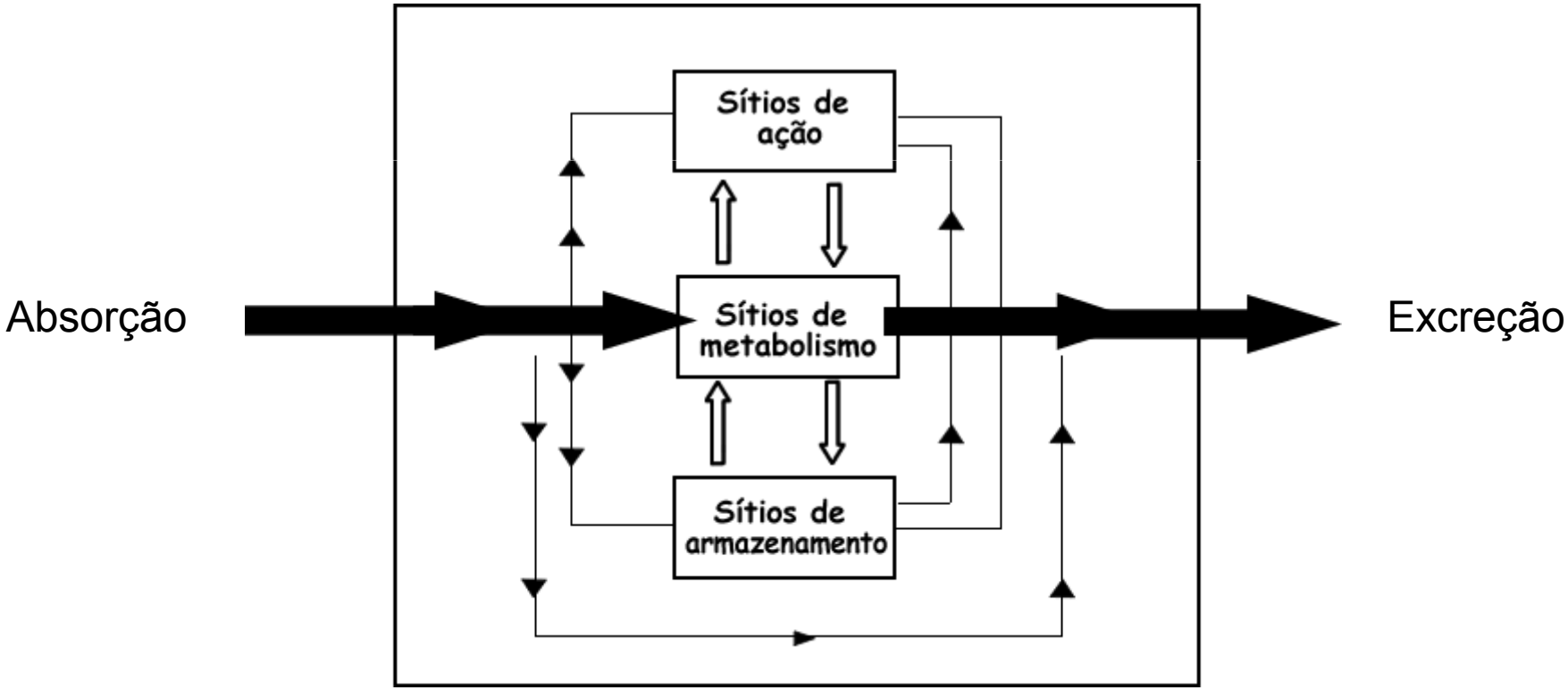
Especiação

↓

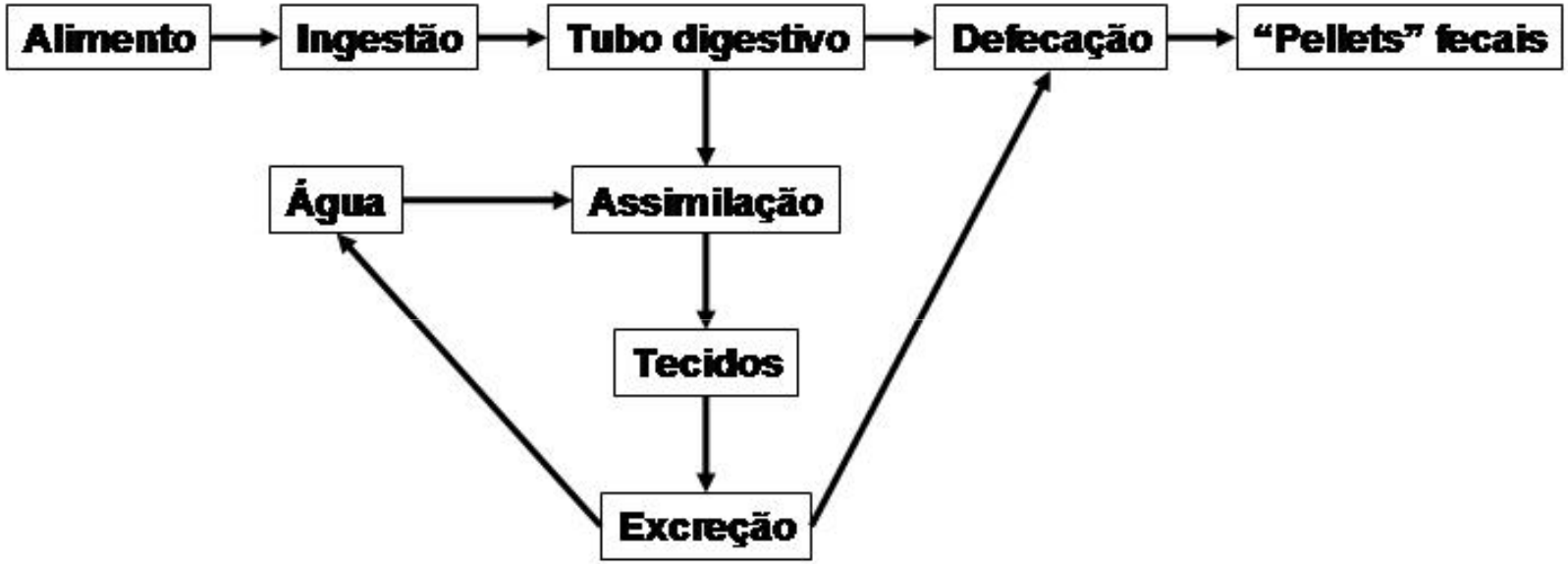
Biodisponibilidade →

Incorporação Biológica

INCORPORAÇÃO BIOLÓGICA



FLUXOS DE METAIS NOS ORGANISMOS



- Bioconcentração
- Bioacumulação
- Biomagnificação

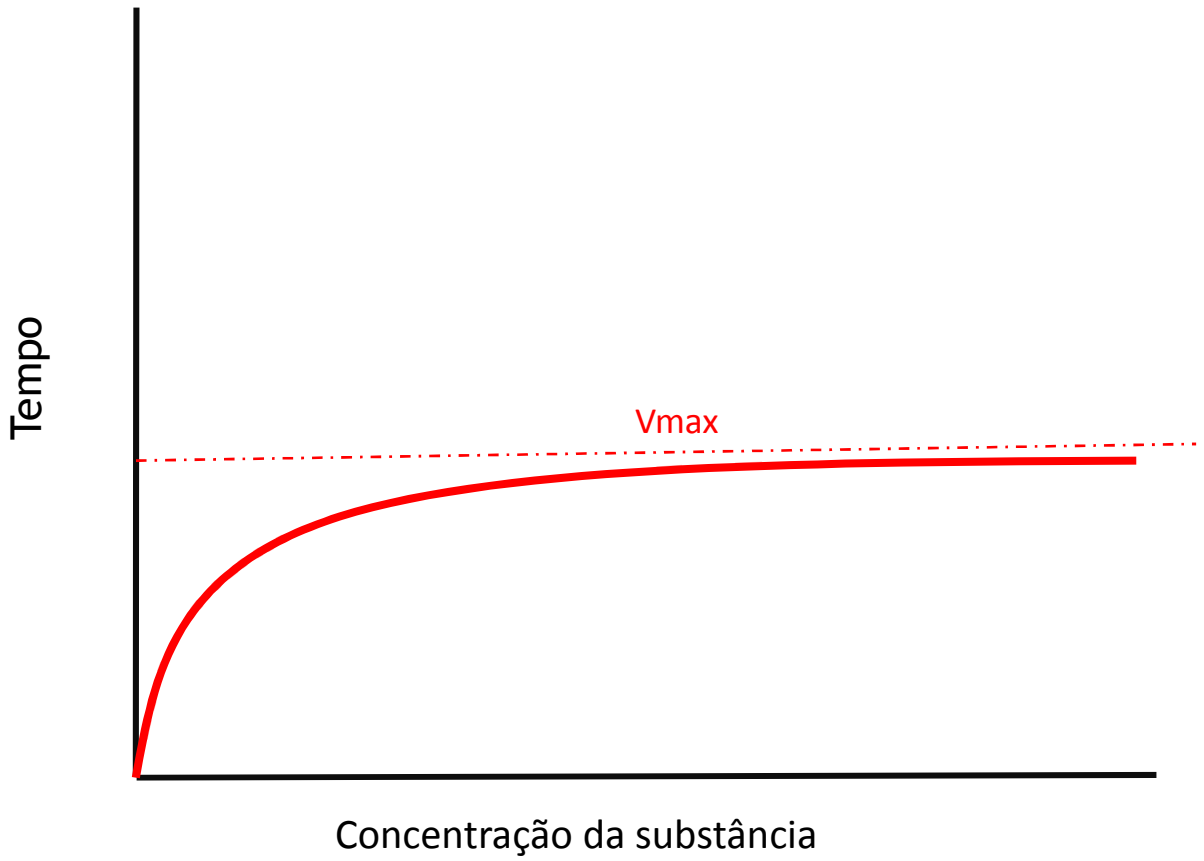
CINÉTICA DE ACUMULAÇÃO

- De acordo com o modelo de cinética de saturação, a interação entre o metal e os sítios de ligação não segue uma resposta linear face ao aumento da concentração do metal.

- Acumulação → Concentração de ligantes
  → Constante de afinidade

- A medida que a concentração de substrato aumenta, os sítios de ligação se tornam saturados e o e o nível máximo de interação (acumulação) é atingida.

CINÉTICA DE ACUMULAÇÃO



Toxicidade de metais

METAIS

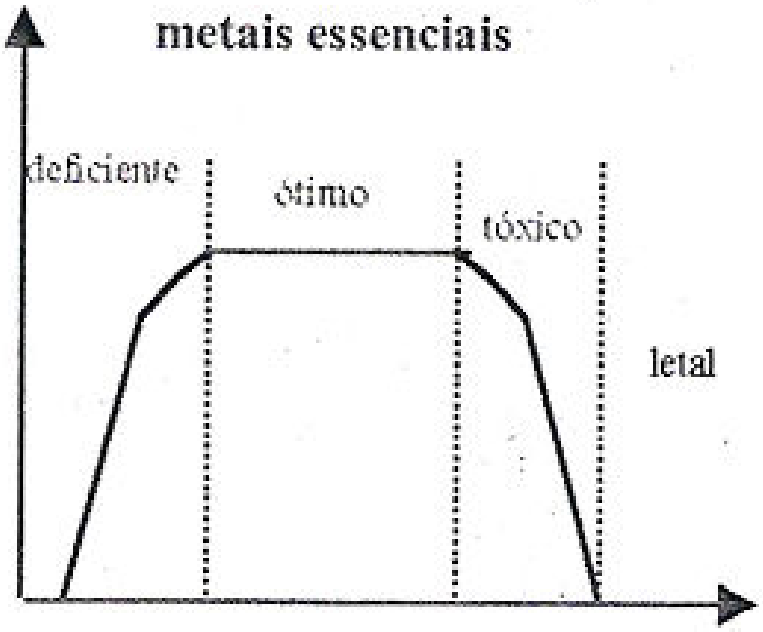
Essenciais

- 1/3 das enzimas requerem metais para seu funcionamento
  - Metalloenzimas
    - Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}
  - Metal que ativa enzimas
    - Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}

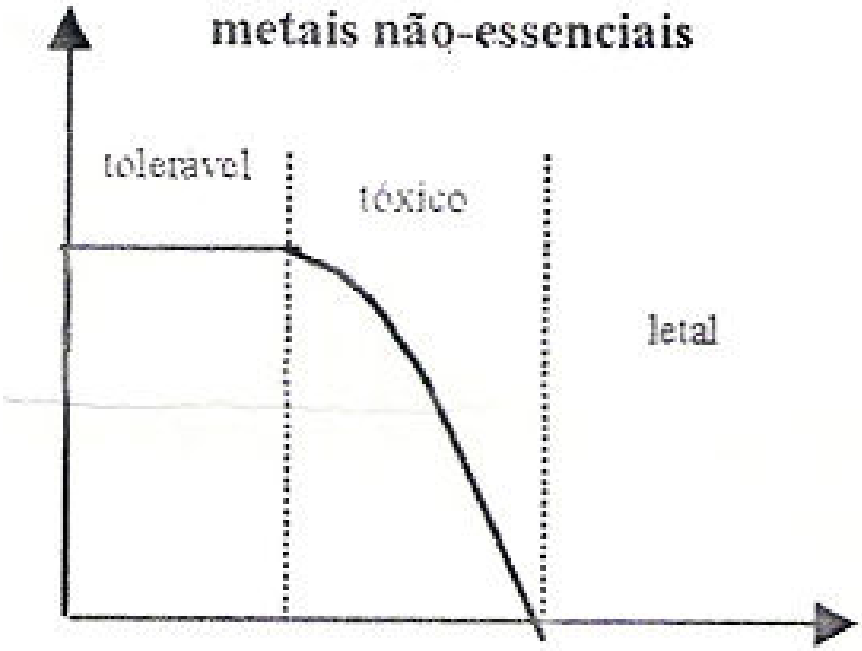
Não Essenciais

Ag^{+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}
Hg^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}

ESSENCIALIDADE DOS METAIS



Concentração do metal



Concentração do metal

MECANISMOS DE DETOXIFICAÇÃO DOS METAIS

- Biotransformação
  - Impossível para a maioria dos metais
  - Biotransformação do Hg deixa-o mais tóxico
- Ligação com ligantes intracelular
  - Reduz a quantidade da forma biologicamente ativa
- Deposição de grânulos de metais insolúveis

METALOTIONEINAS

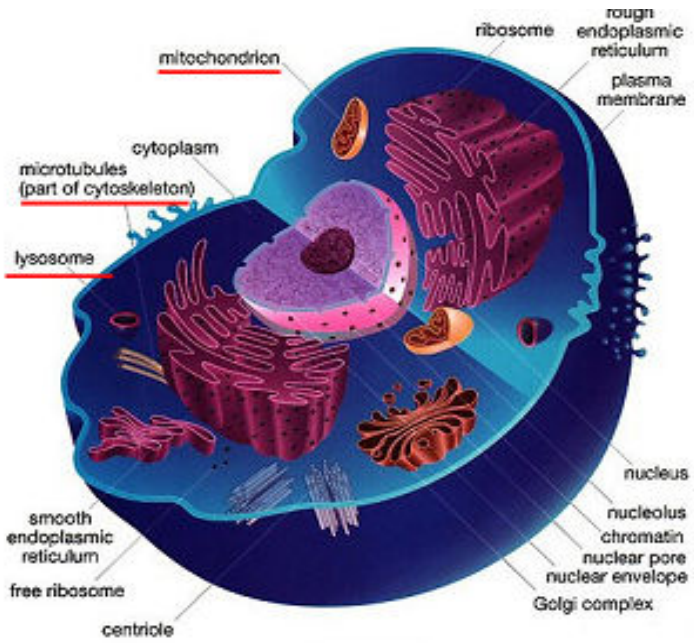
- Proteínas atuantes na homeostase dos micronutrientes eliminando o excesso de metais

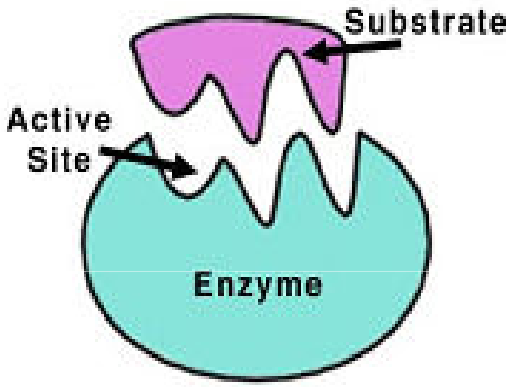
- Atuam pela quelação ou complexação dos metais com grupos sulfidrila, tornando o metal não reativo

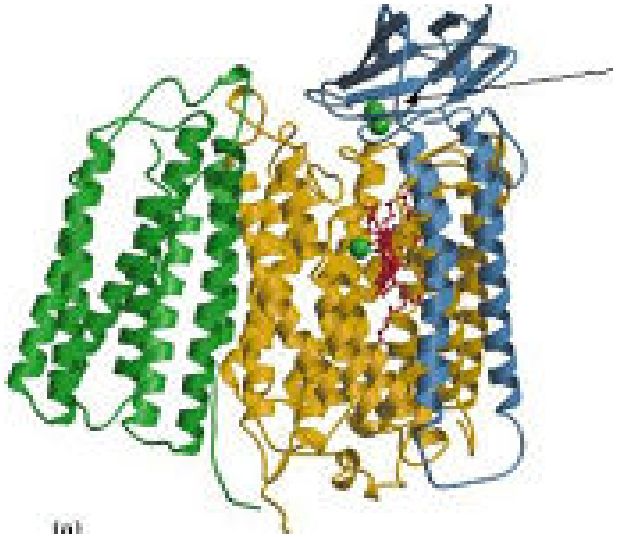
MECANISMOS DE AÇÃO DOS METAIS

Interação entre o íon metálico e o sítio de toxicidade

- Interação com as organelas celulares
- Formação de complexos metal – proteína







SÍTIO DE AÇÃO TÓXICA

- Brânquia:

Primeiro órgão de contato com a água e com os metais dissolvidos, de modo que a toxicidade dos metais está relacionada aos processos que ocorrem neste tecido, como iono e osmorregulação, respiração, e balanço ácido-base.

Em organismos menores como microcrustáceos, as brânquias podem estar ausentes e a acumulação/toxicidade ocorrer em diferentes tecidos.

BRÂNQUIA – REGULAÇÃO OSMÓTICA

- Animais de água doce → **hiperosmóticos**

[ ] osmótica de seus fluidos corpóreos é > meio

- H_2O → flui osmoticamente para o interior do organismo.
- Solutos → tendem a se difundir para o meio externo, pois a concentração osmótica interna é superior.
- Excreção do excesso de H_2O→ elimina solutos

O animal capta íons ativamente a partir do meio, sendo que as brânquias são os órgãos responsáveis pelo transporte destes íons.

BRÂNQUIA – BALANÇO IÔNICO

- As brânquias realizam o balanço iônico e osmótico através de trocas iônicas que estão intimamente associadas com a atividade de 2 enzimas:

1) Na^+, K^+-ATPase → membranas basolaterais plasmáticas

- Função: transporte ativo de Na^+ e K^+ e a manutenção do gradiente eletroquímico

Gradiente eletroquímico

- O influxo Na^+ do meio externo via membrana apical

Trocador Na^+/H^+,

Canal de sódio acoplado a uma bomba protônica

- O influxo de Cl^- através do trocador Cl^-/HCO_3^-.

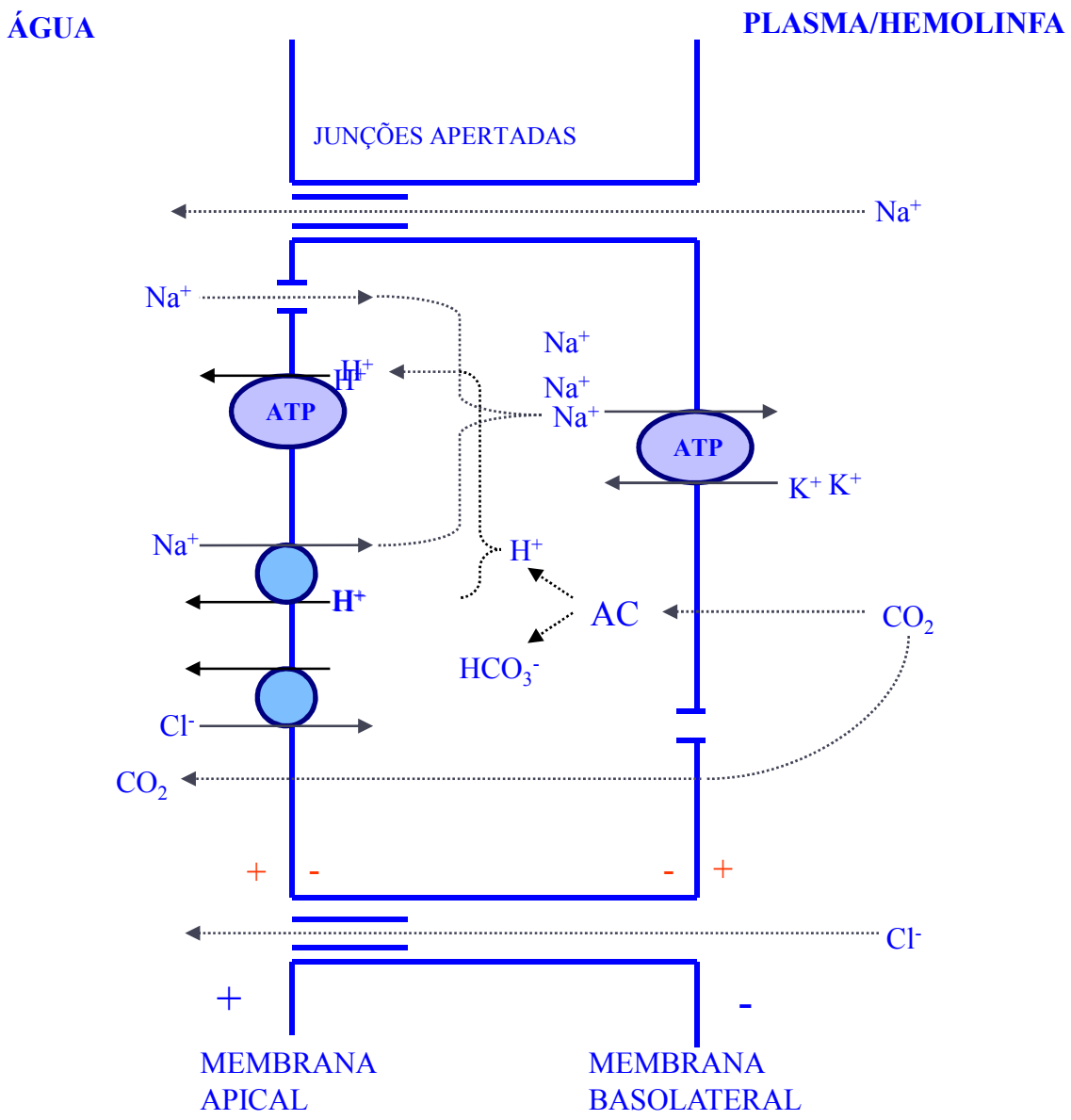
BRÂNQUIA – BALANÇO IÔNICO

2) Anidrase carbônica → catalisa a formação de bicarbonato e prótons a partir da hidratação do gás carbônico

$(CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-)$,

Além dos prótons, utilizados na troca Na^+/H^+, a anidrase carbônica fornece também HCO_3^-, o qual é secretado em contrapartida à assimilação de Cl^-.

Modelo esquemático geral do transporte de íons através do epitélio branquial em peixes de água doce.

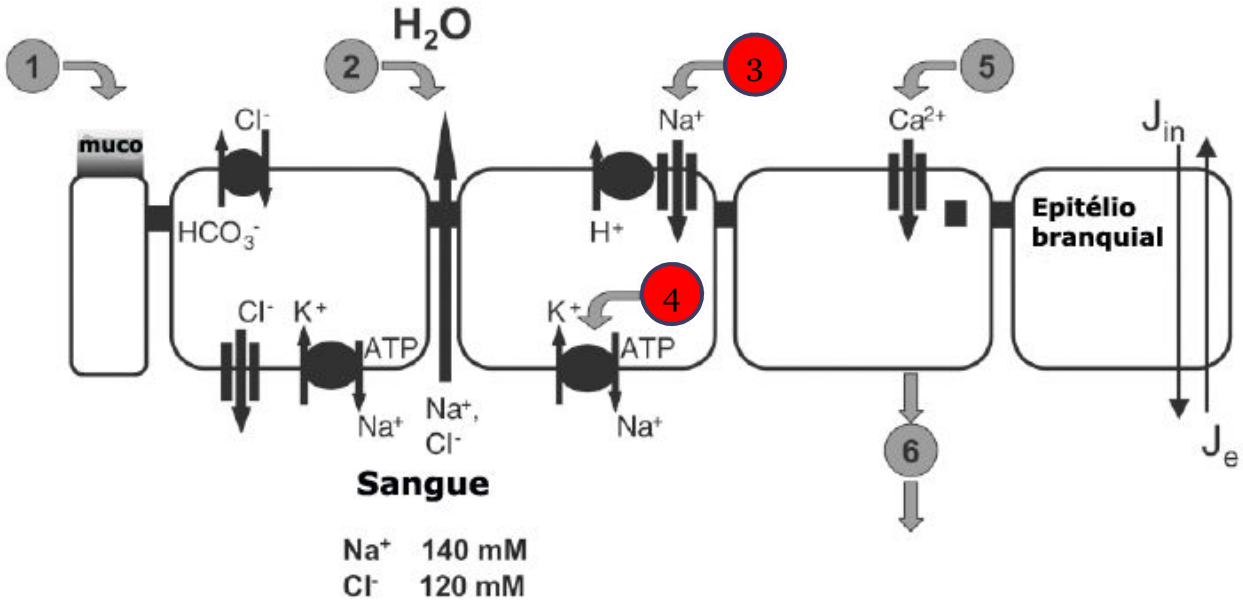


Grosell *et al.* 2002

MECANISMOS DE AÇÃO DO COBRE

Tóxico Ionorregulatório

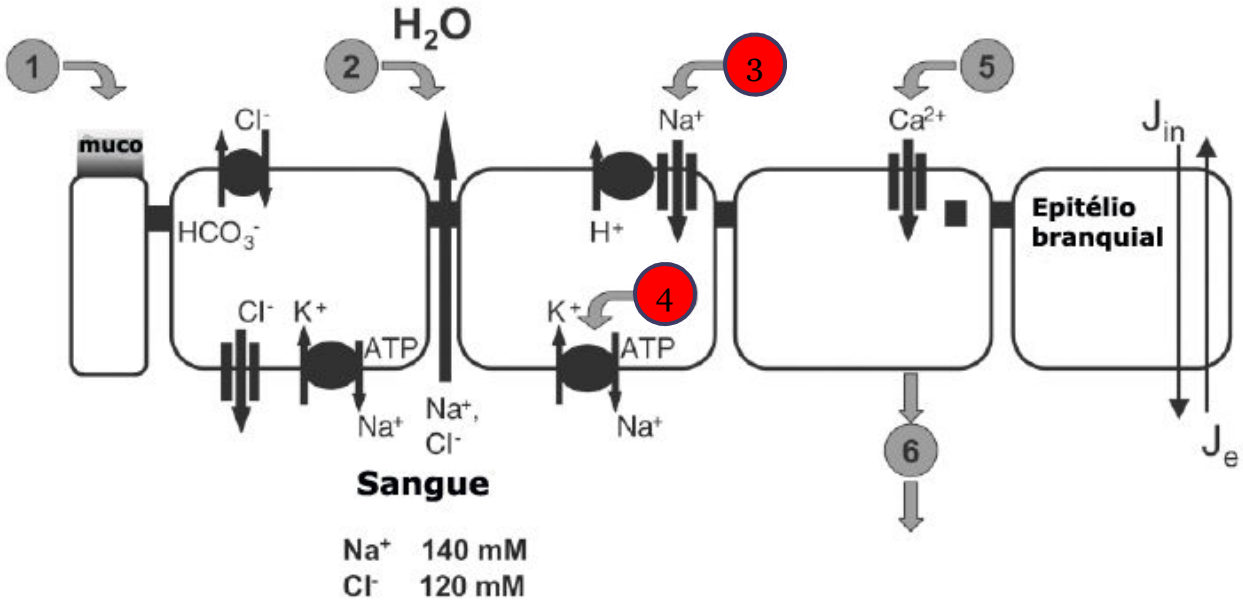
- Inibi a Na^+,K^+-ATPase → reduz o influxo de Na^+ pela membrana apical
- Inibição da anidrase carbônica → reduz o transporte de Na^+ através da depleção do trocador Na^+/H^+ ou da bomba de prótons



MECANISMOS DE AÇÃO DA PRATA

Tóxico Ionorregulatório

- Inibi a Na^+,K^+-ATPase → reduz o influxo de Na^+ pela membrana apical



MECANISMOS DE AÇÃO DO ZINCO

- 2 mecanismos distintos

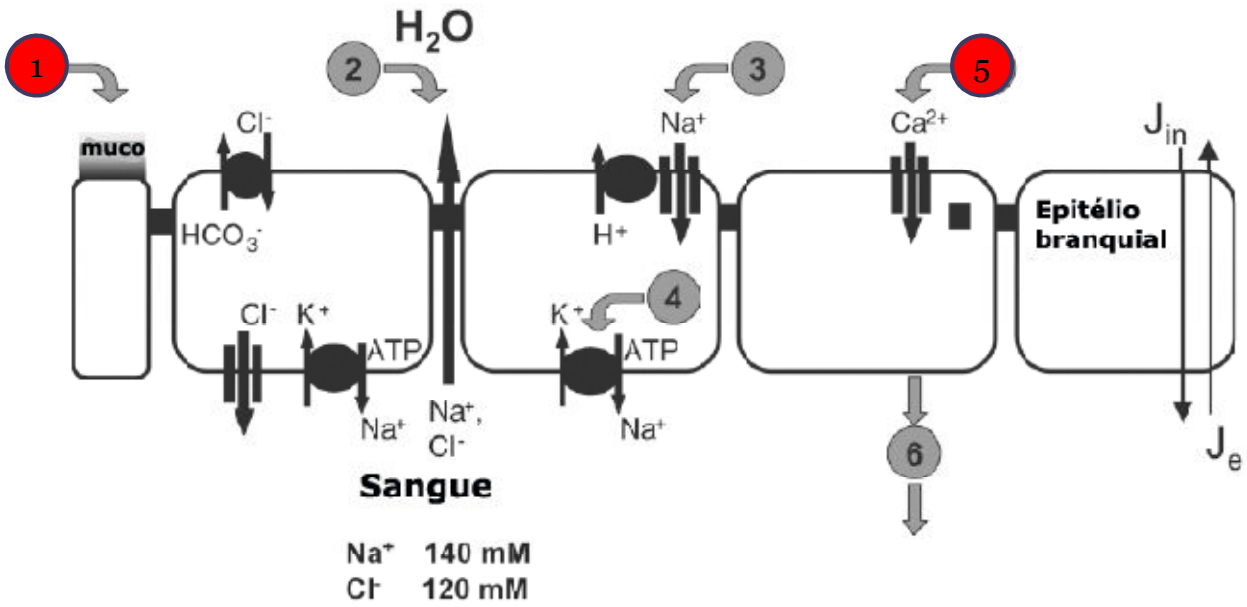
[ ] subletais:

- **hipocalcemia** pela interferência da absorção de cálcio pelo canal de cálcio na membrana apical. Isso ocorre pelo fato do Zn^{2+} possuir maior afinidade pelo canal de Ca^{2+} que o próprio Ca^{2+}.
- **inibição da anidrase carbônica** nas brânquias e nas células sanguíneas.

[ ] letais:

- **hipoxia** causada por dano nas brânquias. Elevados níveis de zinco causam a separação do epitélio branquial das lamelas levando a diminuição da pressão parcial de oxigênio (pO_2) do sangue aórtico, podendo resultar em morte.

MECANISMOS DE AÇÃO DO ZINCO



MECANISMOS DE AÇÃO DO CÁDMIO

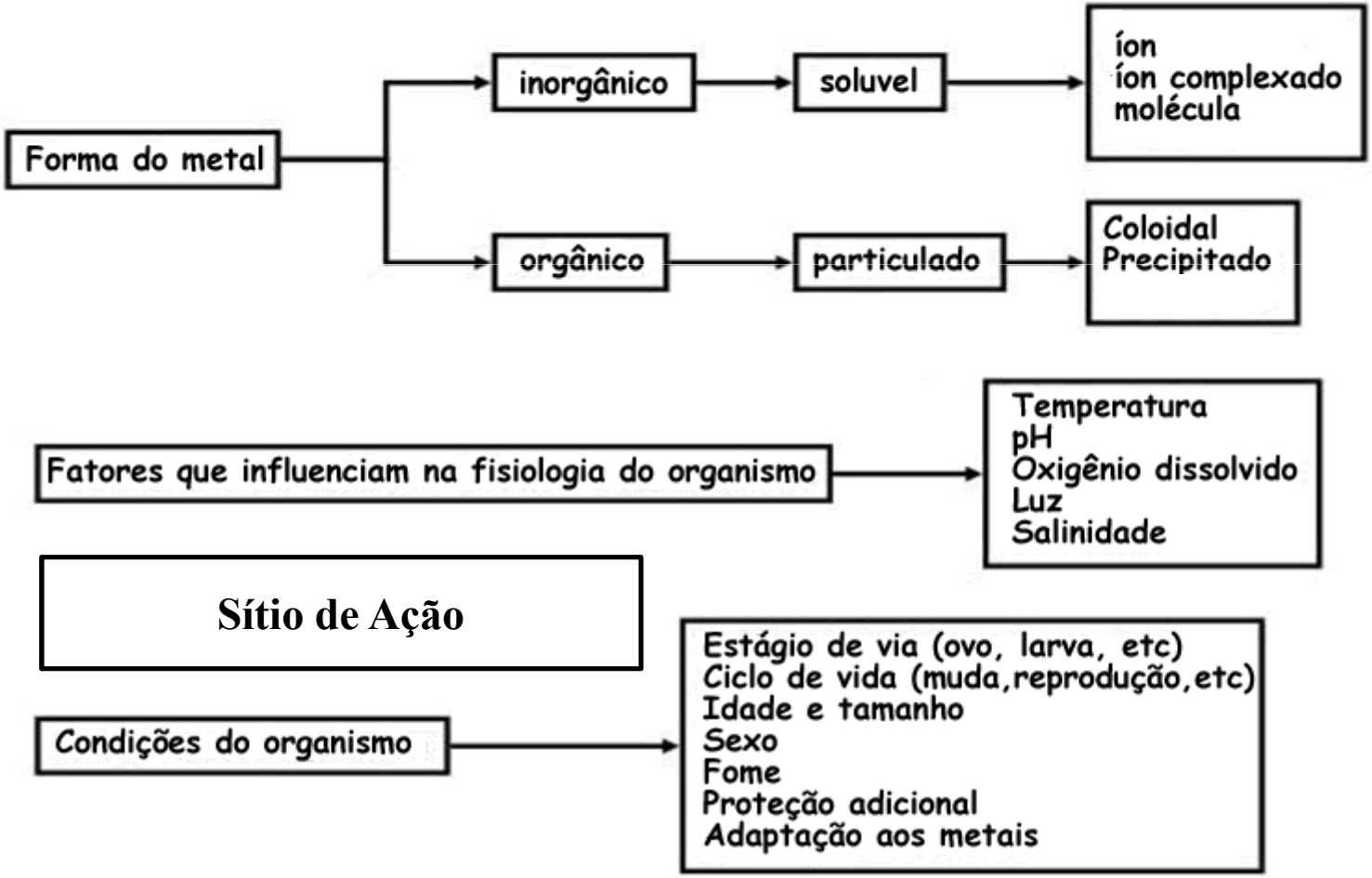
- Um dos elementos mais tóxicos aos organismos vivos
- Exerce seu efeito tóxico ligando-se aos grupos sulfidrilas das proteínas e provocando quebras na fita simples de DNA.
- É capaz de interromper a fosforilação oxidativa.
- Compete com outros metais por sítios de ligação nas células.
  Ex: ocupa o lugar no Zn^{2+} numa série de enzimas
- Entra na brânquia via canal de Ca^{2+}, inibindo a entrada de Zn^{2+} e Ca^{2+}

MECANISMOS DE AÇÃO DO CÁDMIO

- O Cd^{2+} pode se complexar com compostos orgânicos formando compostos organometálicos tóxicos.

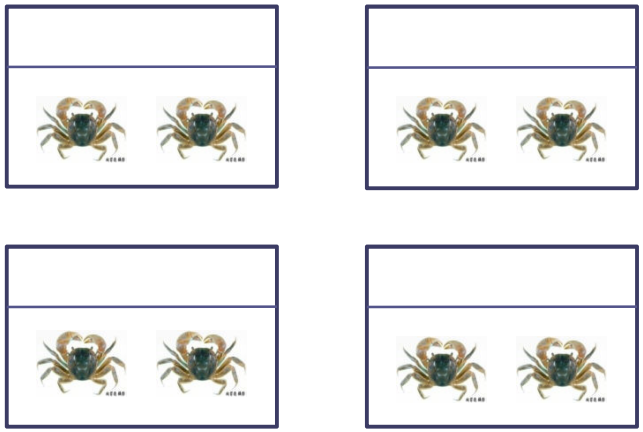
A ligação com compostos orgânicos aumenta a lipofilicidade do metal, facilitando seu transporte através das membranas celulares, aumentando a gama de efeitos tóxicos causados por este elemento

FATORES QUE INFLUENCIAM A TOXICIDADE DOS METAIS



ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

- TESTE DE TOXICIDADE



- Tempo
- Contaminante
- Controle
- Organismos
- Condições constantes

Resposta: ?

Escolha do Organismo teste:

- Representatividade
- Importância ecológica
- Facilidade de manutenção em laboratório
- Estabilidade genética (populações uniformes)

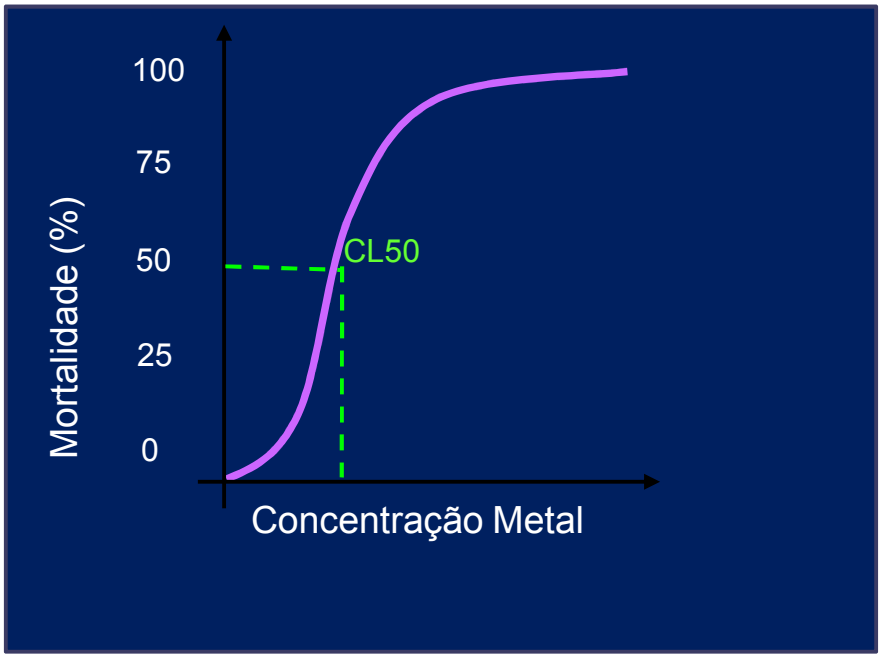
Expressões dos Efeitos Tóxicos

CE_{50} = concentração efetiva que afeta 50% da população

CL_{50} = concentração letal para 50% da população

CENO = concentração de efeito não observado

CEO = concentração de efeito observado



Regulamentação da descarga de compostos químicos

Metais são potencialmente tóxicos e a química da água influencia na especiação e biodisponibilidade destes elementos

- Necessidade de regulamentação da emissão de metais no ambiente
- Quanto foi lançado?

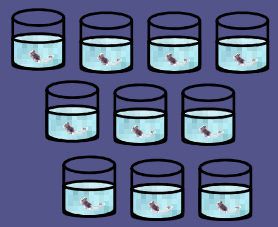
- Relação entre exposição e efeito
    - CEO (LOEC- lowest observed effect concentration)
    - CENO (NOEC – non effect concentration)
- Toxicidade aguda e crônica
- Avaliação de risco

Histórico do BLM

- Critérios de qualidade de água (WQCs – water quality criteria)

- Baseados na concentração de metal total

ORGANISMO TESTE



- **N = 10**
- **50 mL**
- **0,02 a 0,32 mg/L**
- **Duração de 24 h.**

→ CENO ou CEO

↓

Padrões de qualidade de água

Histórico do BLM

- Testes de toxicidade
  - Concentração de exposição x efeito observado

Testes sob condições de laboratório

x

Testes sob condições de campo

Níveis de Cu no ambiente > CEO

Sério risco ambiental

Menor toxicidade

Histórico do BLM

-WQCs baseadas em testes de toxicidade sob condições de laboratório → SUPERPROTEÇÃO

WER – water effect ratio

$$WER = CL50_{campo} / CL50_{lab}$$

$$\mathbf{WQC_{campo} = WER \times WQC}$$

Grande demanda

- *Resultados não confiáveis*
- *Resultados difíceis de interpetrar*

Histórico do BLM

Testes sob condições de laboratório

≠

Testes sob condições de campo

↓

Proteção contra toxicidade

Características Químicas da água

- -Dureza
- - pH
- - matéria orgânica

Histórico do BLM

-Dureza
- pH
- matéria orgânica

→ Influencia a especiação de metais

↓

Nem todo metal presente no ambiente exerce toxicidade

← **Metal dissolvido**

Níveis de metal > WQCs → ausência de efeitos tóxicos

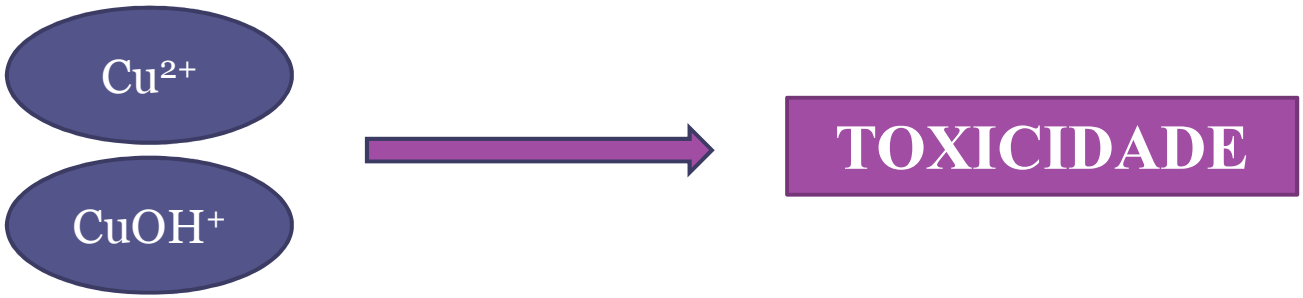
Histórico do BLM

- Como explicar a influência da química da água na toxicidade?

MODELOS

Um modelo matemático é uma representação ou interpretação simplificada da realidade, ou uma interpretação de um fragmento de um sistema. É, portanto, uma estrutura composta de constantes, relações e funções definidas num conjunto

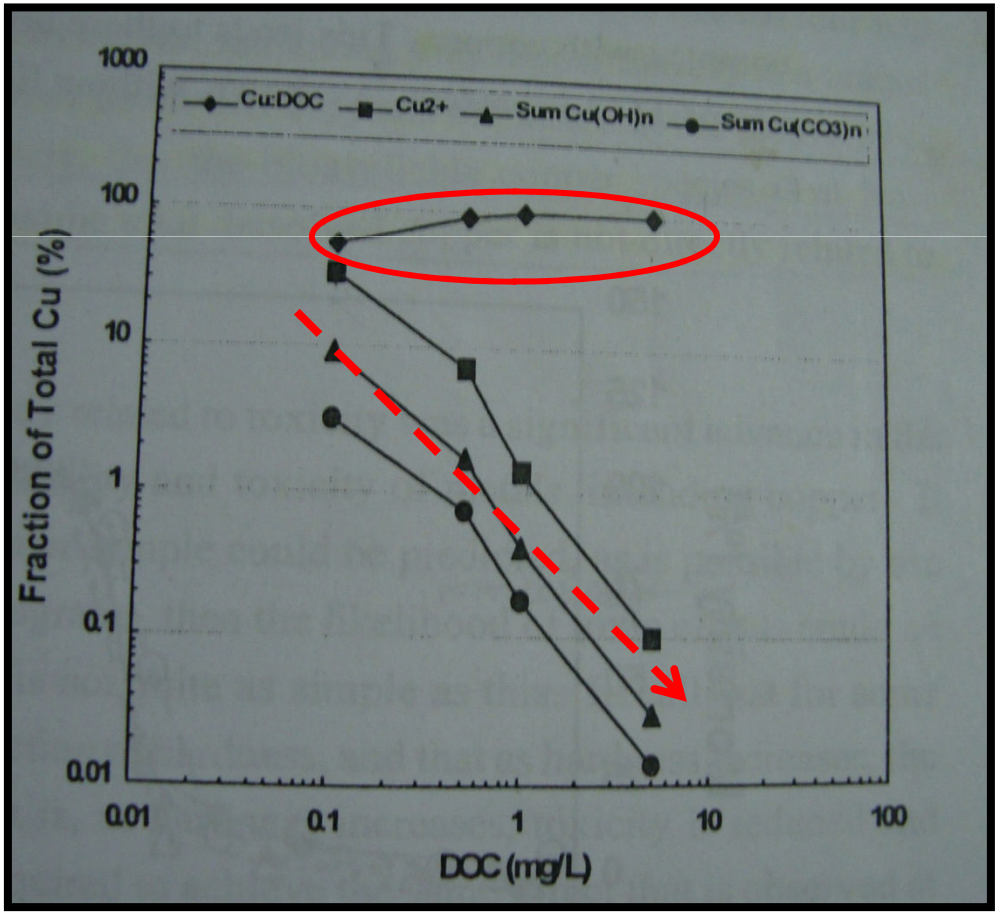
- Pagenkopf *et al*. (1974) – química sobre especiação de cobre



Histórico do BLM

- Sunda & Hansen (1979)

COD → redução da concentração de Cu^{2+}



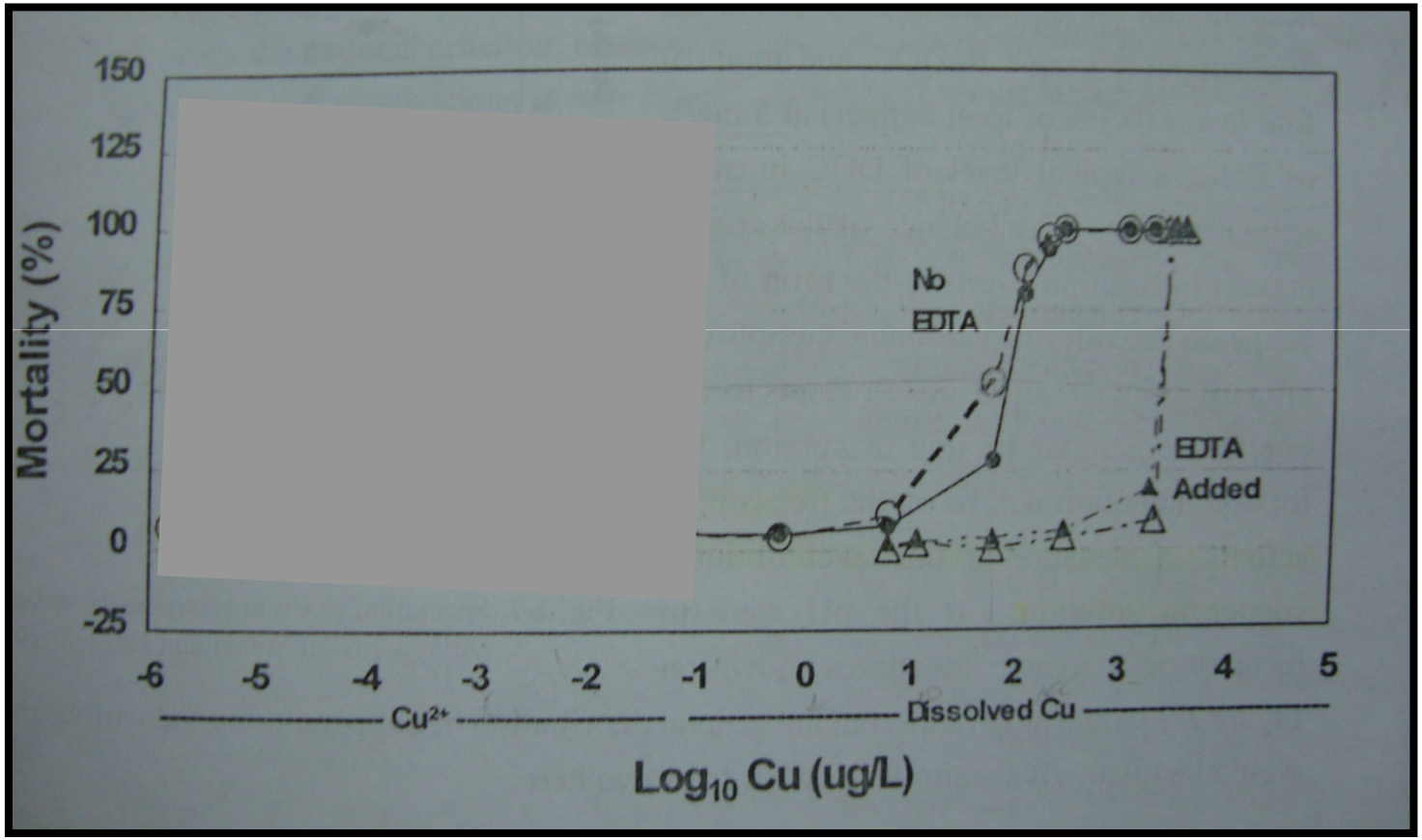
Espécies livres

↕

Biodisponibilidade

Histórico do BLM

COD → redução da concentração de Cu^{2+}

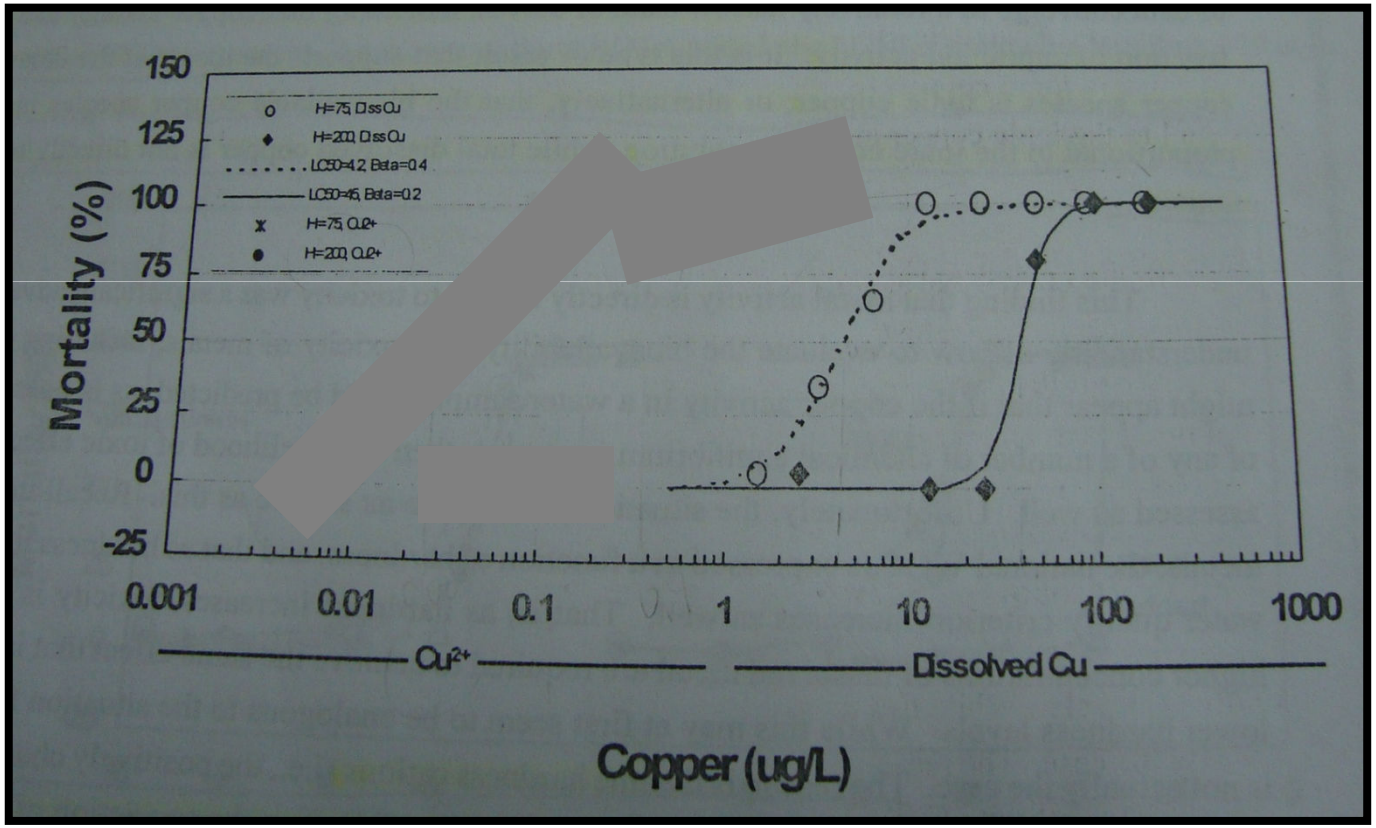


Toxicidade dada por uma concentração fixa de Cu^{2+}

Anderson & Morel 1978

Histórico do BLM

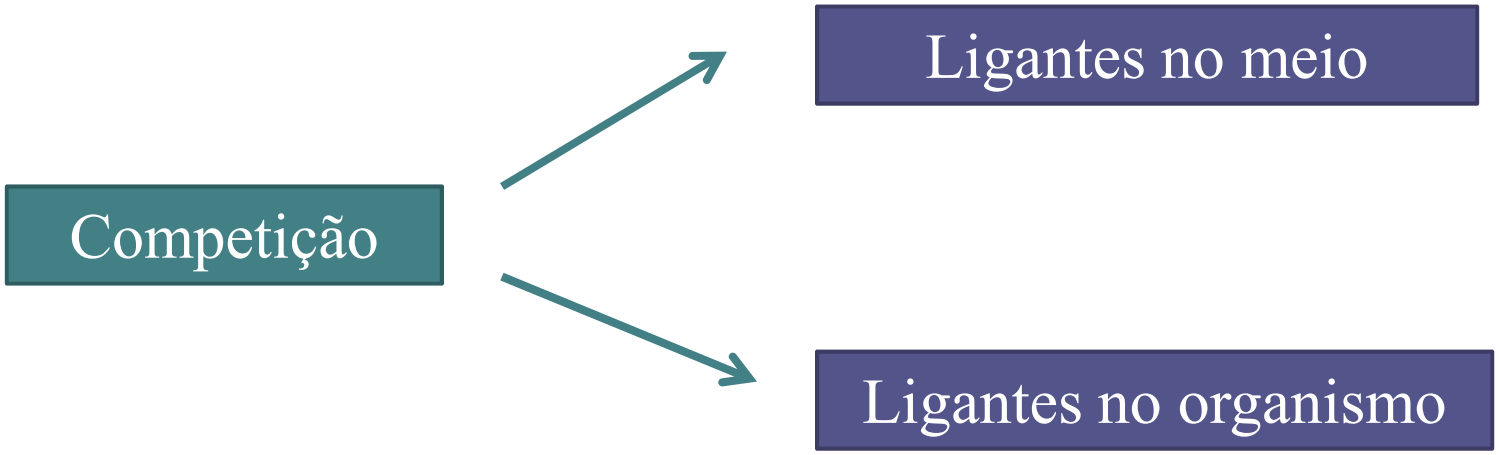
- Papel da Dureza ????



Hall *et al.* 1998

Histórico do BLM

- Papel da Dureza



Histórico do BLM

Competição + Complexação

↓

BIODISPONIBILIDADE

↓

TOXICIDADE ?

Histórico do BLM

- GSIM (Gill Surface Interaction Model) - Pagenkopf *et. al* (1983)

  - Papel da dureza – OK
  - Papel do Na^+ e H^+ = dureza

  } competição

Brânquia como "ligante biótico"

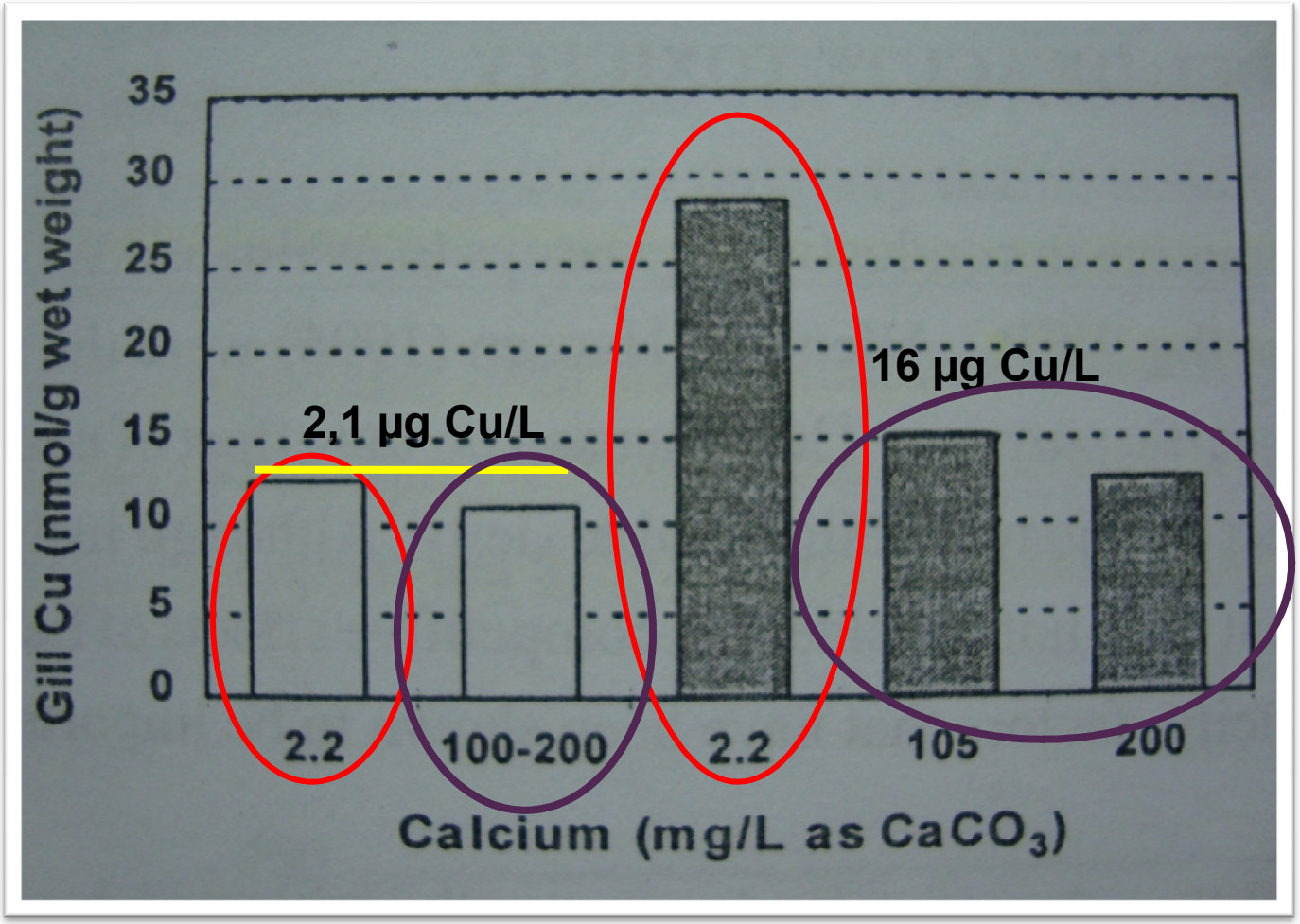
Ligante biótico é o sitio de ação de toxicidade de um agente químico no organismo

- Primeiro órgão de contato entre os organismos aquáticos e o meio ambiente

  - Metais → Distúrbios na ionorregulação

Histórico do BLM

- Interações metal-brânquia → Competição entre os cátions da dureza e o metal



Playle *et al.* 1992

Histórico do BLM

❖ *Mecanismos de acumulação ??????????*

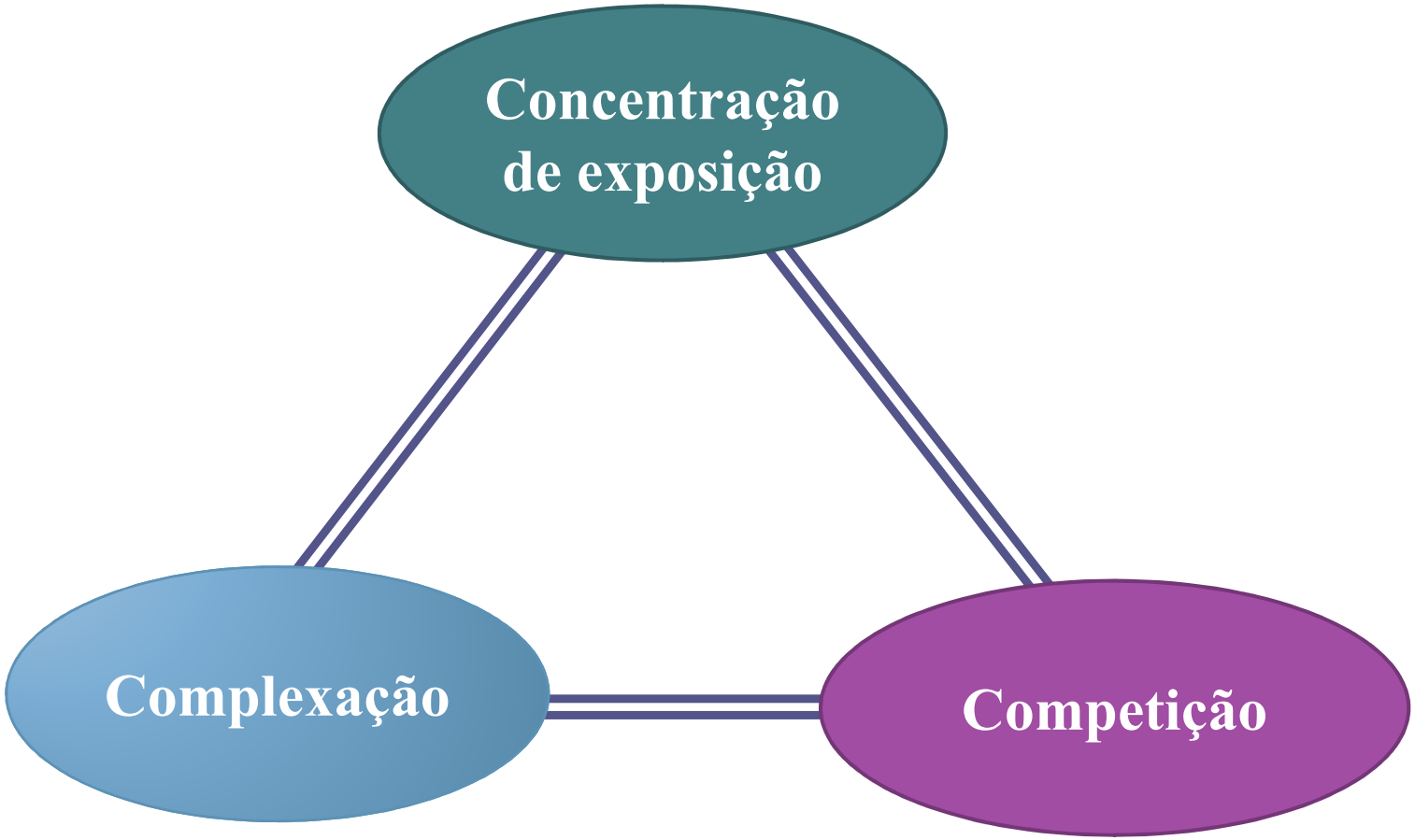
- Densidade dos sítios de ligação

- Constantes de ligação

É uma constante de equilíbrio químico que determina a afinidade do metal pelos sítios de ligação nas brânquias

$$A + B \leftrightarrow C \quad \Rightarrow \quad K = \frac{[C]}{[A] \times [B]}$$

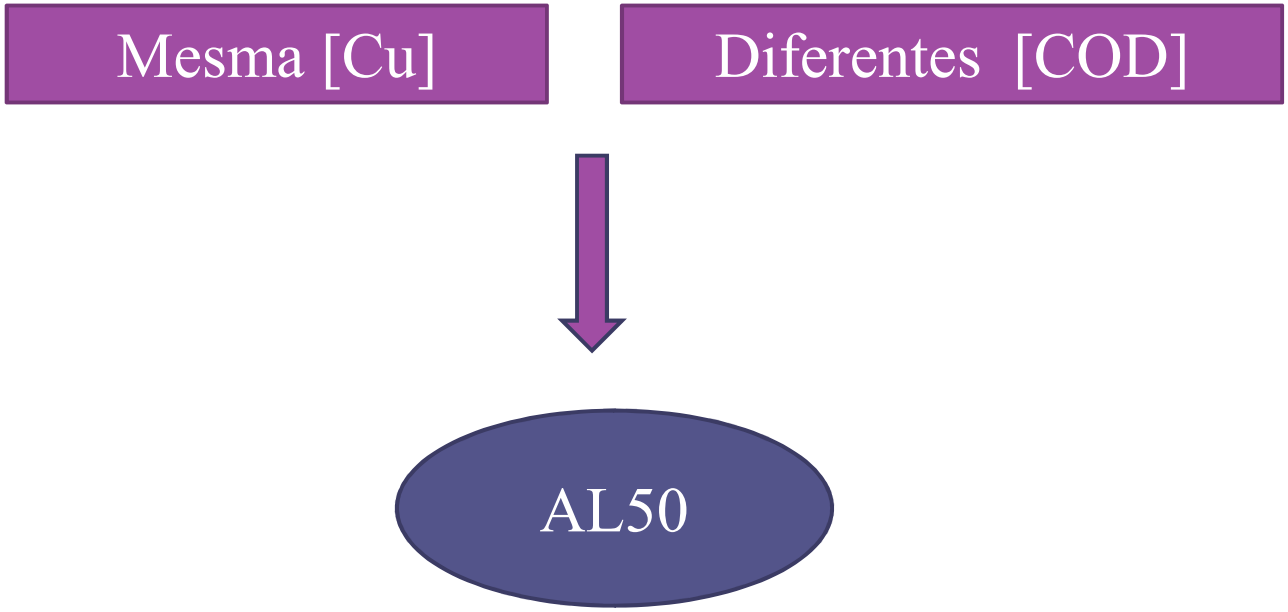
Histórico do BLM



Três C`s que determinam o grau de acumulação de metais nas brânquias de peixes (Playle 1998)

Histórico do BLM

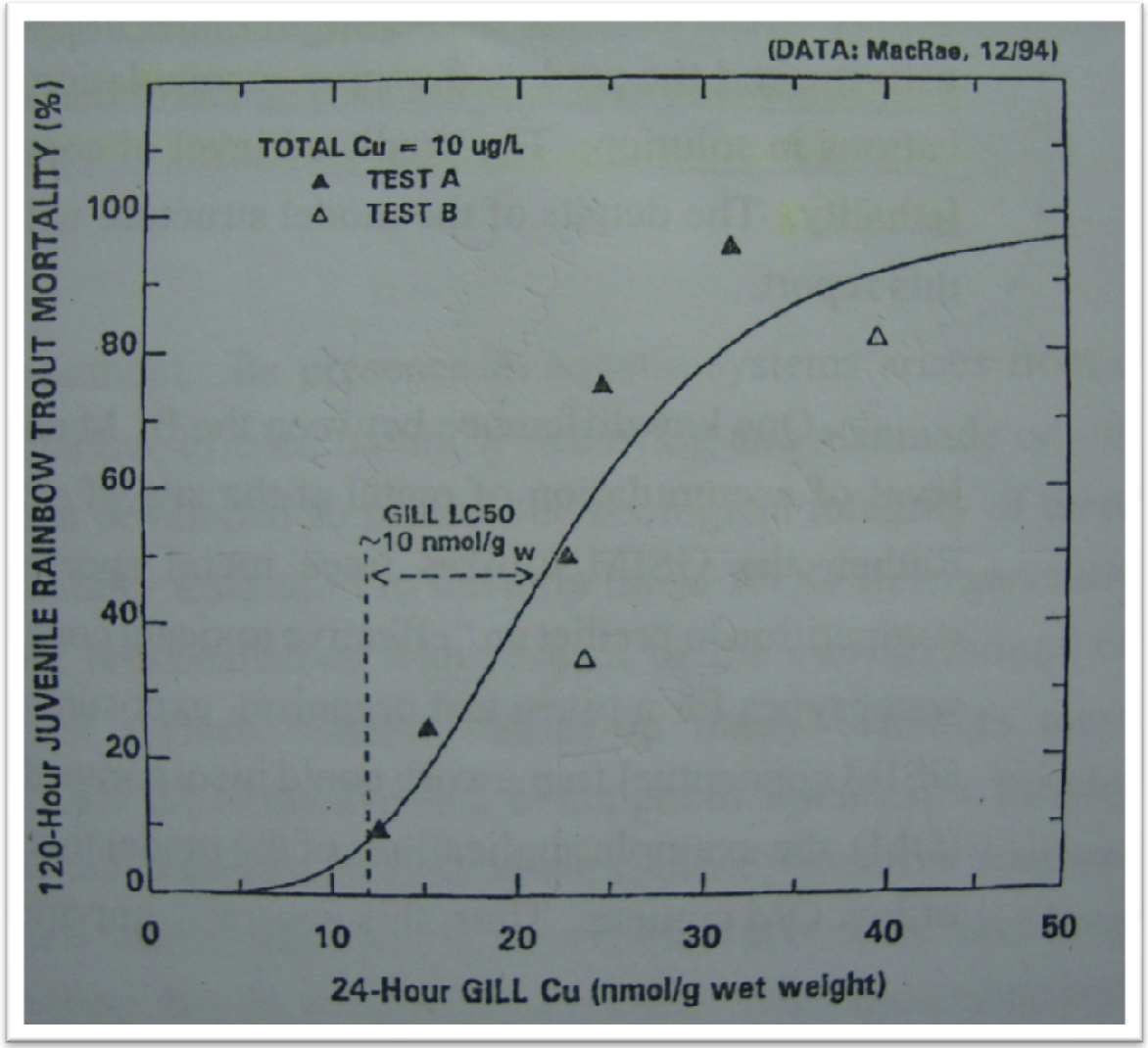
MacRae (1994)



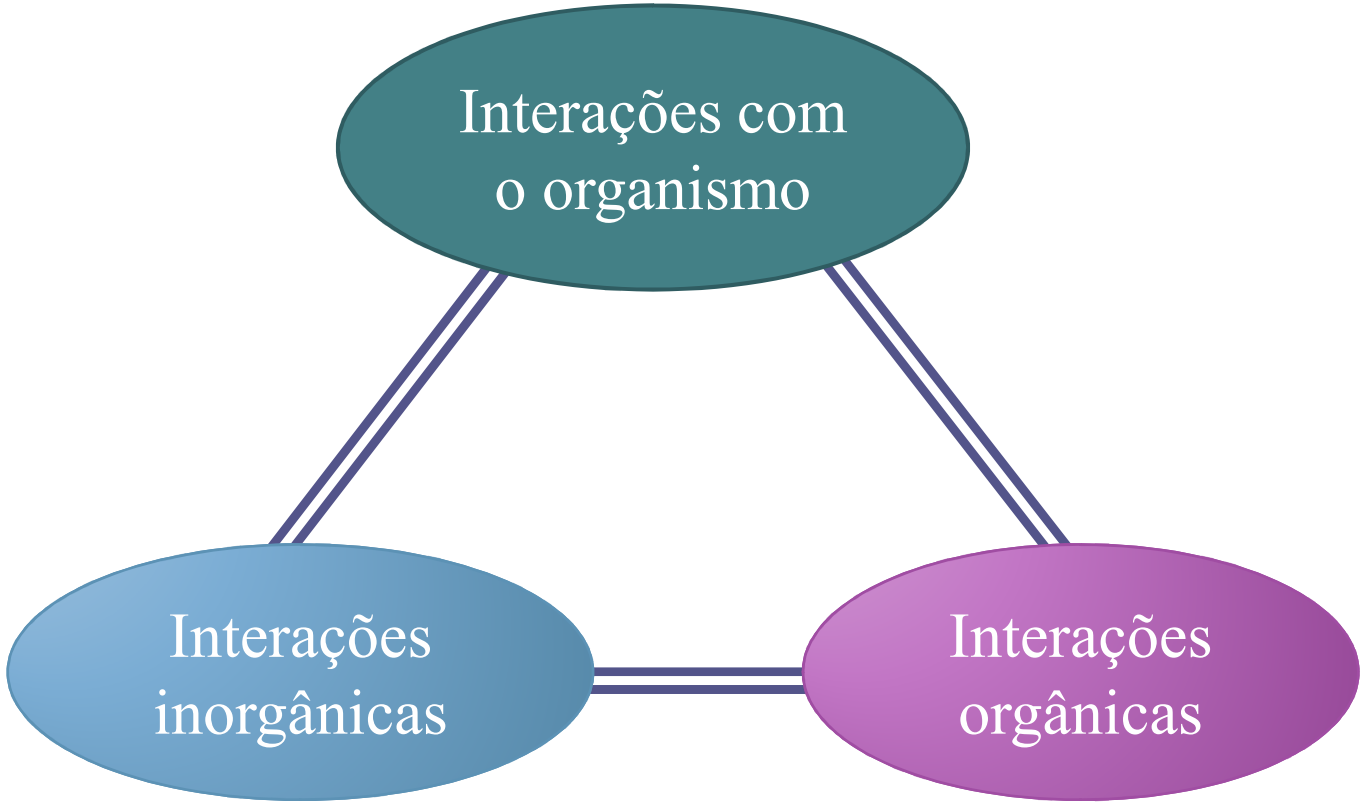
Acumulação letal para 50% dos organismos testados

Histórico do BLM

MacRae (1994)

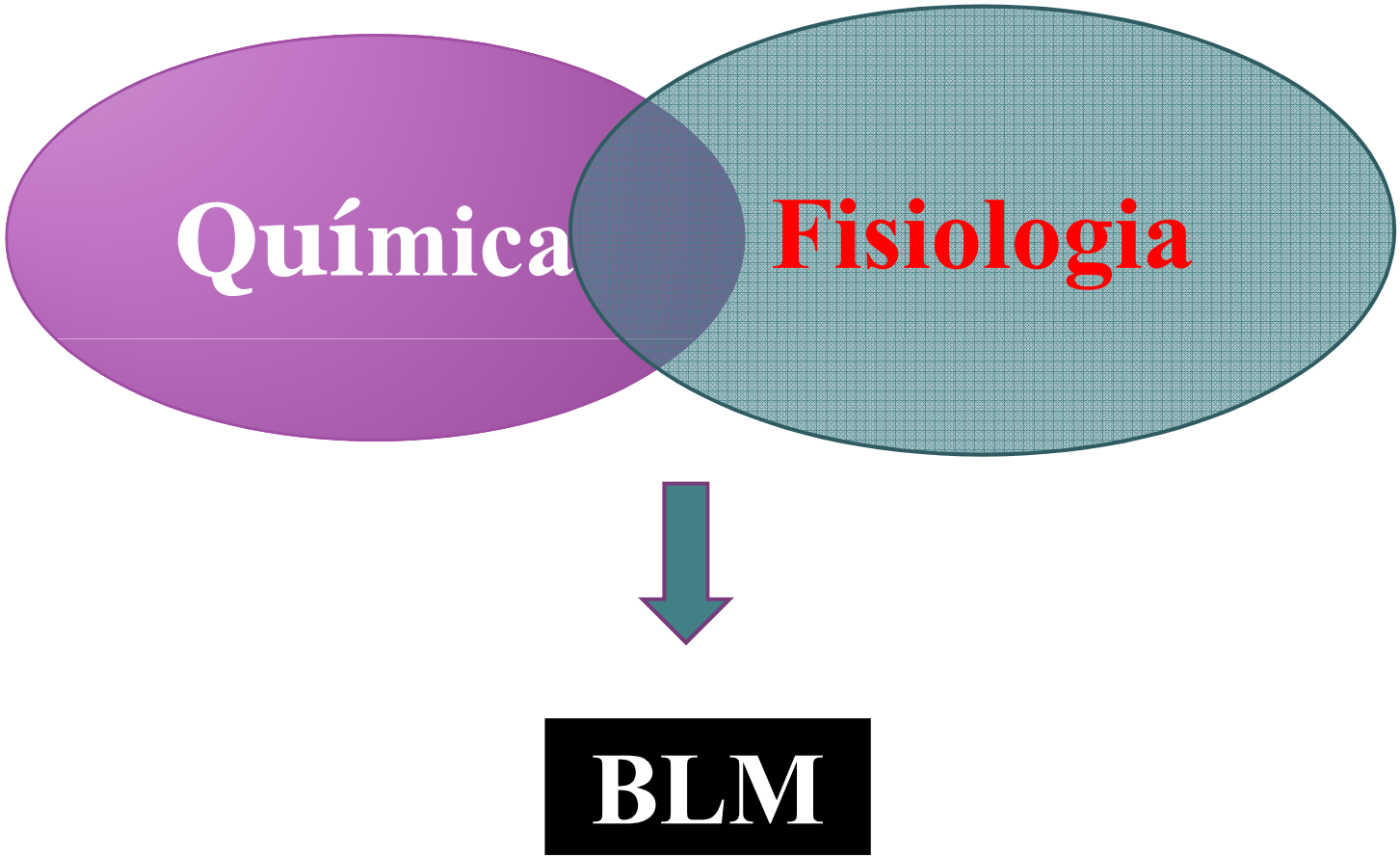


Histórico do BLM



Biodisponibilidade → Toxicidade

Histórico do BLM



BLM: Bases Técnicas

- **G**SIM x **BL**M

Biotic ligand = ligante biótico

Gill = brânquia

- Ligante Biótico
  - Sítio de toxicidade do metal

Organismos aquáticos

Organismos terrestres

Histórico do BLM

- BLM – modelo para o cálculo sítio-específico da biodisponibilidade de metais
- Presença de ligantes
  - Abióticos
  - Bióticos
    - Brânquias
      - Desequilíbrio na regulação iônica e osmótica

- BLM – quantidade fixa de metal que precisa estar ligado na brânquia para produzir um efeito tóxico específico

⇩

Constante de ligação ou de afinidade

BLM: Bases Técnicas

- Conhecimento dos parâmetros mais importantes que influenciam na especiação de metais

- Conhecimento dos processos que regem o comportamento dos químicos na água natural
    - constantes de ligação entre os ligantes na água/biota e os metais em diferentes condições ambientais
        - dureza
        - COD
        - pH
        - ligante biótico

- Inserção destas constantes dentro do âmbito de modelagem

BLM: Bases Técnicas

- ***Modelos de especiação química***

- CHESS (Chemical Equilibria in Soils and Solutions)

  - Incorpora 12 parâmetros
    - COD , ácido húmico, pH, alcalinidade, temperatura, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, S^-

      - reações para especiação de metais
      - adsorção a superfícies naturais
      - solubilidade

Santore & Discroll 1995

BLM: Bases Técnicas

- ***Modelos de especiação química***

-WHAM (Windermere Humic acid model)

- Usado para simular equilíbrios químicos encontrados em água, solo e sedimentos dominados pela presença de matéria orgânica

❖ Versão V – incorporação da complexação de metais-traço à matéria orgânica

- Baseado na determinação das constantes de ionização do ácido (*K*)

$$pK = -\log K \begin{cases} \text{Grupos carboxílicos} \\ \text{Grupos fenólicos} \end{cases}$$

Tipping 1994

BLM: Bases Técnicas

- ***Parâmetros fisiológicos – Interações com o organismo***

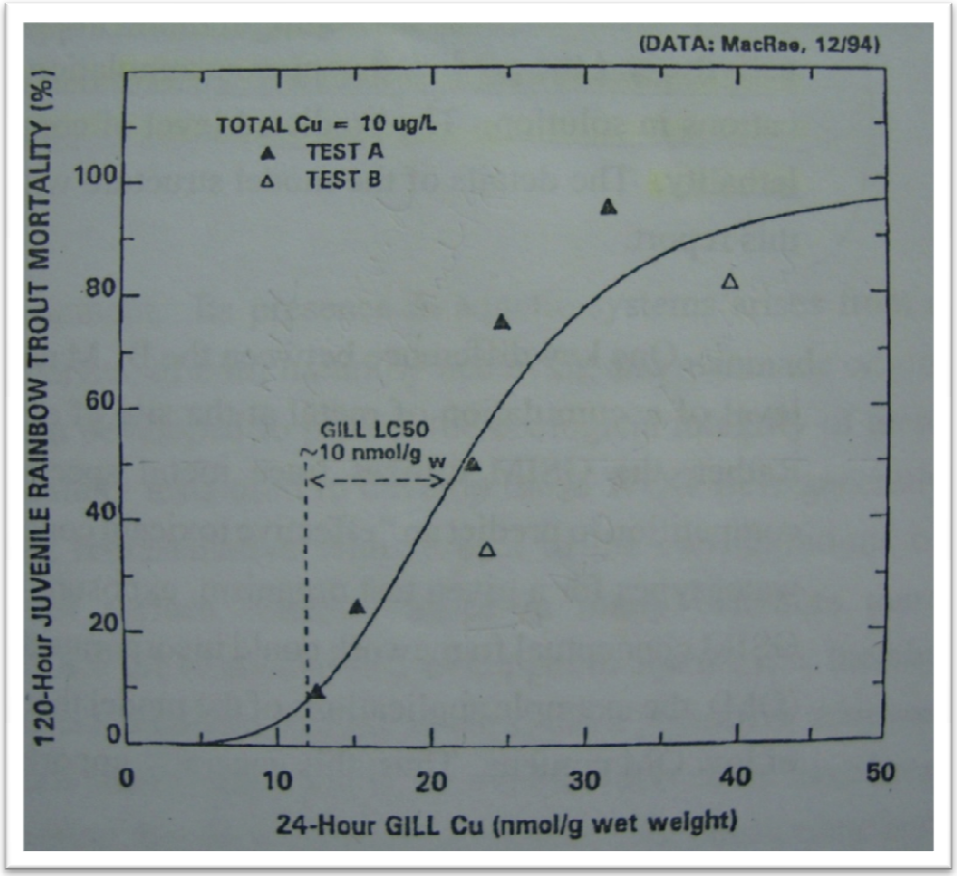
- Acumulação do metal no ligante biótico

  - Densidade dos sítios de ligação
  - Determinação das constantes de afinidade

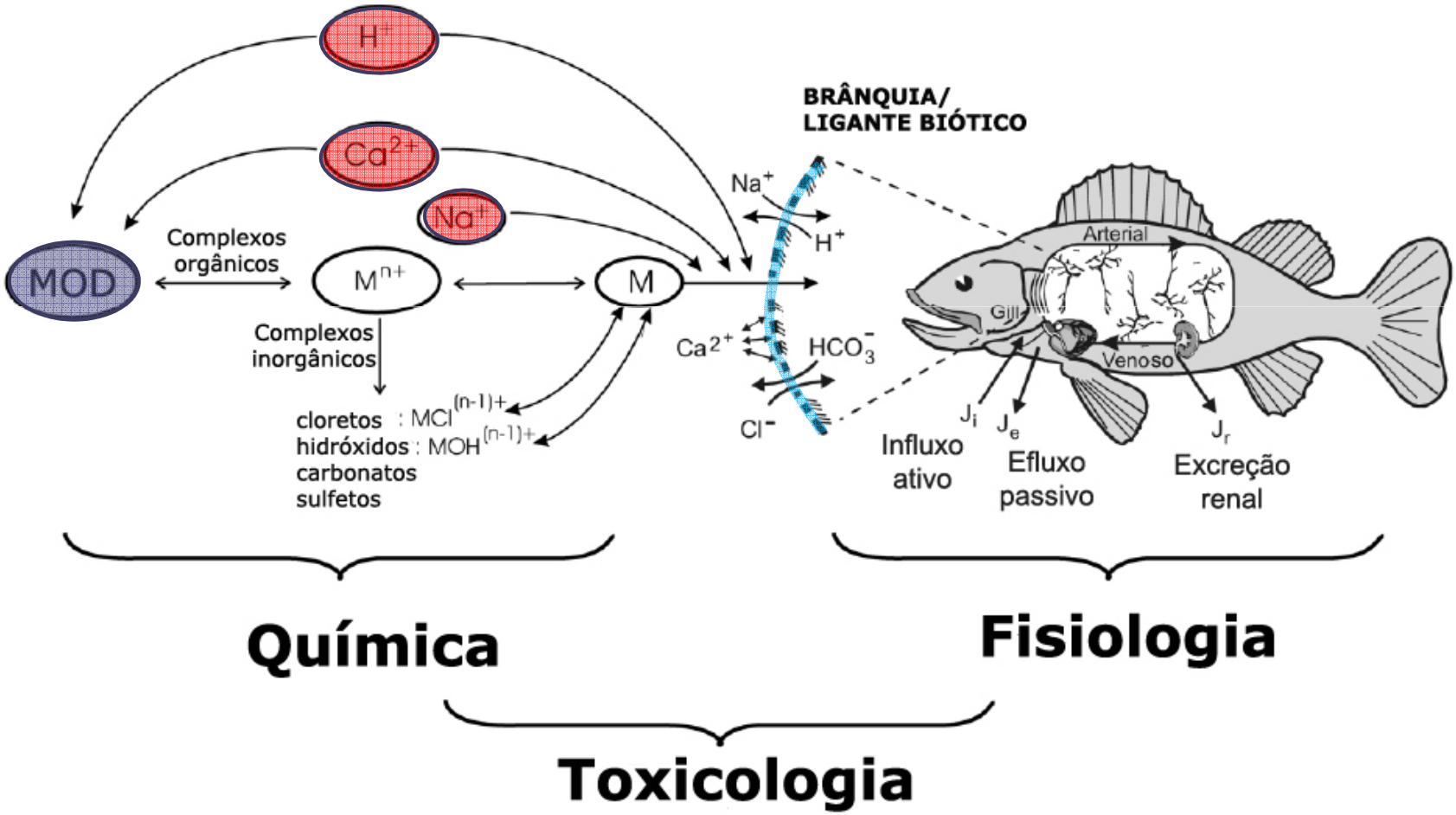
- Concentrações críticas acumuladas nas brânquias
  - Relação dose-resposta
    - Cinética de saturação

BLM: Bases Técnicas

- ***Parâmetros fisiológicos – Interações com o organismo***



BLM: Bases Técnicas



Aplicações do BLM

• Determinação da **especiação** de metais

- Conhecendo-se a química da água e a concentração de metais no meio

• Determinação da **toxicidade** de metais

- A partir da especiação da água

• Predição da **biodisponibilidade** e toxicidade de metais quando se conhece as constantes de afinidade no ligante biótico

- Interação entre o metal e o ligante biótico, influenciada pela química da água

BLM

- Pela relação entre as espécies metálicas formadas e suas interações com o ligante biótico, é possível inferir espécies tóxicas do metal

- Formas tóxicas de metal
    - íon livre
    - espécies hidroxiladas
    - espécies carbonatadas

Aplicações do BLM

- Cu (Santore *et al*., 2001; De Schamphelaere *et al*., 2002),
- Ag (Paquin *et al*., 1999)
- Zn (Heijerick *et al*., 2002)

↓

Águas superficiais

Cd, Cu,
Zn, Ag

Cladóceros
Peixes dulcícolas

Aplicações do BLM

- Avaliação de risco ecológico
  - Caracterização do ambiente
  - Avaliação da Exposição
  - Avaliação de Efeitos
  - Caracterização do risco

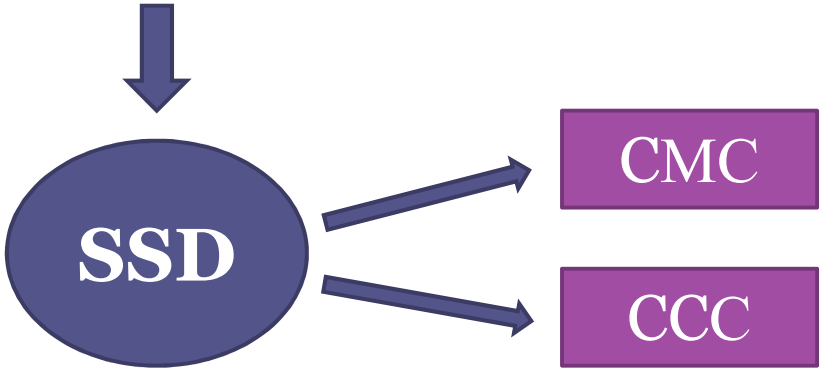
- Refinamento de Padrões de qualidade de água

Aplicações do BLM em Regulamentação

❖ US-EPA

- Testes de toxicidade para verificar a relação dose-resposta

- Comparação com testes realizados para diversas espécies e disponíveis na literatura



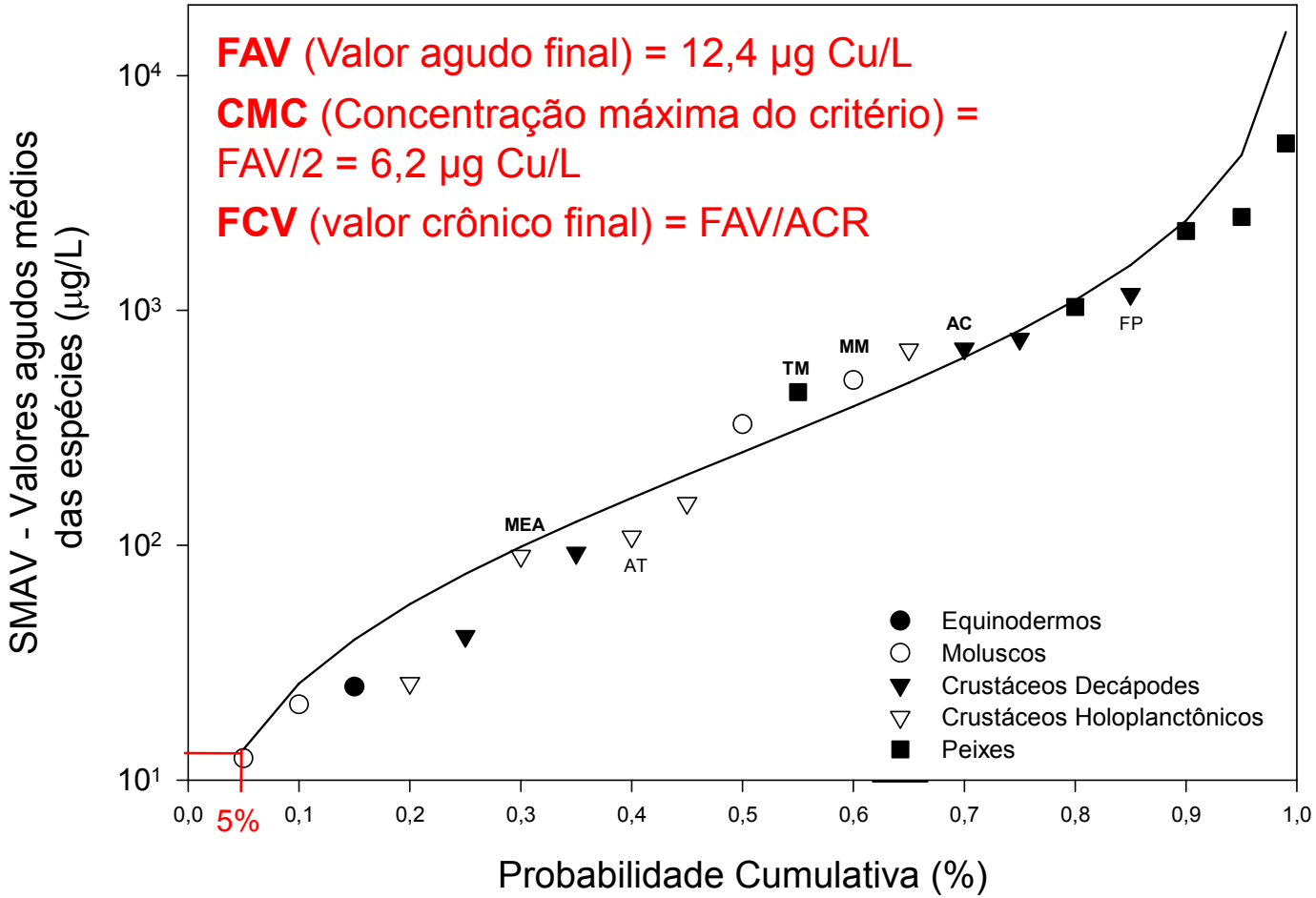
Aplicações do BLM em Regulamentação

- *Distribuição de Sensibilidade de Espécies (SSD)*

Proteção de toda a comunidade

(Newman et al. 2000)

❖ *Distribuição de Sensibilidade de Espécies (SSD)*



Martins (2008)

Aplicações do BLM em Regulamentação

- Padrões baseados na [metal] dissolvido

- Inserção do BLM
  - Estimativa das espécies tóxicas → biodisponibilidade
  - Variação das condições ambientais

Permite verificar a biodisponibilidade do metal em uma ampla faixa de condições ambientais, sem a necessidade da execução de mais testes → SÍTIO-ESPECÍFICA

US-EPA - Padrão de qualidade de água doce para o cobre

Regulamentação no Brasil

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
CONSELHO NACIONAL DO 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.

Regulamentação no Brasil

<u>Classificação dos corpos de Água Doce</u>

Art. 4º - As águas doces são classificadas em:

I - classe especial: águas destinadas:

a) ao **abastecimento** para consumo humano, com desinfecção; b) à **preservação** do equilíbrio natural das comunidades aquáticas*; e* c) à preservação dos ambientes aquáticos em **unidades de conservação** de proteção integral.

II - classe 1: águas que podem ser destinadas:

a) ao **abastecimento** para consumo humano, após tratamento simplificado; b) à **proteção** das comunidades aquáticas; c) à **recreação de contato primário**, tais como natação, esqui aquático e mergulho; d) à irrigação de hortaliças e frutas que são consumidas cruas; *e* e) à **proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas**.

Regulamentação no Brasil

III - classe 2: águas que podem ser destinadas:
a) ao **abastecimento** para consumo humano, após tratamento convencional; b) à **proteção** das comunidades aquáticas; c) à **recreação de contato primário**, tais como natação, esqui aquático e mergulho, d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; *e* e) à aqüicultura e à atividade de pesca.

IV - classe 3: águas que podem ser destinadas:
a) ao **abastecimento** para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras*;* c) à pesca amadora; d) à **recreação de contato secundário**; *e* e) à dessedentação de animais.

V - classe 4: águas que podem ser destinadas:
a) à navegação; *e* b) à harmonia paisagística.

CLASSES 1 e 2 – ÁGUA DOCE

PARAMETROS INORGANICOS	VALOR MAXIMO
Alumínio dissolvido	0,1 mg/L Al
Antimônio	0,005mg/L Sb
Arsênio total	0,01 mg/L As
Bário total	0,7 mg/L Ba
Berílio total	0,04 mg/L Be
Boro total	0,5 mg/L B
Cádmio total	0,001 mg/L Cd
Chumbo total	0,01mg/L Pb
Cianeto livre	0,005 mg/L CN
Cloreto total	250 mg/L Cl
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobalto total	0,05 mg/L Co
Cobre dissolvido	0,009 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total (ambiente lêntico)	0,020 mg/L P
Prata total	0,01 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfato total	250 mg/L SO_4
Sulfeto (H_2S não dissociado)	0,002 mg/L S
Urânio total	0,02 mg/L U
Vanádio total	0,1 mg/L V
Zinco total	0,18 mg/L Zn

Regulamentação no Brasil

❖ *Perspectivas*

- Adoção de testes de toxicidade

Art. 14. As águas doces de classe 1 observarão as seguintes condições e padrões:
I - condições de qualidade de água:
a) não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido.

Regulamentação no Brasil

❖ *Perspectivas*

- Padrões sítio-específicos

↓

BLM

Regulamentação no Brasil

❖ *Perspectivas*

Aplicações do BLM

- Predição da toxicidade aguda

- Assimilação de metais a partir da fase dissolvida (contato com o ambiente externo)

- Biodisponibilidade e toxicidade de metais em ambientes de água doce

Limitações do uso do BLM

- Toxicidade crônica ?

- Assimilação de metais via transferência trófica ?

- Biodisponibilidade e toxicidade de metais em ambientes salobros e marinhos ?

Limitações do uso do BLM

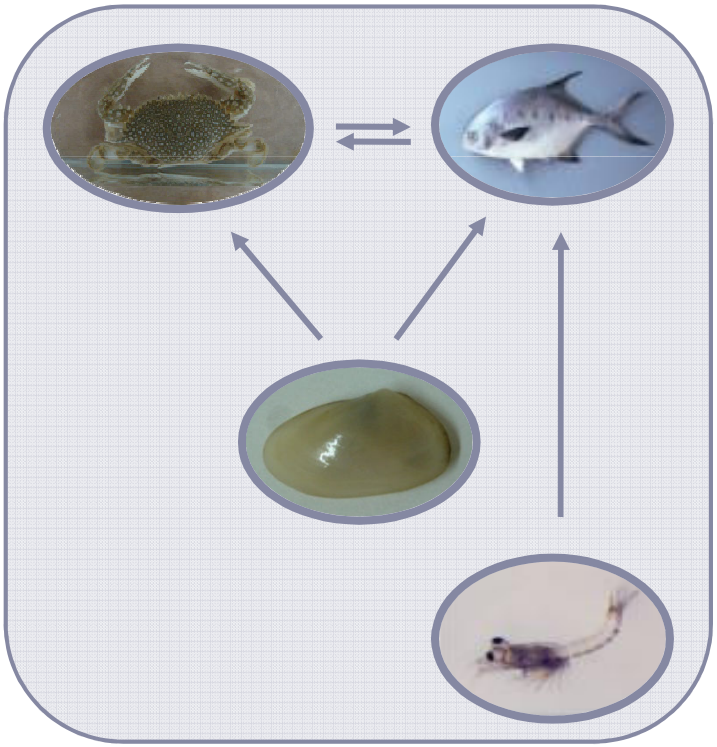
- ***Toxicidade crônica***

Os mecanismos de toxicidade crônica de metais ainda não estão muito bem elucidado

- Ligante biótico?
- Interações entre metal e ligante biótico?

Limitações do uso do BLM

❖ ***Assimilação de metais via transferência trófica***



- Especiação dentro do organismo?

- Ligante biótico?

Limitações do uso do BLM

- Biodisponibilidade e toxicidade de metais em ambientes salobros e marinhos

- Modelos geoquímicos – Cálculos da atividade do metal
  - Força iônica (I)
  - coeficientes de atividade do metal (γ)

BLM

Equação de Davies

$$-\log\gamma_i = A.z_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - B.I\right)$$

z – carga; A - coeficiente de Debye-Hückel (0,51 a 25ºC);
B - parâmetro B de Davies (0,3).

***I* < 0,2 M**

X

Visual MINTEQ

Equação de SIT

$$\log\gamma_i = -A.z_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+1{,}5\sqrt{I}}\right) + \sum_k \varepsilon(i,k).m_k$$

$\sum_k \varepsilon(i,k).m_k$ Coeficiente de interação entre as espécies

***I* > 4 M**

Limitações do uso do BLM

- Biodisponibilidade e toxicidade de metais em ambientes salobros e marinhos

Constantes de afinidade dos metais ?

Perspectivas Futuras

- Modelar a assimilação de metais via dieta

- Modelar a toxicidade crônica de metais

- Extender o BLM para ambientes estuarinos e marinhos

- Divulgar esta ferramenta
- Basear a emissão de metais levando em consideração as características particulares de cada recurso hídrico

BLM