UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA

Dissertação de Mestrado

Avaliação de um efluente industrial através de ensaios ecotoxicológicos e análises físicas e químicas

CÍNTIA CRISTINA HARTMANN

Porto Alegre 2004

Avaliação de um efluente	industrial	através	de ensaios	ecotoxicológic	os e
aı	nálises físi	cas e qu	ímicas		

Cíntia Cristina Hartmann

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ecologia, do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ecologia.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Teresa Raya-Rodriguez Co-orientador: Dr. Alexandre Arenzon Comissão Examinadora: Profa. Dra. Catarina Pedrozo

> Dra. Maria Dolores Pineda Profa. Dra. Teresinha Guerra

Porto Alegre 2004

AGRADECIMENTOS

- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pósgraduação em Ecologia, pela oportunidade de realização do curso.
- À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.
- À Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S.A.), pela liberação dos dados utilizados neste trabalho.
- A minha orientadora Maria Teresa Raya-Rodriguez, pela amizade, confiança e orientação.
- Ao meu co-orientador Alexandre Arenzon, pelo apoio, amizade e pelas importantes contribuições ao longo deste trabalho.
- A todos os colegas e amigos do Laboratório de Ecotoxicologia da UFRGS,
 em especial Nade Janara Coimbra, Carlos Eduardo Güntzel, Carina Michele
 S. Portela e Lúcia Helena R. Rodrigues, pela contribuição fundamental na obtenção dos dados.
- Aos colegas e amigos do curso de Pós-graduação em Ecologia, em especial Ênio Sosinski, Rafael Machado e Vanessa Gazulha, pela ajuda na realização das análises estatísticas.
- A todos os amigos e familiares, em especial meus pais, pelo estímulo e por tudo que me proporcionaram ao longo da minha formação.
- Ao meu noivo Mauricio, pelo apoio, dedicação e por representar alegria nos momentos bons e força nos momentos difíceis.

RESUMO

Análises ecotoxicológicas vêm sendo empregadas no monitoramento de efluentes industriais com o intuito de minimizar o impacto ambiental, avaliar a eficiência de estações de tratamento, bem como requisito para a obtenção e manutenção de licenças junto aos órgãos ambientais. Com o objetivo de avaliar a toxicidade de um efluente industrial de origem petroquímica, foram realizados ensaios de toxicidade crônica com espécies de três diferentes tróficos (Selenastrum capricornutum, Ceriodaphnia Pimephales promelas). As amostras do efluente foram também analisadas quanto aos valores de cianeto, DBO₅, DQO, fenol, fósforo solúvel, fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, óleos e graxas minerais, óleos e graxas totais, óleos e graxas vegetal/animal, oxigênio dissolvido, pH, sólidos suspensos totais, sulfeto, surfactantes e metais (mercúrio, cádmio, cobre, cromo, manganês, chumbo, zinco e níquel). As coletas ocorreram mensalmente, de agosto de 2002 a julho de 2003, na saída da estação de tratamento. Os resultados das análises físicas e químicas foram comparados com os limites de emissão disponíveis na Resolução nº 20/86 do CONAMA e Portaria Estadual nº 05/89 da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente (RS). A maioria dos parâmetros (85,7%) estava de acordo com a legislação vigente, exceto o fósforo total, o nitrogênio total e o nitrogênio amoniacal. No entanto, todas as amostras apresentaram toxicidade para pelo menos um dos organismos utilizados nos ensaios. Apesar de um maior número de amostras ter apresentado toxicidade para S. capricornutum, o efluente foi tóxico para P. promelas em concentrações mais baixas, se comparado com os outros dois organismos. Foi possível identificar correlação significativa (p≤0,05) estatisticamente entre a toxicidade capricornutum e os valores de manganês (r=0,44), toxicidade para C. dubia e os valores de nitrogênio total e DQO (r=0,40) e toxicidade para *P.promelas* e os valores de sólidos suspensos totais, sulfeto, nitrogênio total e cianeto (r=0,71).

ABSTRACT

Ecotoxicological analyses have being used to monitor industrial effluents for the purpose of minimize environmental impact, evaluate the efficiency of effluents treatment systems as well as a requirement to obtain and retain licenses with environmental organizations. The objective of this research is to analyze the toxicity of a petrochemical industrial effluent by performing chronic toxicity tests with species of three different throphic levels (Selenastrum capricornutum, Ceriodaphnia dubia e Pimephales promelas). Effluent samples were also studied on levels of cyanide, BOD, COD, phenol, soluble phosphorus, total phosphorus, ammoniacal nitrogen, total nitrogen, oil and grease, dissolved oxygen, pH, total suspended solids, sulfide, surfactants and metals (Hg, Cd, Cu, Cr, Mn, Pb, Zn, Ni). The samples were collected monthly, from august 2002 to july 2003, at the outlet point of the treatment system. The results of the physical and chemical analysis were compared to the established limits of emissions described at the CONAMA no 20/86 Resolution and State Decree nº 05/89 of Health and Environmental Department (RS). Most of the parameters (85,7%) was in accordance to the actual legislation, except for the total phosphorus, ammoniacal nitrogen and total nitrogen. However, all samples presented toxicity at least to one of the species used in the study. Even tough a higher number of samples presented toxicity for S. capricornutum, the effluent was found toxic for P. promelas in lower concentrations, if compared to the other species. It was possible to identify a significant correlation (p≤0,05) between the results of toxicity tests with S. capricornutum and manganese values (r=0,44), results of toxicity tests with C. dubia and total nitrogen and COD values (r=0,40) and the results of toxicity tests with P. promelas and total suspended solids, sulfide, total nitrogen and cyanide values (r=0,71).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 . Resultados de fósforo total obtidos nas amostras do efluente	
de origem petroquímica no período de agosto/2002 a	
julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de	
emissão disponíveis	24
Figura 2. Resultados de nitrogênio total obtidos nas amostras do	
efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002	
a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de	
emissão disponíveis	24
·	
Figura 3. Resultados de nitrogênio amoniacal obtidos nas amostras	
do efluente de origem petroquímica no período de	
agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam	
os limites de emissão disponíveis	25
Figura 4. Resultados de cianeto obtidos nas amostras do efluente de	
origem petroquímica no período de agosto/2002 a	
julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de	
emissão disponíveis	26
Citiloda disponivois	20
Figura 5 . Resultados de DBO₅ obtidos nas amostras do efluente de	
julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de	26
emissão disponíveis	20
Figure C. Desultados do foral obtidos nos anastros do efficiente de	
Figura 6. Resultados de fenol obtidos nas amostras do efluente de	
origem petroquímica no período de agosto/2002 a	
julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de	
emissão disponíveis	27

Figura 7 . Resultados de DQO obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de	
emissão disponíveis	27
Figura 8 . Resultados de óleos e graxas minerais obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis	28
Figura 9 . Resultados de óleos e graxas vegetais/animais obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis	28
Figura 10. Resultados de pH obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis	29
Figura 11. Resultados de sólidos suspensos totais obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis	29
Figura 12. Resultados de sulfeto obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.	30
Figura 13 . Resultados de surfactantes obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis	30

Figura 14. Resultados de mercúrio obtidos nas amostras do efluente	
de origem petroquímica no período de agosto/2002 a	
julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de	
emissão disponíveis	31
Figura 15. Resultados de manganês obtidos nas amostras do efluente	
de origem petroquímica no período de agosto/2002 a	
julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de	
emissão disponíveis	31
Figura 16. Resultados de zinco obtidos nas amostras do efluente de	
origem petroquímica no período de agosto/2002 a	
julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de	
emissão disponíveis	32
Figura 17. Resultados de fósforo solúvel obtidos nas amostras do	
efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002	
a julho/2003	32
Figura 18. Resultados de óleos e graxas totais obtidos nas amostras	
do efluente de origem petroquímica no período de	
agosto/2002 a julho/2003	33
Figura 19. Resultados de oxigênio dissolvido obtidos nas amostras do	
efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002	
a julho/2003	33

parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de	
origem petroquímica e a variação da toxicidade crônica para	
P. promelas. Os parâmetros são: sólidos suspensos totais	
(SST), sulfeto (Sulf), nitrogênio total (NT), cianeto (CN),	
fenol (Fen), DQO, nitrogênio amoniacal (NA), óleos e graxas	
minerais (OGM), fósforo solúvel (FS), mercúrio (Hg), óleos e	
graxas vegetais (OGV), DBO ₅ , óleos e graxas totais (OGT),	
oxigênio dissolvido (OD), surfactantes (Surf), zinco (Zn),	
manganês (Mn), pH e fósforo total (FT)	47
Figura 21. Perfil de congruência máxima entre a variação dos	
parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de	
origem petroquímica e a variação da toxicidade crônica para	
C. dubia. Os parâmetros são: nitrogênio total (NT), DQO,	
surfactantes (Surf), zinco (Zn), sulfeto (Sulf), fenol (Fen),	
oxigênio dissolvido (OD), nitrogênio amoniacal (NA), pH,	
mercúrio (Hg), DBO ₅ , sólidos suspensos totais (SST),	
fósforo solúvel (FS), óleos e graxas minerais (OGM), óleos e	
graxas totais (OGT)	47
Figura 22. Perfil de congruência máxima entre a variação dos	
parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de	
origem petroquímica e a variação da toxicidade crônica para	
S. capricornutum. Os parâmetros são: manganês (Mn),	
DBO_5 , fenol (Fen), oxigênio dissolvido (OD), DQO,	
surfactantes (Surf), sólidos suspensos totais (SST),	
nitrogênio total (NT), sulfeto (Sulf), nitrogênio amoniacal	
(NA), óleos e graxas minerais (OGM)	48

Figura 20. Perfil de congruência máxima entre a variação dos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Metodologias de análise e limites de detecção dos parâmetros físicos e químicos analisados nas amostras do	
efluente de origem petroquímica.	11
Tabela 2. Resultados dos parâmetros físicos e químicos analisados no	
efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002	
a julho/2003	20
Tabela 3. Coeficientes de variação (CV) dos parâmetros físicos e	
químicos analisados no efluente de origem petroquímica no	
período de agosto/2002 a julho/2003	21
Tabela 4. Valores de CENO (%) obtidos a partir dos resultados dos	
ensaios de toxicidade crônica realizados com os três	
organismos-teste com as amostras do efluente de origem	
petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003	35
Tabela 5. Coeficiente de correlação de Spearman entre os parâmetros	
físicos e químicos detectados no efluente de origem	
petroquímica e os valores de CENO obtidos através da	
realização dos ensaios de toxicidade crônica com os três	
organismos-teste	39
Tabela 6 . Análise estatística (teste não paramétrico Mann-Whitney)	
comparando os resultados dos parâmetros físicos e	
químicos detectados no efluente de origem petroquímica em	
relação à presença e ausência de toxicidade crônica para P.	
promelas	41

rabeia 7. Analise estatistica (teste nao parametrico Mann-vynitney)	
comparando os resultados dos parâmetros físicos e	
químicos detectados no efluente de origem petroquímica em	
relação à presença e ausência de toxicidade crônica para C.	
dubia	42
Tabela 8. Análise estatística (teste não paramétrico Mann-Whitney)	
comparando os resultados dos parâmetros físicos e	
químicos detectados no efluente de origem petroquímica em	
relação à presença e ausência de toxicidade crônica para S.	
capricornutum	43

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice 1	I. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
to	xicidade crônica com S. capricornutum realizado com o
efl	luente de origem petroquímica no mês de agosto de 200256
Apêndice 2	2. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
to	xicidade crônica com C. dubia realizado com o efluente de
or	igem petroquímica no mês de agosto de 200257
Apêndice 3	3. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
to	xicidade crônica com <i>P. promelas</i> realizado com o efluente
de	e origem petroquímica no mês de agosto de 200258
Apêndice 4	I. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
to	xicidade crônica com S. capricornutum realizado com o
efl	luente de origem petroquímica no mês de novembro de
20	00259
Apêndice 5	5. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
•	xicidade crônica com <i>C. dubia</i> realizado com o efluente de
	igem petroquímica no mês de novembro de 200260
Anêndice 6	3. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
-	xicidade crônica com <i>P. promelas</i> realizado com o efluente
	e origem petroquímica no mês de novembro de 200261
uc	ongem petroquimed no mes de novembro de 2002
Apêndice 7	7. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
to	xicidade crônica com S. capricornutum realizado com o
efl	luente de origem petroquímica no mês de dezembro de
20	002

Apêndice	e 8. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com C. dubia realizado com o efluente de	
	origem petroquímica no mês de dezembro de 2002	63
Apêndice	9. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com <i>P. promelas</i> realizado com o efluente	
	de origem petroquímica no mês de dezembro de 2002	64
Apêndice	e 10. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com S. capricornutum realizado com o	
	efluente de origem petroquímica no mês de janeiro de 2003	65
Apêndice	e 11. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com C. dubia realizado com o efluente de	
	origem petroquímica no mês de janeiro de 2003	66
Apêndice	e 12. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com <i>P. promelas</i> realizado com o efluente	
	de origem petroquímica no mês de janeiro de 2003	67
Apêndice	e 13. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com S. capricornutum realizado com o	
	efluente de origem petroquímica no mês de fevereiro de	
	2003	68
Apêndice	e 14. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com C. dubia realizado com o efluente de	
	origem petroquímica no mês de fevereiro de 2003	69
Apêndice	e 15. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com <i>P. promelas</i> realizado com o efluente	
	de origem petroquímica no mês de fevereiro de 2003	70

Apêndice	e 16. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com S. capricornutum realizado com o	
	efluente de origem petroquímica no mês de março de 2003	71
Apêndice	2 17. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com <i>C. dubia</i> realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de março de 2003	72
Apêndice	e 18. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com <i>P. promelas</i> realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de março de 2003	73
Apêndice	• 19. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com S. capricornutum realizado com o	
	efluente de origem petroquímica no mês de abril de 2003	74
Apêndice	20. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com C. dubia realizado com o efluente de	
	origem petroquímica no mês de abril de 2003	75
Apêndice	e 21. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com P. promelas realizado com o efluente	
	de origem petroquímica no mês de abril de 2003	76
Apêndice	22. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com S. capricornutum realizado com o	
	efluente de origem petroquímica no mês de maio de 2003	77
Apêndice	23. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de	
	toxicidade crônica com C. dubia realizado com o efluente de	
	origem petroquímica no mês de maio de 2003	78

24. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
toxicidade crônica com <i>P. promelas</i> realizado com o efluente
de origem petroquímica no mês de maio de 200379
25. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
toxicidade crônica com S. capricornutum realizado com o
efluente de origem petroquímica no mês de junho de 200380
26. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
toxicidade crônica com C. dubia realizado com o efluente de
origem petroquímica no mês de junho de 200381
27. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
toxicidade crônica com P. promelas realizado com o efluente
de origem petroquímica no mês de junho de 200382
28. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
toxicidade crônica com S. capricornutum realizado com o
efluente de origem petroquímica no mês de julho de 200383
29. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
toxicidade crônica com C. dubia realizado com o efluente de
origem petroquímica no mês de julho de 200384
30. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de
toxicidade crônica com P. promelas realizado com o efluente
de origem petroquímica no mês de julho de 200385

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	8
2.1 Geral	8
2.2 Específicos	8
3. MATERIAL E MÉTODOS	9
3.1 Amostragem	9
3.2 Análises Físicas e Químicas	10
3.3 Análises Ecotoxicológicas	12
3.3.1 Ensaio de Toxicidade Crônica com Selenastrum	
capricornutum	12
3.3.2 Ensaio de Toxicidade Crônica com Ceriodaphnia dubia .	14
3.3.3 Ensaio de Toxicidade Crônica com Pimephales promela	s 15
3.4 Análises Estatísticas	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 Análises Físicas e Químicas	20
4.2 Análises Ecotoxicológicas	34
4.3 Análises Estatísticas	37
5. CONCLUSÕES	49
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
7 ADÊNDICES	56

1. INTRODUÇÃO

A água constitui-se num dos elementos fundamentais para a existência dos seres vivos. No entanto, é possível observar as inúmeras modificações que os ecossistemas aquáticos vem sofrendo, na maioria das vezes, decorrentes das atividades humanas em seus mais diferentes aspectos. Os ecossistemas aquáticos recebem uma grande variedade e quantidade de poluentes, sejam esses lançados no ar, no solo ou diretamente nos corpos d'água, ocasionando em muitos casos impactos irreversíveis.

Existem muitos tipos de indústrias que lançam efluentes líquidos nos corpos d'água, como a indústria de celulose e papel, farmacêutica, têxtil, os curtumes, galvanoplastia, alimentícia, de plásticos, química e a petroquímica (PEDROZO, 1995).

A indústria petroquímica envolve operações que vão desde a extração do petróleo até o refino, com a obtenção de diferentes produtos, tais como gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, óleo diesel, nafta petroquímica, solventes, entre outros. A emissão de efluentes líquidos e gasosos durante o refino e produção dos derivados de petróleo constitui um importante impacto causado por este tipo de atividade.

Nas refinarias, a geração de efluentes líquidos dá-se em quantidades relativamente proporcionais às quantidades de óleo cru processado (MENEZES, 1999). A variação na concentração de poluentes e na vazão destes efluentes está relacionada com a origem do petróleo, processo de

produção utilizado, tipos de derivados produzidos, eficiência operacional dos equipamentos, entre outros fatores (PIRAS, 1993).

As indústrias vêm adotando medidas de gerenciamento e monitoramento para a avaliação e controle dos agentes tóxicos presentes em efluentes líquidos. Segundo GHERARDI-GOLDSTEIN *et al.* (1990) duas abordagens podem ser utilizadas com este objetivo: controle através de substâncias específicas e controle do efluente como um todo.

O monitoramento através de substâncias específicas, também chamado de monitoramento químico, é realizado através da identificação e quantificação de substâncias potencialmente tóxicas no efluente, para as quais foram estabelecidos limites de emissão.

Os limites de emissão estão previstos na legislação e se referem às máximas concentrações permitidas de determinadas substâncias possivelmente presentes em efluentes líquidos lançados em corpos d'água superficiais.

A nível Federal, as especificações dos limites de emissão de efluentes encontram-se na Resolução nº 20 do CONAMA (BRASIL, 1986), assim como os padrões para o enquadramento de corpos receptores.

No Rio Grande do Sul, o órgão ambiental estadual (FEPAM) baseiase na Portaria nº 05 da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente (RIO GRANDE DO SUL, 1989) para a fiscalização do lançamento de efluentes. Se comparada com a Resolução nº 20 do CONAMA, a Portaria nº 05/89 da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente apresenta limites mais restritivos para determinados parâmetros.

Até meados da década de 80, o monitoramento químico foi predominantemente utilizado no controle de poluentes em efluentes líquidos. Em função dessa caracterização, os órgãos ambientais têm exigido a adequação dos parâmetros que, eventualmente, não atendam à legislação vigente. No entanto, alguns estudos demonstram que o atendimento aos padrões da legislação, em termos de análises físicas e químicas, não é suficiente para evitar a toxicidade de um efluente líquido aos organismos aquáticos (BERTOLETTI, 1990; GHERARDI-GOLDSTEIN *et al.*, 1990; FERREIRA, 1997).

Ao se considerar a grande quantidade de substâncias lançadas no ambiente aquático por atividades industriais, se torna analítica e economicamente inviável a identificação e estabelecimento de padrões de emissão para todas essas substâncias. Além disto, através desta abordagem não é possível avaliar os efeitos tóxicos que estas substâncias podem apresentar à biota e a possível existência do efeito sinérgico entre as substâncias lançadas no ambiente (RAYA-RODRIGUEZ, 2000).

Desta forma, o monitoramento biológico através da utilização de análises ecotoxicológicas torna-se um importante instrumento na avaliação da toxicidade conjunta dos constituintes de um efluente aos organismos aquáticos, ou seja, avalia o efluente como um todo (BERTOLETTI *et al.*, 1992).

A ecotoxicologia aquática é definida como o estudo qualitativo e quantitativo dos efeitos adversos (toxicidade) de elementos químicos e outros materiais antropogênicos danosos à vida aquática (RAND & PETROCELLI, 1985).

Análises ecotoxicológicas vêm sendo empregadas no monitoramento de efluentes industriais com o intuito de minimizar o impacto ambiental, avaliar a eficiência de estações de tratamento, bem como requisito para a obtenção e manutenção de licenças junto aos órgãos ambientais de alguns Estados.

CHEN et al. (2001) analisaram a toxicidade de sete tipos de efluentes industriais para duas espécies de peixe (*Oryzias latipes* e *Oreochromis mossambicus*). SHERRY et al. (1997) avaliaram a toxicidade de efluentes de três refinarias de petróleo localizadas no Canadá para organismos de diferentes níveis tróficos, entre eles a alga *Selenastrum capricornutum*, o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e o peixe *Pimephales promelas*. HUDDLESTON et al. (2000) e SARATHY et al. (2002) analisaram a eficiência de sistemas de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo através da realização de análises ecotoxicológicas e do monitoramento de parâmetros físicos e químicos.

A legislação vigente não determina a realização de análises ecotoxicológicas. No entanto, a Resolução nº 20 do CONAMA (BRASIL, 1986) encontra-se em fase final de revisão, com a inclusão de parâmetros biológicos associados aos parâmetros físicos e químicos, como já sugerido por PRINTES (2000) ao fazer uma análise crítica da classificação brasileira de qualidade das águas estabelecidas por esta Resolução.

BASSOI et al. (1990) apontam que o monitoramento biológico complementa os procedimentos já adotados através do monitoramento químico. Outros autores também ressaltam a importância da realização de ambos os tipos de monitoramento para uma completa avaliação dos efeitos

resultantes das atividades humanas sobre o meio ambiente (ELDER, 1990; FOWLER & AGUIAR, 1991; RAVERA, 1998; VAN DER VELDE & LEUVEN, 1999).

Para RAVERA (1998) e CAIRNS (2002), a associação do monitoramento químico com o monitoramento biológico permite uma melhor avaliação das causas dos efeitos nos organismos, através da identificação de substâncias que podem estar influenciando na toxicidade das amostras.

Neste sentido, se faz importante a realização de trabalhos que busquem avaliar os efeitos de efluentes líquidos aos organismos aquáticos, verificando a relação entre a toxicidade e os parâmetros físicos e químicos analisados.

FERREIRA (1997) utilizou análises ecotoxicológicas e histopatológicas para verificar a toxicidade de amostras de um efluente petroquímico para *P. promelas*. A autora verificou que o pH, a dureza e as concentrações de amônia não-ionizável e zinco poderiam estar influenciando na toxicidade observada.

Além das avaliações de efluentes industriais, os ensaios de toxicidade têm assumido um papel fundamental nas avaliações dos efeitos de substâncias químicas específicas, amostras de água e sedimentos sobre os organismos aquáticos. ARENZON (2004) verificou que os ensaios de toxicidade com organismos aquáticos também podem ser aplicados no monitoramento de águas subterrâneas.

Os ensaios de toxicidade constituem uma forma de biomonitoramento ativo, pois neles são utilizados organismos-teste, definidos por RAYA-RODRIGUEZ (2000) como indivíduos padronizados e cultivados em

laboratório, que podem fornecer indicações sobre as condições de um ecossistema frente à presença de impacto ambiental. Sua utilização fundamenta-se na exposição dos organismos-teste, representativos do ambiente aquático, a várias concentrações de uma ou mais substâncias, ou fatores ambientais, durante um determinado período de tempo (GHERARDI-GOLDSTEIN *et al.*, 1990).

Para a avaliação de uma resposta severa e rápida dos organismos aquáticos, em geral, num intervalo de 0 a 96 horas, é realizado o ensaio de toxicidade aguda. O efeito observado é a mortalidade ou a imobilidade. Através do ensaio, é determinada a concentração efetiva (CE50) que causa a morte ou imobilidade a 50% dos organismos-teste.

Quando se deseja avaliar os efeitos sobre funções biológicas, tais como reprodução e crescimento, utilizam-se ensaios de toxicidade crônica, nos quais é determinada a maior concentração do agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo aos organismos (CENO) ou a menor concentração que causa efeito deletério estatisticamente significativo aos organismos (CEO). A toxicidade crônica se traduz pela resposta a um estímulo contínuo, podendo abranger parte ou todo o ciclo de vida dos organismos, como no caso da emissão de efluentes (RAND & PETROCELLI, 1985). A observação diária das mortalidades ocorridas no ensaio crônico, também permite calcular a toxicidade aguda.

Para estimar com maior segurança o impacto de um efluente, é importante que os ensaios sejam realizados com organismos representantes de diferentes níveis tróficos do ambiente aquático. Desta forma, as

diferenças na sensibilidade dos organismos às diversas substâncias presentes em uma amostra de efluente são consideradas.

Dentre os organismos padronizados, *S. capricornutum*, *C. dubia* e *P. promelas* são amplamente utilizados em ensaios de toxicidade por serem de fácil cultivo em laboratório, por apresentarem faixa de sensibilidade determinada para algumas substâncias de referência e respostas facilmente mensuráveis.

A alga unicelular *S. capricornutum*, também conhecida como *Pseudokirchneriella subcapitata* (USEPA, 2002) ou *Raphidocelis subcapitata* (RODRIGUES, 2002), pertence à Ordem Chlorococcales, Divisão Chlorophyta. Esta espécie é muito recomendada como organismo-teste em ensaios de toxicidade (CETESB, 1992; USEPA, 2002).

C. dubia é um microcrustáceo (Ordem Cladocera) presente em diferentes ecossistemas aquáticos de água doce. Esta espécie faz parte do zooplâcton e sua reprodução acontece por partenogênese, favorecendo a produção de lotes uniformes geneticamente, numerosos e homogêneos.

O peixe *P. promelas*, pertencente à família Cyprinidae, é comumente utilizado em ensaios de toxicidade. SHERRY *et al.* (1997) ao avaliar a toxicidade de efluentes de três refinarias localizadas no Canadá, constataram a importância desta espécie como indicadora da toxicidade crônica.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar um efluente industrial de origem petroquímica quanto a sua toxicidade e caracterização física e química.

2.2 Específicos

- 1. Identificar o efeito de amostras de um efluente industrial de origem petroquímica para espécies de três diferentes níveis tróficos (*Selenastrum capricornutum*, *Ceriodaphnia dubia*, *Pimephales promelas*), através de ensaios de toxicidade crônica.
- 2. Caracterizar o efluente física e quimicamente e comparar os valores encontrados com os padrões legais de emissão.
- 3. Verificar a existência de correlação entre os resultados dos ensaios de toxicidade para os diferentes níveis tróficos e as análises físicas e químicas do efluente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O efluente analisado neste trabalho foi oriundo de uma indústria do ramo petroquímico situada no município de Canoas, pertencente à região metropolitana de Porto Alegre, RS, Brasil.

3.1 Amostragem

A amostragem do efluente foi realizada manualmente, mergulhando o recipiente de plástico cerca de 15 a 30 cm abaixo da superfície da canaleta de lançamento, em sentido contrário ao da corrente. A amostragem foi simples, sendo realizada na saída da estação de tratamento, correspondente à bacia de aeração, após o efluente ter passado pelo tratamento primário e biológico. Na época da amostragem, a vazão do efluente na saída da bacia de aeração era de aproximadamente 7.000 m³/dia.

A coleta das amostras ocorreu com freqüência mensal, de agosto de 2002 a julho de 2003. Nos meses de setembro e outubro de 2002 a coleta do efluente não foi realizada em função de problemas operacionais.

Análises físicas, químicas e ecotoxicológicas foram realizadas com cada amostra coletada. Após a coleta, as amostras destinadas para a realização dos ensaios de toxicidade foram mantidas sob refrigeração.

3.2 Análises Físicas e Químicas

Foram analisados mensalmente os seguintes parâmetros no efluente: cianeto, DBO₅, DQO, fenol, fósforo solúvel, fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, óleos e graxas minerais, óleos e graxas totais, óleos e graxas vegetais/animais, oxigênio dissolvido (OD), pH, sólidos suspensos totais, sulfeto, surfactantes, mercúrio (Hg), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), manganês (Mn), chumbo (Pb), zinco (Zn) e níquel (Ni).

As análises foram realizadas pelo Laboratório ALAC, localizado em Porto Alegre (RS), com exceção das análises de metais, que foram feitas pelo laboratório da empresa geradora do efluente.

Os parâmetros analisados foram definidos em função da Licença de Operação da empresa, emitida pelo órgão ambiental do Estado, a FEPAM. Na tabela 1 estão representados os parâmetros analisados, as metodologias empregadas, descritas em EATON *et al.* (1998), e os limites de detecção de cada método.

Os resultados das análises físicas e químicas realizadas mensalmente com as amostras do efluente foram comparados com os limites de emissão estabelecidos na legislação. Foram utilizados os limites encontrados na Resolução nº 20 do CONAMA (BRASIL, 1986) e na Portaria nº 05 da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente (RIO GRANDE DO SUL, 1989).

Tabela 1. Metodologias de análise e limites de detecção dos parâmetros físicos e químicos analisados nas amostras do efluente de origem petroquímica.

Parâmetros	Metodologias*	Limites de Detecção (mg.L ⁻¹)
Cianeto (mg.L ⁻¹)	Piridina – Pirazolona (4500-CN ⁻ E.)	0,001
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	Winkler (5210 B.)	0,50
DQO (mg.L ⁻¹)	Refluxo Dicromato (5220 B.)	1,0
Fenol (mg.L ⁻¹)	Extração Clorofórmio (5530 C.)	0,001
Fósforo Solúvel (mg.L ⁻¹)	Ácido Ascórbico (4500-P E.)	0,002
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	Ácido Ascórbico (4500-P E.)	0,002
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	Destilação Prévia e Titulação (4500-NH ₃ B., 4500-NH ₃ C.)	0,10
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	Kjeldahl (4500-N _{org} B.)	0,50
Óleos e Graxas Mineral (mg.L ⁻¹)	Extração Soxleht (5520 D.)	1,0
Óleos e Graxas Total (mg.L ⁻¹)	Extração Soxleht (5520 D.)	1,0
Óleos e Graxas Vegetal/Animal (mg.L ⁻¹)	Extração Soxleht e Sílica (5520 F.)	1,0
Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹)	Winkler (4500-O B.)	0,50
рН	Potenciométrico (4500-H ⁺ B.)	0,05
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico (2540 D.)	1,0
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	Azul de Metileno (4500-S ²⁻ D.)	0,001
Surfactantes (mg.L ⁻¹)	Azul de Metileno (5540 C.)	0,02
Mercúrio (mg.L ⁻¹)	ICP** (3120 B., 3500-Hg)	0,001
Manganês (mg.L ⁻¹)	ICP** (3120 B., 3500-Mn)	0,04
Zinco (mg.L ⁻¹)	ICP** (3120 B., 3500-Zn)	0,10
Cádmio (mg.L ⁻¹)	ICP** (3120 B., 3500-Cd)	0,04
Cobre (mg.L ⁻¹)	ICP** (3120 B., 3500-Cu)	0,04
Cromo (mg.L ⁻¹)	ICP** (3120 B., 3500-Cr)	0,06
Chumbo (mg.L ⁻¹)	ICP** (3120 B., 3500-Pb)	0,15
Níquel (mg.L ⁻¹)	ICP** (3120 B., 3500-Ni)	0,25

^{*}Metodologias descritas em EATON, et al. (1998)

^{**}ICP: Inductively Coupled Plasma Method

3.3 Análises Ecotoxicológicas

Os ensaios de toxicidade foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Ecologia da UFRGS em até 48 horas após a coleta. Na impossibilidade de execução do ensaio no período de 48 horas, as amostras foram congeladas até o momento da utilização.

Os organismos utilizados nos ensaios foram provenientes de cultivos mantidos no próprio laboratório.

3.3.1 Ensaio de Toxicidade Crônica com Selenastrum capricornutum

Os ensaios de toxicidade crônica realizados com a alga *S. capricornutum* foram baseados na metodologia EPA 1003.0 (USEPA, 1994).

Este método permite avaliar os efeitos tóxicos do efluente sobre o crescimento de uma cultura específica de algas, em fase exponencial de crescimento. A cultura foi exposta a seis diferentes concentrações do efluente (3%, 6%, 12%, 25%, 50% e 100%) por 96 horas, à temperatura de 25±2°C, intensidade luminosa de 3500 lux e agitação constante de 100 rpm.

Frascos erlenmaiers de 250 mL foram utilizados como recipientesensaio, com volume final de 100 mL de solução-ensaio. Para cada concentração, além do grupo controle, foram utilizadas quatro réplicas.

O inóculo algal utilizado no ensaio foi preparado, com o auxílio de uma alça de platina, inoculando a cultura algácea mantida em meio sólido (ágar) em 100 mL de meio de cultura L. C. Oligo CETESB (1992), previamente autoclavado (120°C por 15 minutos). O inóculo foi

posteriormente mantido em incubação por um período de 7 a 10 dias sob agitação constante de 100 rpm, temperatura de 25±2°C e intensidade luminosa de 3500 lux.

Com a determinação da densidade de células, através do método de contagem celular em câmara de Neubauer (McATEER & DAVIS, 1994), sob microscópio óptico Zeiss, foi calculado o volume de inóculo adicionado nos recipientes-ensaio. O volume correspondeu a 1 mL de suspensão algácea na concentração de 1 x 10⁷ células.mL⁻¹ nos recipientes-ensaio, a fim de obter a concentração de 1 x 10⁵ células.mL⁻¹ em um volume final de 100 mL de solução-ensaio. Tanto a preparação do inóculo como a montagem dos ensaios ocorreu na capela de fluxo laminar, com a finalidade de manter a cultura isenta de contaminação.

Os recipientes-ensaio foram dispostos aleatoriamente na mesa agitadora e suas posições alteradas diariamente, diminuindo assim possíveis interferências no crescimento das algas devido a variações de luminosidade e temperatura.

Antes da montagem do ensaio, as amostras do efluente foram filtradas com membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,22 µm. As diluições foram preparadas com o meio de cultura algáceo, sendo que o controle constituiu-se do próprio meio de cultura.

A densidade algácea final foi determinada por espectrofotometria, através da medida de absorbância, utilizando o comprimento de onda de 684 nm (RODRIGUES, 2002). As leituras dos valores de absorbância foram efetuadas em todas as concentrações. Uma alíquota de cada réplica foi retirada e transferida para a cubeta do espectofotômetro Cary 1-E (Varian).

O equipamento foi calibrado com o "branco" representado pelas diferentes concentrações do efluente analisado sem o inoculo algáceo.

Os resultados dos ensaios foram aceitos quando não houve uma variação maior que 20% entre as réplicas do grupo controle.

3.3.2 Ensaio de Toxicidade Crônica com Ceriodaphnia dubia

Os ensaios de toxicidade crônica com o microcrustáceo *C. dubia* foram realizados com base na metodologia NBR 13373 (ABNT, 1995).

Fêmeas jovens, com no máximo 24 horas de vida, foram expostas a cinco concentrações do efluente, por sete a oito dias. Foram utilizadas as concentrações de 6%, 12%, 25%, 50% e 100% e o grupo controle, constituído pela água de diluição. Para as diluições foi utilizada água deionizada reconstituída com pH próximo à neutralidade e dureza na faixa de 40 a 48 mg.L⁻¹ de CaCO₃. Os ensaios foram mantidos em incubadora a 25±2°C, com fotoperíodo de 16 horas de luz/8 horas de escuro e intensidade luminosa de aproximadamente 1100 lux.

Foram utilizados tubos de ensaio de 20 mL como recipientes-ensaio, com um volume final de 15 mL de solução. Cada concentração apresentou dez réplicas, com um organismo em cada réplica.

A cada 48 horas os organismos originais foram transferidos, com o auxílio de pipeta Pasteur, para novas soluções-ensaio e alimentados com alga *S. capricorrnutum* na concentração de 1 x 10⁵ células.mL⁻¹ e ração composta de *Artemia sp.* fermentada na concentração de 14 mg.L⁻¹.

O número de filhotes produzidos em cada uma das réplicas das diferentes concentrações foi registrado a cada troca da solução-ensaio, assim como o oxigênio dissolvido, a condutividade e o pH.

O ensaio termina quando no mínimo 60% das fêmeas adultas sobreviventes no grupo controle produziram a terceira postura, não ultrapassando o oitavo dia.

Os ensaios foram aceitos quando a sobrevivência do grupo controle foi igual ou superior a 80% e quando haviam sido produzidos no mínimo 15 jovens por 60% das fêmeas sobreviventes do grupo controle.

O número médio de jovens produzidos por fêmea e o número de fêmeas adultas sobreviventes foram determinados no final do período de exposição, para posterior avaliação de possíveis efeitos na reprodução e sobrevivência dos organismos.

3.3.3 Ensaio de Toxicidade Crônica com *Pimephales promelas*

Os ensaios de toxicidade crônica com o peixe *P. promelas* foram realizados com base na metodologia EPA 1000.0 (USEPA, 1994).

Os ensaios realizados consistem na exposição de alevinos com menos de 24 horas de vida a diferentes concentrações do efluente, por sete dias. O parâmetro considerado para a determinação da toxicidade é a inibição do crescimento corporal (aumento de peso) dos alevinos. O crescimento corporal (peso) e a sobrevivência dos organismos expostos de cada concentração são comparados ao grupo controle ao término do ensaio.

Foram utilizadas cinco concentrações (6%, 12%, 25%, 50% e 100%) e um controle, tendo como recipientes-ensaio béqueres de 250 mL. As diferentes concentrações apresentaram duas réplicas, com dez organismos cada. Os ensaios foram mantidos em incubadora a 25±2°C, com fotoperíodo de 16 horas de luz/8 horas de escuro e intensidade luminosa de aproximadamente 1100 lux.

Para as diluições foi utilizada água deionizada reconstituída com pH próximo à neutralidade e dureza na faixa de 40 a 48 mg.L⁻¹ de CaCO₃. A troca das soluções-ensaio e a alimentação dos organismos foram realizadas diariamente. Os alevinos de cada recipiente foram alimentados duas vezes ao dia, com a mesma quantidade de uma solução concentrada de náuplios de *Artemia sp*. A temperatura, o oxigênio dissolvido e o pH foram monitorados a cada troca.

Ao final dos sete dias, os alevinos de cada recipiente-ensaio foram contados e transferidos para fôrmas de papel alumínio, previamente mantidas em estufa a 100°C por 24 horas e posteriormente pesadas. A seguir, os alevinos foram desidratados em estufa a 100°C por 24 horas e posteriormente pesados. Os pesos foram medidos e registrados com precisão de até 0,1 mg.

Os resultados dos ensaios foram aceitos quando a sobrevivência no grupo controle foi de pelo menos 80% e o peso seco médio dos alevinos do grupo controle igual ou superior a 0,25 mg, ao final do ensaio.

3.4 Análises Estatísticas

Os resultados dos ensaios de toxicidade crônica com *S. capricornutum*, *C. dubia* e *P. promelas* foram expressos em CENO (Concentração de Efeito Não Observado). O CENO corresponde a maior concentração do efluente analisado que não causou efeito deletério estatisticamente significativo no crescimento populacional de *S. capricornutum*, na reprodução de *C. dubia* e no crescimento corporal (peso) de *P. promelas*, ao final do período de exposição. Portanto, quanto menor o valor de CENO, maior é o grau de toxicidade.

Os valores de CENO (porcentagem) foram determinados com o auxílio do programa computacional TOXSTAT 3.5 (GULLEY *et al.*, 1991), através da utilização do teste estatístico de Dunnett, tendo em vista que os dados obtidos foram normais e homogêneos, com igual número de réplicas em todas as concentrações.

Na avaliação dos efeitos do efluente na sobrevivência dos organismos C. dubia e P. promelas foi utilizado o teste estatístico de Fisher. Este teste determina a diferença estatisticamente significativa da sobrevivência nas diferentes concentrações em relação ao grupo controle.

Com o objetivo de verificar uma possível correlação entre a toxicidade para os diferentes organismos e as análises físicas e químicas, os valores de CENO foram comparados com as concentrações dos parâmetros físicos e químicos através do coeficiente de correlação de Spearman, ao nível de significância de 5% (p≤0,05).

Visando detectar uma possível correlação entre a presença/ausência de toxicidade e os parâmetros físicos e químicos analisados, foi utilizado o teste não paramétrico Mann-Whitney, ao nível de significância de 5% (p≤0,05), tendo a mediana como medida de tendência central.

Para auxiliar na interpretação dos resultados, posteriormente foram realizadas análises exploratórias multivariadas. Visando revelar quais variáveis físicas e químicas teriam uma maior relação com a variação da toxicidade (presença e ausência), o método de congruência (PILLAR & ORLÓCI, 1993) foi utilizado, com o auxílio do aplicativo computacional SYNCSA (PILLAR, 2002). A congruência é uma medida de correlação matricial (correlação de Pearson).

O método consiste em examinar, passo a passo, todas as variáveis físicas e químicas quanto ao nível de congruência com a variação da toxicidade, de forma a determinar a variável ou variáveis que maximizam a congruência. Para isto, são examinados todos os subconjuntos de duas variáveis de forma a determinar qual delas agregada à primeira maximiza a congruência, e assim sucessiva e cumulativamente até chegar ao conjunto de todas as variáveis.

A significância da correlação matricial do subconjunto de variáveis físicas e químicas com máxima congruência foi avaliada pelo teste de Mantel (MANTEL, 1967). Os vetores da matriz das variáveis físicas e químicas são permutados aleatoriamente, gerando uma matriz de estrutura aleatória, a qual é então correlacionada com a matriz de toxicidade. O processo é repetido inúmeras vezes e o produto final é um valor de probabilidade (PODANI, 2000). Tal probabilidade corresponde ao número de vezes em

que a correlação obtida por aleatorização foi igual ou superior à obtida entre as matrizes originais, dividido pelo número de interações. Neste trabalho foram utilizadas 1000 interações. A interpretação do resultado é feita pela aceitação ou rejeição de uma hipótese nula (H₀). De acordo com H₀, as matrizes são independentes, ou seja, os padrões de variação da toxicidade não estão relacionados aos de variação dos parâmetros físicos e químicos. Se essa probabilidade gerada for inferior ao limiar estabelecido (p=0,05), H₀ é rejeitada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises Físicas e Químicas

Os resultados dos 24 parâmetros físicos e químicos analisados nas amostras do efluente de origem petroquímica estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados dos parâmetros físicos e químicos analisados no efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003.

Parâmetros	Meses									
	ago/02	nov/02	dez/02	jan/03	fev/03	mar/03	abr/03	mai/03	jun/03	jul/03
Cianeto (mg.L ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DBO₅ (mg.L ⁻¹)	33,1	24,5	28,9	21,3	17,2	27,0	32,0	20,7	19,6	18,4
DQO (mg.L ⁻¹)	78,0	87,0	69,7	66,0	68,0	98,0	74,2	77,6	86,0	64,2
Fenol (mg.L ⁻¹)	0,012	0,010	0,018	0,013	0,010	0,014	0,014	0,016	0,013	0,010
Fósf. Solúvel (mg.L ⁻¹)	0,17	0,24	0,18	0,19	0,42	0,84	0,28	0,19	0,27	0,21
Fósf. Total (mg.L ⁻¹)	0,39	0,42	0,70	0,48	0,71	1,00	0,46	2,53	0,40	0,59
N Amoniacal (mg.L ⁻¹)	15,3	19,1	0,16	8,41	11,0	6,80	6,80	11,0	6,29	8,47
N Total (mg.L ⁻¹)	19,0	20,2	1,62	9,00	19,6	9,52	16,8	14,9	10,6	16,8
OG Mineral (mg.L ⁻¹)	3	6	3	3	4	4	4	4	3	4
OG Total (mg.L ⁻¹)	4	8	3	3	4	4	4	4	3	4
OG Vegetal/ Animal (mg.L ⁻¹)	1	2	n.d.							
OD (mg.L ⁻¹)	8,40	7,00	7,30	9,00	9,55	6,10	6,45	6,80	7,00	6,20
рН	7,55	7,10	7,60	7,70	6,70	7,60	7,70	7,00	7,10	7,20
Sól. Susp. Totais (mg.L ⁻¹)	20	50	40	40	25	40	20	10	20	20
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	0,09	n.d.	0,08	0,12	0,07	0,05	0,08	0,08	0,08	0,10
Surfactantes (mg.L ⁻¹)	0,17	0,06	0,08	0,08	0,12	0,11	0,25	0,10	n.d.	0,02
Hg (mg.L ⁻¹)	0,001	0,002	n.d.	0,002	0,002	0,001	n.d.	0,002	0,001	0,001
Mn (mg.L ⁻¹)	0,40	0,12	0,08	0,08	0,16	0,12	n.d.	0,18	0,18	0,13
Zn (mg.L ⁻¹)	0,14	0,28	0,10	n.d.	0,25	0,15	0,22	0,45	0,16	0,26
Cd (mg.L ⁻¹)	n.d.									
Cu (mg.L ⁻¹)	n.d.									
Cr (mg.L ⁻¹)	n.d.									
Pb (mg.L ⁻¹)	n.d.									
Ni (mg.L ⁻¹)	n.d.									

n.d.: não detectado

Alguns parâmetros não foram detectados em nenhuma das amostras analisadas, como os metais cádmio, cobre, cromo, chumbo e níquel. Outros parâmetros, como o cianeto e óleos e graxas vegetais/animais estiveram presentes em apenas uma única e em duas amostras, respectivamente. Os demais foram detectados em pelo menos 80% das amostras (Tabela 2).

Houve uma alta variação nas concentrações da grande parte dos parâmetros ao longo dos meses de amostragem (Tabela 3). O cianeto apresentou a maior variação (298%). Isto ocorreu pelo fato deste parâmetro ter sido detectado em uma única amostra. Fósforo total, surfactantes, manganês, óleos e graxas vegetais/animais e fósforo solúvel também apresentaram valores elevados de variação. O pH foi o parâmetro com a menor variação (5%) ao longo dos meses de amostragem, seguido por DQO, OD, fenol, óleos e graxas minerais e DBO₅, que apresentaram coeficientes de variação baixos.

Tabela 3. Coeficientes de variação (CV) dos parâmetros físicos e químicos analisados no efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003.

Parâmetros	CV (%)
Cianeto	298
DBO ₅	24
DQO	14
Fenol	21
Fósf. Solúvel	68
Fósf. Total	84
N Amoniacal	56
N Total	43
OG Mineral	24
OG Total	35
OG Vegetal/Animal	69
OD	16

Parâmetros	CV (%)
рН	5
Sól. Susp. Totais	45
Sulfeto	43
Surfactantes	71
Hg	49
Mn	69
Zn	55
Cd	*
Cu	*
Cr	*
Pb	*
Ni	*

^{*}parâmetro não detectado ao longo dos dez meses de amostragem

A alta variação nas concentrações de determinados parâmetros pode estar relacionada com diferenças na origem da matéria-prima, a eficiência operacional dos equipamentos, tipos de derivados produzidos, entre outros fatores operacionais (PIRAS, 1993).

Os resultados de cada parâmetro encontrados ao longo dos meses de amostragem estão representados graficamente nas figuras 1 a 19, assim como os respectivos limites de emissão, quando disponíveis, conforme a Resolução nº 20 do CONAMA (BRASIL, 1986) e/ou na Portaria nº 05 da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente (RIO GRANDE DO SUL, 1989). Os limites estão representados por linhas horizontais plotadas nos gráficos.

Dentre os 21 parâmetros que possuem limites de emissão disponíveis na legislação consultada, apenas três (14,3%) apresentaram valores superiores aos permitidos. O fósforo total (Figura 1) ultrapassou em um único mês o limite de 1,0 mg.L⁻¹, permitido pela Portaria 05/89. Já as concentrações de nitrogênio total (Figura 2) ultrapassaram o limite permitido pela Portaria 05/89 (10 mg.L⁻¹) em sete meses e as concentrações de nitrogênio amoniacal (Figura 3) foram superiores ao limite estabelecido pela Resolução do CONAMA 20/86 (5,0 mg.L⁻¹) em nove meses de amostragem.

Segundo MENEZES (1999) o nitrogênio amoniacal tem representado um problema durante o tratamento na bacia de aeração de algumas refinarias de petróleo.

O nitrogênio amoniacal pode ocorrer no ambiente aquático na forma ionizada ou íon amônio (NH_4^+) e na forma não ionizada ou amônia (NH_3) . Esta última representa a principal forma tóxica no ambiente.

A amônia ocorre naturalmente no ambiente e faz parte da síntese de proteínas de muitos organismos. Este composto se torna um poluente devido a grande quantidade que é lançada no ambiente aquático através de esgotos domésticos, atividades relacionadas à agricultura e efluentes industriais.

Conforme ENVIRONMENT CANADA AND HEALTH CANADA (2001), a amônia não ionizável apresenta efeito letal para algumas espécies de peixes canadenses entre 0,28 e 1,86 mg/L.

KALLQVIST & SVENSON (2003) determinaram a toxicidade da amônia para alga unicelular *Nephroselmis pyriformis* e identificaram a amônia como sendo o tóxico dominante em um efluente industrial.

HUDDLESTON *et al.* (2000) também observaram que com o decréscimo da concentração de NH₃ em 95% no efluente, a sobrevivência de *P. promelas* e *C. dubia* aumentou 50% e 20%, respectivamente.

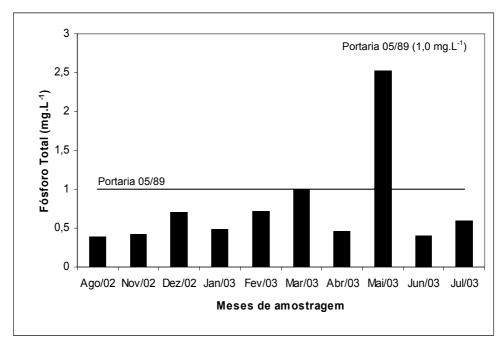


Figura 1. Resultados de fósforo total obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

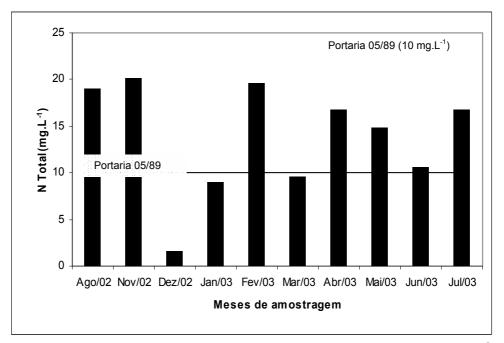


Figura 2. Resultados de nitrogênio total obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

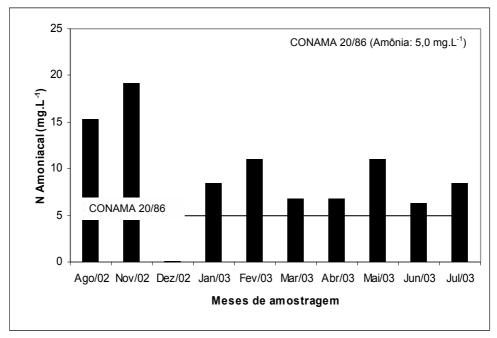


Figura 3. Resultados de nitrogênio amoniacal obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

Os demais parâmetros apresentaram valores inferiores aos limites permitidos pela Resolução do CONAMA 20/86 e/ou pela Portaria 05/89: cianeto (Figura 4), DBO₅ (Figura 5), fenol (Figura 6), DQO (Figura 7), óleos e graxas minerais (Figura 8), óleos e graxas vegetais/animais (Figura 9), pH (Figura 10), sólidos suspensos totais (Figura 11), sulfeto (Figura 12), surfactantes (Figura 13), mercúrio (Figura 14), manganês (Figura 15) e zinco (Figura 16).

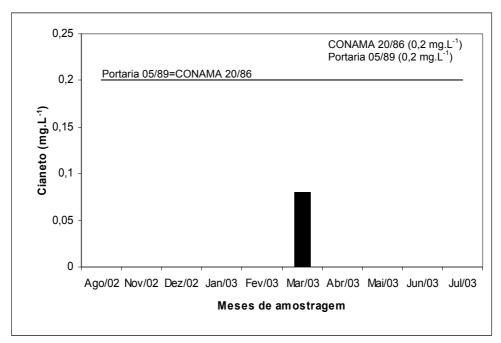


Figura 4. Resultados de cianeto obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

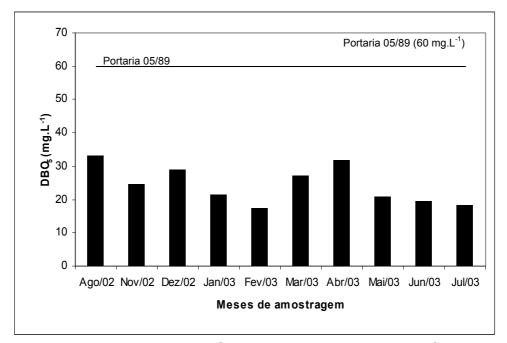


Figura 5. Resultados de DBO₅ obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

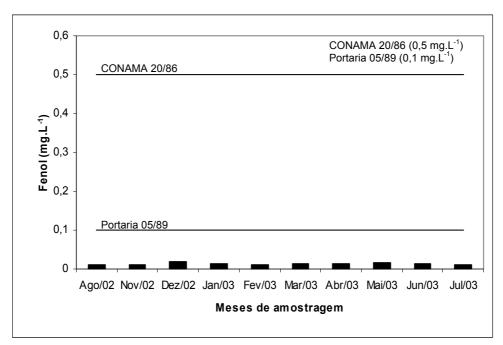


Figura 6. Resultados de fenol obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

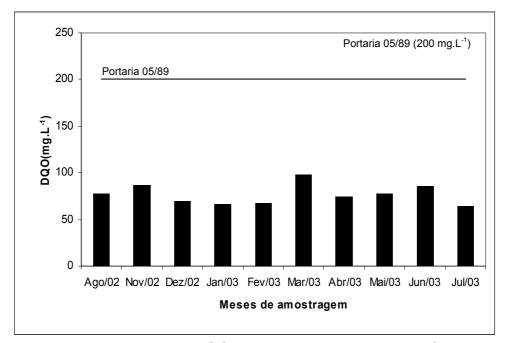


Figura 7. Resultados de DQO obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

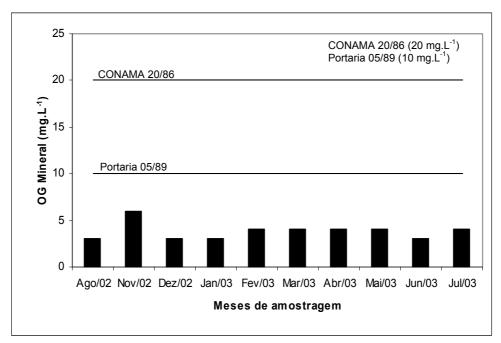


Figura 8. Resultados de óleos e graxas minerais obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

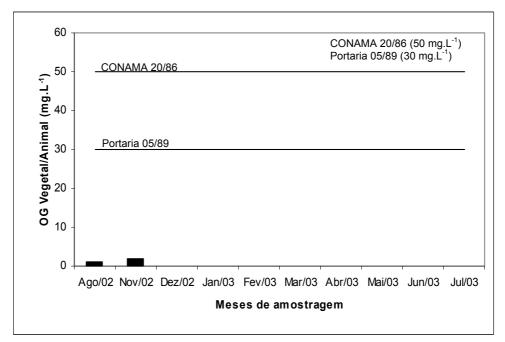


Figura 9. Resultados de óleos e graxas vegetais/animais obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

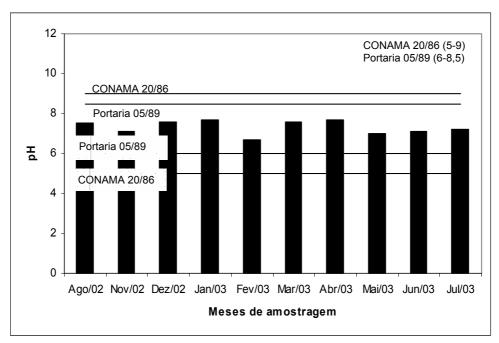


Figura 10. Resultados de pH obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

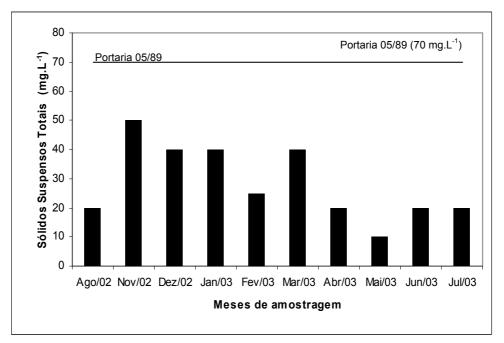


Figura 11. Resultados de sólidos suspensos totais obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

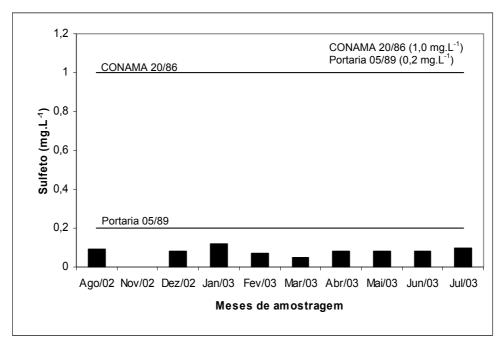


Figura 12. Resultados de sulfeto obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

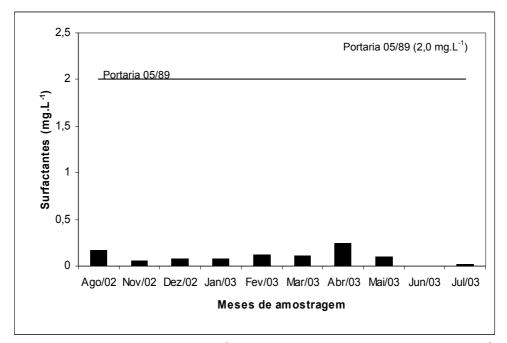


Figura 13. Resultados de surfactantes obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

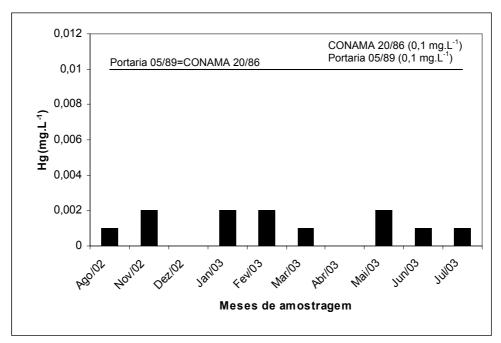


Figura 14. Resultados de mercúrio obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

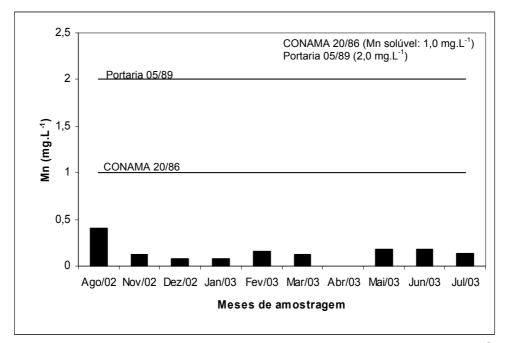


Figura 15. Resultados de manganês obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

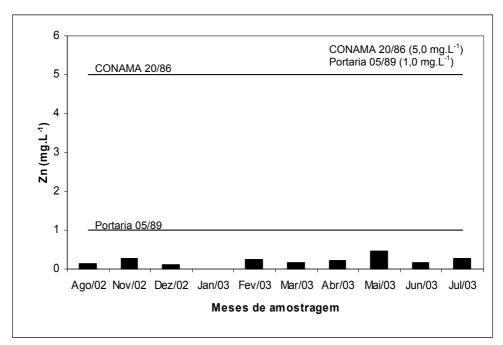


Figura 16. Resultados de zinco obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003. As linhas horizontais representam os limites de emissão disponíveis.

O fósforo solúvel (Figura 17), óleos e graxas totais (Figura 18) e oxigênio dissolvido (Figura 19) não apresentam limites de emissão na legislação consultada.

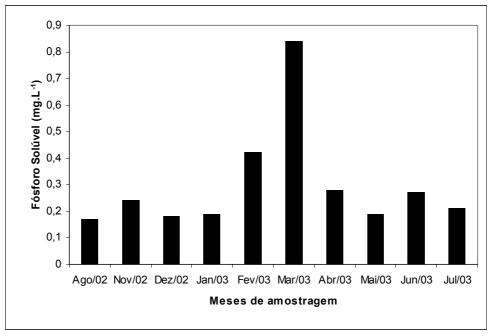


Figura 17. Resultados de fósforo solúvel obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003.

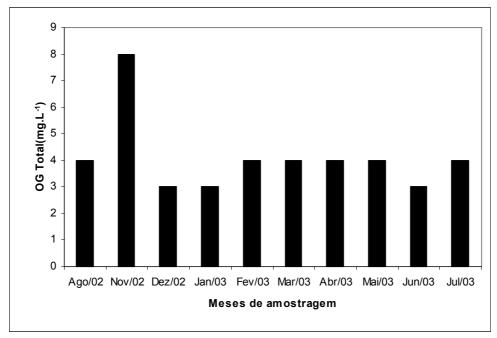


Figura 18. Resultados de óleos e graxas totais obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003.

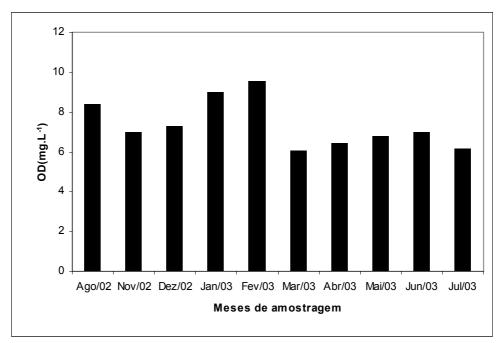


Figura 19. Resultados de oxigênio dissolvido obtidos nas amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003.

4.2 Análises Ecotoxicológicas

Os ensaios de toxicidade crônica revelaram que as amostras avaliadas apresentaram efeito tóxico estatisticamente significativo para pelo menos um dos organismos-teste utilizados. Logo, todas as amostras conferiram toxicidade, mesmo com a grande maioria dos parâmetros físicos e químicos analisados estando de acordo com a legislação consultada.

Este resultado reforça a importância da realização de análises ecotoxicológicas em conjunto com as análises físicas e químicas, sendo que nenhuma pode ser excluída (ANDRÉN et al., 1998).

FERREIRA (1997), ao avaliar a toxicidade de um efluente de origem petroquímica, não observou toxicidade crônica significativa para o *P. promelas*, mas alterações histopatológicas foram detectadas quando os peixes foram expostos ao efluente final por um período de 21 a 30 dias. No entanto, os parâmetros físicos e químicos analisados no efluente estavam de acordo com os limites permitidos.

A tabela 4 apresenta os valores de CENO (Concentração de Efeito Não Observado) dos ensaios de toxicidade realizados com *S. capricornutum*, *C. dubia* e *P. promelas*.

Os valores de CENO foram calculados a partir dos resultados dos ensaios de toxicidade crônica realizados com cada organismos com as diferentes amostras. Os dados brutos do crescimento populacional de *S. capricornutum*, de reprodução de *C. dubia* e do crescimento corporal de *P. promelas* são apresentados do Apêndice 1 ao 30.

Tabela 4. Valores de CENO (%) obtidos a partir dos resultados dos ensaios de toxicidade crônica realizados com os três organismos-teste com as amostras do efluente de origem petroquímica no período de agosto/2002 a julho/2003.

	CENO (%)							
	7	Toxicidade	Toxicidade Aguda					
Meses	P. promelas	C. dubia	S. capricornutum	P. promelas	C. dubia			
ago/02	12,5	50	100	50	100			
nov/02	100	50	50	50	100			
dez/02	100	100	50	50	100			
jan/03	25	100	50	50	100			
fev/03	12,5	25	3	50	100			
mar/03	100	50	50	50	100			
abr/03	0,6*	50	12,5	3*	100			
mai/03	25	50	50	50	100			
jun/03	12,5	25	50	50	100			
jul/03	25	100	100	50	100			

^{*}valores estimados (BASSOI, 1990)

Os três organismos responderam de maneira semelhante em relação ao número de amostras que apresentaram toxicidade crônica. Das dez amostras utilizadas nos ensaios, oito apresentaram toxicidade crônica para *S. capricornutum* e sete apresentaram toxicidade crônica para *P. promelas* e *C. dubia*.

ARENZON (2004) quando analisou a aplicabilidade de ensaios de toxicidade na avaliação da qualidade de águas subterrâneas potencialmente impactadas, também observou uma maior sensibilidade de *S. capricornutum* para as amostras analisadas. Porém, verificou uma alta variabilidade na toxicidade observada para os mesmos organismos-teste nos dois tipos de aqüíferos estudados. Para o total de amostras avaliadas do aqüífero livre, 84% das amostras apresentaram efeitos tóxicos para *S. capricornutum*, 42% para *P. promelas* e 33% para *C. dubia*. Para o aqüífero semiconfinado,

foram observados efeitos de toxicidade em 60% das amostras para *S. capricornutum*, em 20% das amostras para *C. dubia* e em 7% das amostras para *P. promelas*.

Segundo ARENZON (2004) a variabilidade dos efeitos tóxicos pode estar relacionada com as diferenças nas sensibilidades dos organismos, a complexidade dos compostos presentes nas amostras, a biodisponibilidade de certas substâncias ou pode ser decorrente da presença de substâncias que não foram analisadas.

GEIS et al. (2000) colocam que geralmente as algas apresentam-se mais sensíveis que invertebrados e peixes em 50% dos casos, mas podem ser menos sensíveis em 30% dos casos. Por exemplo, em ensaios de toxicidade realizados com amostras de efluentes oriundos de 18 estações de tratamento de esgotos, BAILEY et al. (2000) detectaram que as amostras de 15 estações de tratamento conferiram toxicidade para *C. dubia*, enquanto que apenas duas causaram efeito tóxico para *S. capricornutum*.

RODRIGUES (2002) concluiu que a alga *S. capricornutum* pode ser considerada um bom organismo-teste indicador de impactos ambientais, podendo ser inclusive mais sensível que outros organismos da biota aquática, quando expostos a um mesmo agente.

Apesar de um maior número de amostras ter conferido toxicidade para *S. capricornutum*, podendo assim ser considerado o organismo mais sensível ao efluente analisado neste trabalho, é importante ressaltar que todas as sete amostras que apresentaram toxicidade crônica para *P. promelas*, apresentaram valores de CENO iguais ou inferiores a 25%. Já para *S. capricornutum* e *C. dubia*, apenas duas amostras apresentaram

valores iguais ou inferiores a 25%. Isto significa que na maioria das vezes o efluente foi tóxico para *P. promelas* em concentrações mais baixas, se comparado com *S. capricornutum* e *C. dubia*. Além disto, todas as amostras conferiram toxicidade aguda para *P. promelas*.

Ao avaliar a toxicidade de efluentes oriundos de três diferentes refinarias de petróleo, SHERRY *et al.* (1997) verificaram que amostras de dois efluentes conferiram toxicidade crônica para *P. promelas* com valores de CENO de 25% e 50%, sendo que um destes efluentes também causou toxicidade aguda para o mesmo organismo. Um terceiro efluente analisado causou toxicidade para *S. capricornutum*, com CENO de 56%. Nenhum dos três efluentes analisados causou toxicidade para *C. dubia*.

Pode-se observar que as amostras dos meses de fevereiro/2003, abril/2003, maio/2003 e junho/2003 apresentaram toxicidade simultânea para os três organismos utilizados, representantes de diferentes níveis tróficos.

4.3 Análises Estatísticas

Considerando os valores de CENO obtidos nos ensaios de toxicidade crônica realizados com *S. capricornutum*, *C. dubia* e *P. promelas*, foi possível verificar, através do coeficiente de correlação de Spearman (p≤0,05), que somente a variável sólidos suspensos totais apresentou correlação direta estatisticamente significativa (r=0,645) com os valores de CENO para *P. promelas* (Tabela 5). Isto significa que quanto maior os

valores de CENO, maior a concentração de sólidos suspensos totais e menor a toxicidade.

ERICKSON *et al.* (1996) verificaram que alguns parâmetros químicos e físicos, entre eles os sólidos suspensos totais, interferiram na toxicidade do cobre para *P. promelas*. Com o aumento da concentração deste parâmetro, havia uma diminuição da toxicidade do cobre observada.

PYLE *et al.* (2002) também observaram uma influência da concentração de sólidos suspensos totais na toxicidade do níquel para *P. promelas.* Sólidos suspensos totais na concentração de 10 a 100 mg/L reduziram a toxicidade aguda do níquel de 0,35 para 1,12 mg/L Ni. No entanto, os autores colocam que a redução da toxicidade relacionada às concentrações de SST não foi tão significativa quanto para outros parâmetros avaliados, como dureza e pH, pelo fato de que após um determinado limiar de SST, as brânquias sofrem irritações.

Logo, há a possibilidade dos sólidos suspensos totais tornarem indisponíveis aos organismos alguns compostos químicos possivelmente tóxicos.

Tabela 5. Coeficiente de correlação de Spearman entre os parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de origem petroquímica e os valores de CENO obtidos através da realização dos ensaios de toxicidade crônica com os três organismos-teste.

	CENO (%)					
Parâmetros	Toxicidade Crônica <i>P.</i> promelas	Toxicidade Aguda <i>P.</i> promelas	Toxicidade Crônica C. dubia	Toxicidade Crônica S. capricornutum		
Mercúrio (mg.L ⁻¹)	0,148	0,497	-0,211	-0,110		
Manganês (mg.L ⁻¹)	-0,248	0,527	-0,501	0,401		
Zinco (mg.L ⁻¹)	-0,031	-0,058	-0,336	-0,117		
Cianeto (mg.L ⁻¹)	0,422	0,111	-0,063	0,000		
$DBO_5 (mg.L^{-1})$	0,044	-0,406	0,243	0,165		
DQO (mg.L ⁻¹)	0,220	0,058	-0,500	0,014		
Fenol (mg.L ⁻¹)	0,180	-0,236	0,218	-0,157		
Fósforo Solúvel (mg.L ⁻¹)	-0,120	-0,291	-0,548	-0,612		
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	0,397	0,174	0,125	-0,302		
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	-0,025	0,234	-0,169	0,193		
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	-0,328	-0,116	-0,462	-0,072		
OG Mineral (mg.L ⁻¹)	0,209	-0,192	-0,185	-0,273		
OG Total (mg.L ⁻¹)	0,079	-0,133	-0,230	0,000		
OG Vegetal/Animal (mg.L ⁻¹)	0,144	0,166	-0,094	0,352		
OD (mg.L ⁻¹)	-0,221	0,291	-0,129	-0,213		
pH	0,051	-0,468	0,594	0,086		
SST (mg.L ⁻¹)	0,645*	0,243	0,237	-0,161		
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	-0,312	0,000	0,553	0,499		
Surfactantes (mg.L ⁻¹)	-0,417	-0,524	-0,198	-0,371		

^{*} Correlação significativa (p≤0,05)

Através do teste não paramétrico Mann-Whitney (p≤0,05) verificou-se que os níveis de concentração de sólidos suspensos totais foram significativamente maiores na ausência de toxicidade crônica para *P. promelas* (Tabela 6). Esta informação confirma a correlação anteriormente encontrada entre esta variável e os valores de CENO para *P. promelas*.

Também foram verificados valores significativamente maiores de DQO na presença de toxicidade crônica para *C. dubia* (Tabela 7).

A demanda química de oxigênio é um dos parâmetros fundamentais na avaliação de efluentes líquidos (LANKFORD & ECKENFELDER, 1990),

podendo ser utilizado como o parâmetro indicador do potencial poluidor do efluente (KAPOOR *et al.*, 1998). O efluente é biodegradado mais rápido quando apresenta baixos valores de DQO. Valores altos, selecionam os microorganismos, fazendo com que haja um retardamento ou inibição no processo de biodegradação (BRITO, 1996).

SARATHY *et al.* (2002) ao verificar a toxicidade de um efluente de refinaria de petróleo através do método Microtox[®], observaram que a redução da toxicidade aguda ocorreu concomitantemente com a remoção da DQO e DBO₅. Isto demonstra a possível relação existente entre os compostos relacionados a estes parâmetros e a toxicidade do efluente.

ANDRÉN *et al.* (1998) analisaram efluentes de indústrias de médio porte na Suécia através de análises químicas e biológicas. Os autores verificaram uma relação entre as variáveis químicas e a toxicidade observada. Metais e poluentes orgânicos, detectados através de halogênios orgânicos adsorvidos, DQO e carbono orgânico total, estavam relacionados à toxicidade.

Para S. capricornutum (Tabela 8) não foi possível estabelecer uma diferença estatisticamente significativa entre as concentrações dos parâmetros analisados e a presença/ausência de toxicidade.

Tabela 6. Análise estatística (teste não paramétrico Mann-Whitney) comparando os resultados dos parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de origem petroquímica em relação à presença e ausência de toxicidade crônica para *P. promelas*.

Toxicidade Crônica P. promelas					
Parâmetros	Ausência		Pre	р	
	n	Mediana	n	Mediana	
Mercúrio (mg.L ⁻¹)	3	0,0010	7	0,0010	0,667
Manganês (mg.L ⁻¹)	3	0,120	7	0,160	0,267
Zinco (mg.L ⁻¹)	3	0,150	7	0,220	0,833
Cianeto (mg.L ⁻¹)	3	0,0005	7	0,0005	0,517
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	3	27,0	7	20,7	0,383
DQO (mg.L ⁻¹)	3	87,0	7	74,2	0,183
Fenol (mg.L ⁻¹)	3	0,0140	7	0,0130	0,517
Fósforo Solúvel (mg.L ⁻¹)	3	0,240	7	0,210	0,833
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	3	0,700	7	0,480	0,667
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	3	6,80	7	8,47	0,667
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	3	9,52	7	16,8	0,667
OG Mineral (mg.L ⁻¹)	3	4,00	7	4,00	0,517
OG Total (mg.L ⁻¹)	3	4,00	7	4,00	0,667
OG Vegetal/Animal (mg.L ⁻¹)	3	0,500	7	0,500	0,667
OD (mg.L ⁻¹)	3	7,0	7	7,0	0,517
pH	3	7,6	7	7,2	0,667
SST (mg.L ⁻¹)	3	40,0	7	20,0	0,033
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	3	0,0500	7	0,0800	0,067
Surfactantes (mg.L ⁻¹)	3	0,0800	7	0,100	0,667

p= nível mínimo de significância do teste Mann-Whitney

Tabela 7. Análise estatística (teste não paramétrico Mann-Whitney) comparando os resultados dos parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de origem petroquímica em relação à presença e ausência de toxicidade crônica para *C. dubia*.

Toxicidade Crônica <i>C. dubia</i>					
Parâmetros	Ausência		Pre	р	
	n	Mediana	n	Mediana	r
Hg (mg.L ⁻¹)	3	0,0010	7	0,0010	0,667
Mn (mg.L ⁻¹)	3	0,0800	7	0,160	0,267
Zn (mg.L ⁻¹)	3	0,100	7	0,220	0,267
Cianeto (mg.L ⁻¹)	3	0,0005	7	0,0005	0,833
$DBO_5 (mg.L^{-1})$	3	21,3	7	24,5	0,833
DQO (mg.L ⁻¹)	3	66,0	7	78,0	0,033
Fenol (mg.L ⁻¹)	3	0,0130	7	0,0130	0,833
Fósforo Solúvel (mg.L ⁻¹)	3	0,190	7	0,270	0,183
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	3	0,590	7	0,460	0,833
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	3	8,41	7	11,0	0,383
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	3	9,00	7	16,8	0,117
OG Mineral (mg.L ⁻¹)	3	3,00	7	4,00	0,383
OG Total (mg.L ⁻¹)	3	3,00	7	4,00	0,183
OG Vegetal/Animal (mg.L ⁻¹)	3	0,500	7	0,500	0,517
OD (mg.L ⁻¹)	3	7,3	7	7,0	0,833
pH	3	7,6	7	7,1	0,267
SST (mg.L ⁻¹)	3	40,0	7	20,0	0,517
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	3	0,100	7	0,0800	0,067
Surfactantes (mg.L ⁻¹)	3	0,0800	7	0,110	0,267

p= nível mínimo de significância do teste Mann-Whitney

Tabela 8. Análise estatística (teste não paramétrico Mann-Whitney) comparando os resultados dos parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de origem petroquímica em relação à presença e ausência de toxicidade crônica para *S. capricornutum*.

Toxicidade Crônica S. capricornutum					
Parâmetros	Ausência		Pre	р	
	n	Mediana	n	Mediana	
Hg (mg.L ⁻¹)	2	0,0010	8	0,0015	0,711
Mn (mg.L ⁻¹)	2	0,265	8	0,120	0,267
Zn (mg.L ⁻¹)	2	0,200	8	0,190	1,00
Cianeto (mg.L ⁻¹)	2	0,0005	8	0,0005	0,889
$DBO_5 (mg.L^{-1})$	2	25,8	8	22,9	0,889
DQO (mg.L ⁻¹)	2	71,1	8	75,9	0,533
Fenol (mg.L ⁻¹)	2	0,0110	8	0,0140	0,267
Fósforo Solúvel (mg.L ⁻¹)	2	0,190	8	0,260	0,267
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	2	0,490	8	0,590	0,400
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	2	11,9	8	7,61	0,400
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	2	17,9	8	12,8	0,400
OG Mineral (mg.L ⁻¹)	2	3,50	8	4,00	0,711
OG Total (mg.L ⁻¹)	2	4,00	8	4,00	0,711
OG Vegetal/Animal (mg.L ⁻¹)	2	0,750	8	0,500	0,533
OD (mg.L ⁻¹)	2	7,3	8	7,0	0,889
рН	2	7,4	8	7,4	1,00
SST (mg.L ⁻¹)	2	20,0	8	32,5	0,400
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	2	0,0950	8	0,0800	0,178
Surfactantes (mg.L ⁻¹)	2	0,0950	8	0,0900	1,00

p= nível mínimo de significância do teste Mann-Whitney

Com a análise de congruência foi possível identificar novos parâmetros físicos e químicos que apresentaram uma maior relação com os padrões de variação da toxicidade (presença e ausência).

Os parâmetros sólidos suspensos totais, sulfeto, nitrogênio total e cianeto formaram o subgrupo que otimizou a correlação entre as variáveis físicas e químicas e a toxicidade crônica para *P. promelas*, onde a congruência atingiu o valor de 0,71 (Figura 20).

O sulfeto está amplamente distribuído no meio aquático, mas, para BAGARINAO (1992), não tem recebido a devida importância como um fator

ambiental para organismos aquáticos. Em pequenas concentrações, o sulfeto pode causar efeitos a nível celular e conseqüentemente nas funções fisiológicas dos organismos. A tolerância ao sulfeto varia bastante entre protozoários, crustáceos, peixes e plantas aquáticas, estando geralmente relacionada com os níveis presentes no ambiente (BAGARINAO, 1992).

LOSSO et al. (2003) ao investigar o efeito do sulfeto em dois ensaios de toxicidade baseados no uso de gametas e embriões para *Paracentrotus lividus*, observaram uma correlação positiva elevada entre a toxicidade aguda observada e as concentrações de sulfeto.

O cianeto foi observado no efluente em um único mês de amostragem, portanto não explica isoladamente a toxicidade encontrada nos demais meses.

O cianeto pode fazer parte do metabolismo de fungos, bactérias e cianobactérias. Esta substância é normalmente liberada no ambiente aquático durante a decomposição de plantas. No entanto, concentrações elevadas de cianeto e de seus compostos estão normalmente relacionadas às atividades humanas. Foi observada toxicidade aguda para diferentes espécies de peixes em concentrações entre 20 e 1000 μg/L (LEDUC *et al.*, 1982). Alguns trabalhos identificaram o cianeto como um dos principais contribuintes pela inibição da clorofila a em uma espécie de diatomácea marinha (SMITH, 1998).

Em relação à toxicidade crônica para *C. dubia*, os parâmetros nitrogênio total e DQO apresentaram maior congruência (0,40) com a variação da toxicidade (Figura 21).

Dentre os três parâmetros que apresentaram concentrações superiores aos limites estabelecidos pela legislação, fósforo total, nitrogênio total e nitrogênio amoniacal, apenas o nitrogênio total apresentou relação com a toxicidade para *C. dubia* e *P. promelas*.

O nitrogênio pode estar presente nos ambientes aquáticos sob a forma de nitrato (NO_3^-) , nitrito (NO_2^-) , amônia (NH_3) , íon amônio (NH_4^+) , óxido nitroso (N_2O) , nitrogênio molecular (N_2) , nitrogênio orgânico dissolvido e nitrogênio orgânico particulado (ESTEVES, 1988).

ADAMSSON *et al.* (1998) analisaram se parâmetros químicos potencialmente tóxicos estavam limitando a produção do zooplâncton (*Daphnia magna*) em um sistema de tratamento de aquacultura. Entre o nitrogênio total, amônia, nitrito e nitrato, foi verificado que a amônia e o nitrito estavam presentes em concentrações altas o bastante para causarem efeitos tóxicos aos organismos utilizados.

A toxicidade do nitrogênio total para os organismos aquáticos em concentrações elevadas e os altos valores encontrados deste parâmetro em sete amostras do efluente justificam a presença deste parâmetro no subgrupo que maximizou a correlação entre as variáveis físicas e químicas e a variação da toxicidade para *P. promelas* e *C. dubia*.

Já para *S. capricornutum*, o manganês apresentou uma maior relação com os padrões de variação da toxicidade, com o valor de congruência de 0,44 (Figura 22).

Ao analisar amostras de água subterrânea, ARENZON (2004) também obteve correlação estatisticamente significativa (r=0,298) entre a

toxicidade detectada para *S. capricornutum* e as concentrações de manganês.

LATALA & SUROSZ (1999) avaliaram o efeito de diferentes metais (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em quatro espécies de algas. Os organismos foram expostos a concentrações entre 0 – 10 mg.dm⁻³. O cádmio e o cobre foram os metais que apresentaram a toxicidade mais elevada. O grupo que apresentou a toxicidade mais baixa foi formado pelo manganês e ferro, que em nenhum momento causaram a redução do crescimento algal na concentração de 10 mg.dm⁻³.

Além disto, STUETZ et al. (1996) apontam que o manganês pode tornar indisponível metais como cobalto, cobre, níquel e zinco, através da formação de co-precipitados, pela oxidação destes metais por algas e bactérias. O manganês, o cobalto, o cobre, o níquel e o zinco, em concentrações traço, são considerados nutrientes para as algas, sendo utilizados na preparação do meio de cultura destes organismos.

Para ARENZON (2004), devido ao constante aporte de oxigênio nas amostras durante a execução dos ensaios com algas, pela agitação constante dos frascos, e a capacidade do manganês de tornar alguns metais considerados micronutrientes indisponíveis, não deve ser descartada a possibilidade de interferência deste metal sobre a biodisponibilidade dos micronutrientes que são acrescentados às amostras na montagem dos ensaios de toxicidade com algas.

Todas as correlações observadas entre as variáveis físicas e químicas e a toxicidade (presença/ausência) foram estatisticamente significativas (p≤0,05).

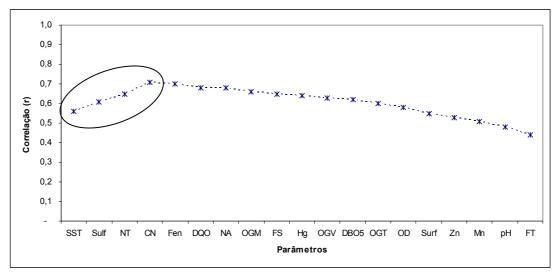


Figura 20. Perfil de congruência máxima entre a variação dos parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de origem petroquímica e a variação da toxicidade crônica para *P. promelas*. Os parâmetros são: sólidos suspensos totais (SST), sulfeto (Sulf), nitrogênio total (NT), cianeto (CN), fenol (Fen), DQO, nitrogênio amoniacal (NA), óleos e graxas minerais (OGM), fósforo solúvel (FS), mercúrio (Hg), óleos e graxas vegetais (OGV), DBO₅, óleos e graxas totais (OGT), oxigênio dissolvido (OD), surfactantes (Surf), zinco (Zn), manganês (Mn), pH e fósforo total (FT).

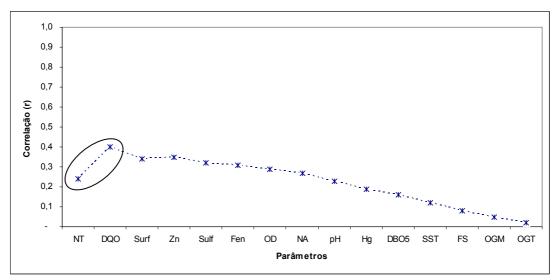


Figura 21. Perfil de congruência máxima entre a variação dos parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de origem petroquímica e a variação da toxicidade crônica para *C. dubia*. Os parâmetros são: nitrogênio total (NT), DQO, surfactantes (Surf), zinco (Zn), sulfeto (Sulf), fenol (Fen), oxigênio dissolvido (OD), nitrogênio amoniacal (NA), pH, mercúrio (Hg), DBO₅, sólidos suspensos totais (SST), fósforo solúvel (FS), óleos e graxas minerais (OGM), óleos e graxas totais (OGT).

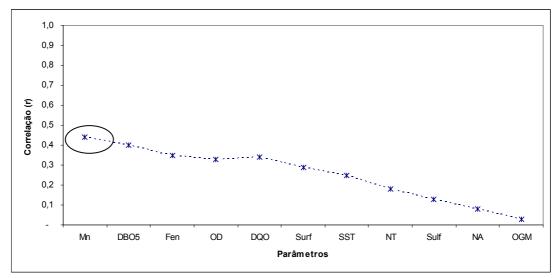


Figura 22. Perfil de congruência máxima entre a variação dos parâmetros físicos e químicos detectados no efluente de origem petroquímica e a variação da toxicidade crônica para *S. capricornutum*. Os parâmetros são: manganês (Mn), DBO₅, fenol (Fen), oxigênio dissolvido (OD), DQO, surfactantes (Surf), sólidos suspensos totais (SST), nitrogênio total (NT), sulfeto (Sulf), nitrogênio amoniacal (NA), óleos e graxas minerais (OGM).

5. CONCLUSÕES

- Os organismos Selenastrum capricornutum, Ceriodaphnia dubia e Pimephales promelas foram sensíveis às amostras do efluente, podendo ser considerados bons indicadores da toxicidade de efluentes de origem petroquímica. O efluente estudado apresentou toxicidade para o peixe P. promelas em concentrações mais baixas, se comparado com os outros dois organismos.
- A maioria dos parâmetros físicos e químicos estava de acordo com a legislação vigente, exceto o fósforo total, o nitrogênio total e o nitrogênio amoniacal. No entanto, todas as amostras apresentaram toxicidade para pelo menos um dos organismos utilizados nos ensaios. Por isto, a realização de ensaios de toxicidade se torna indispensável na caracterização e controle de efluentes, sobretudo pela complexidade dos mesmos e possíveis interações entre seus componentes.
- A correlação encontrada entre a toxicidade para *S. capricornutum* e os valores de manganês, a toxicidade para *C. dubia* e os valores de nitrogênio total e DQO e a toxicidade para *P.promelas* e os valores de sólidos suspensos totais, sulfeto, nitrogênio total e cianeto mostra a possibilidade de se estabelecer relações entre o monitoramento químico e o biológico, tendo em vista uma melhor interpretação das condições do efluente analisado. No entanto, interpretações devem ser feitas com critério.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. Água Avaliação de toxicidade crônica, utilizando Ceriodaphnia dubia Richard, 1894 (Cladocera, Crustacea). NBR 13373. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1995. 9p.
- ADAMSSON, M.; DAVE, G.; FORSBERG, L. GUTERSTAM, B. Toxicity identification evaluation of ammonia, nitrite and heavy metals at the Stensund Wastewater Aquaculture plant, Sweden. **Water Science and Technology**, 38(3): 151-157. 1998.
- ANDRÉN, C.; EKLUND, B.; GRAVENFORS, E.; KUKULSKA, Z.; TARKPEA, M. A multivariate biological and chemical characterization of industrial effluents connected to municipal sewage treatment plants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 17(2): 228-233. 1998.
- ARENZON, A. Ensaios ecotoxicológicos no monitoramento da qualidade de águas subterrâneas potencialmente impactadas. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004. 94p. Tese (Doutorado em Ecologia).
- BAGARINAO, T. Sulfide as an environmental factor and toxicant: tolerance and adaptations in aquatic organisms. **Aquatic Toxicology**, 24(1-2): 21-62. 1992.
- BAILEY, H. C.; KRASSOI, R.; ELPHICK, J. R.; MULHALL, A. M.; HUNT, P.; TEDMANSON, L.; LOVELL, A. Whole effluent toxicity of sewage treatment plants in the Hawkesbury-Nepean watershed, New South Wales, Australia, to *Ceriodaphnia dubia* and *Selenastrum capricornutum*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 19(1): 72-81. 2000.
- BASSOI, L. J.; NIETO, R.; TREMAROLI, D. Implementação de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos. São Paulo, CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), 1990. 7p.
- BERTOLETTI, E. Toxicidade e concentração de agentes tóxicos em efluentes industriais. **Ciência e Cultura**, 42(3/4): 271-277. 1990.
- BERTOLETTI, E.; NIPPER, M. G.; MAGALHÃES, N. P. A precisão de testes de toxicidade com Daphnia. **Ambiente**, 6(1): 55-59. 1992.

- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 20**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, Diário Oficial da União, 30 de junho de 1986.
- BRITO, I. R. C. Efluentes de refinaria de petróleo: seleção de bactérias autóctones com potencial de biodegradação e redução de toxicidade aguda. São Paulo, UNESP, 1996. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas).
- CAIRNS, J. Jr. Environmental monitoring for the preservation of global biodiversity: The role in sustainable use of the planet. **International Journal of Sustainable Development and World Ecology**, 9(2): 135-150. 2002.
- CETESB. **Métodos de Avaliação da Toxicidade de Poluentes a Organismos Aquáticos**. São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1992.
- CHEN, C. M.; YU, S. C.; LIU, M. C. Use of japanese medaka (*Oryzias latipes*) and tilapia (*Oreochromis mossambicus*) in toxicity tests on different industrial effluents in Taiwan. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 40(3): 363-370. 2001.
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 ed. Washington, American Public Health Association, 1998. 1040p.
- ELDER, J. F. Applicability of ambient toxicity to national or regional water-quality assessment. **U. S. Geological Survey Circular**, n. 1049, 1990. 49p.
- ENVIRONMENT CANADA AND HEALTH CANADA. Canadian Environmental Protection Act. **Ammonia in the aquatic environment**. Priority Substances List Assessment Report. En40-215/55E. Ottawa, 2001.
- ERICKSON, R. J.; BENOIT, D. A.; MATTSON, V. R.; NELSON, H. P.; LEONARD, E. N. The effects of water chemistry on the toxicity of copper to fathead minnows. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 15(2): 181-193, 1996.

- ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro, Editora Interciência/FINEP, 1988. 575p.
- FERREIRA, M. F. N. Use of *Pimephales promelas* in toxicity evaluation of liquid effluents from south petrochemical complex. **Arquivos de Biologia e Tecnologia Curitiba**, 40(3) 624-631. 1997.
- FOWLER, H. G.; AGUIAR, A. M. A integração da teoria ecológica na análise ambiental. In: TAUK, S. M.; GOBBI, N.; FOWLER, H. G. (Org.) **Análise Ambiental: uma visão multidisciplinar**. São Paulo, Editora UNESP, 1991. p. 133-141.
- GEIS, S. W.; FLEMING, K.; KORTHALS, E.; SEARLE, G.; REYNOLDS, L.; KARNER, D. Modifications to the algal growth inhibition test for use as a regulatory assay. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 19(1): 36-41, 2000.
- GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A.; ARAÚJO, R. P. A.; RAMOS, M. L. L. C. **Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos**. São Paulo, CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), 1990. 15p.
- GULLEY, D. D.; BOELTER, A. M.; BERGMAN, H. L. **Toxstat Version 3.3**. Fish Physiology and Toxicology Laboratory. Laramie, Department of Zoology and Physiology, University of Wyoming, 1991.
- HUDDLESTON, G. M.; GILLESPIE, W. B.; RODGERS, J. H. Using constructed wetlands to treat biochemical oxygen demand and ammonia associated with a refinery effluent. **Ecotoxicological and Environmental Safety**, 45(2): 188-193. 2000.
- KALLQVIST, T.; SVENSON, A. Assessment of ammonia toxicity in tests with the microalga, *Nephroselmis pyriformis*, chlorophyta. **Water Research**, 37(3): 477-484. 2003.
- KAPOOR, A.; KUMAR, R.; KUMAR, A.; SHARMA, A.; PRASAD, S. Application of immobilized mixed bacterial culture for the degradation of phenol present in oil refinery effluent. **Journal of Environmental Science and Health**, 33(6): 1009-1021. 1998.

- LANKFORD, P. W. & ECKENFELDER, W. W. Toxicity reduction in industrial effluents. New York, Van Nostrand Reinhold, 1990. 350p.
- LATALA, A. & SUROSZ, W. Growth of four planktonic algae from brackish water in the presence of heavy metals. **Polskie Archiwum Hydrobiologii**, 46(2): 131-154. 1999.
- LEDUC, G.; McCRACKEN, I. R.; PIERCE, R. C. The effects of cyanide on aquatic organisms with emphasis on freshwater fishes. NRCC 19246. National Research Council of Canada, Ottawa, ON. 1982.
- LOSSO, C.; NOVELLI, A. A.; PICONE, M.; GHIRARDINI, A. V.; GHETTI, P. F.; RUDELLO, D.; UGO, P. Sulfide as a confounding factor in toxicity tests with the sea urchin *Paracentrotus lividus*: comparisons with chemical analysis data. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 23(2): 396-401. 2003.
- MANTEL, N. The detection of disease clustering and a generalized regression approach. **Cancer Research**, 27(2): 209-220. 1967.
- McATEER, J. & DAVIS, J. Basic cell culture technique and the maintenance of cell lines. In: DAVIS, J. Basic Cell Culture A Practical Approach. Oxford, IRL Press, 1994.
- MENEZES, C. R. M. Gestão ambiental em refinaria de petróleo: avaliação estatística da eficiência do tratamento biológico de efluentes na bacia de aeração da Refinaria Alberto Pasqualini PETROBRAS (Canoas). Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999. 105p. Dissertação (Mestrado em Ecologia).
- PEDROZO, C. S. Biomonitoramento do efluente final líquido da Refinaria de Petróleo Alberto Pasqualini, Canoas, RS, através de testes de toxicidade com *Daphnia similis* Claus, 1879 (Cladocera: Crustacea). Porto Alegre, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 1995. 162p. Dissertação (Mestrado em Zoologia).
- PILLAR, V. D. SYNCSA: software integrado para análise multivariada de comunidades baseada em caracteres, dados ambientais, avaliação e testes de hipótese. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

- PILLAR, V. D. & ORLÓCI, L. Character-based Community Analysis: Theory and Application Program. The Hague, SPB Academic Publishing, 1993. 207p.
- PIRAS, P. R. F. Tratamento biológico de efluentes de refinaria de petróleo em lagoas aeradas em série. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- PRINTES, L. B. The brazilian classification scheme for water quality and protection of aquatic communities: the need for improvement. Canterbury, University of Kent, 2000. 100p. Thesis (Master of Science in Biodiversity Management).
- PODANI, J. Introduction to the Exploration of Multivariate Biological Data. Leiden, Backhuys Publishers, 2000. 407p.
- PYLE, G. G.; SWANSON, S. M.; LEHMKUHL, D. M. The influence of water hardness, pH, and suspended solids on nickel toxicity to larval fathead minnows (*Pimephales promelas*). **Water, Air and Soil Pollution**, 133(1-4): 215-226. 2002.
- RAND, G. M. & PETROCELLI, J. R. **Fundamentals of Aquatic Toxicology**. Washington, McGraw Hill International Book Company. 1985. 666p.
- RAVERA, O. Utility and limits of biological and chemical monitoring of the aquatic environment. **Annali di Chimica**, 88(11-12) 909-913. 1998.
- RAYA-RODRIGUEZ, M. T. O Uso de bioindicadores para Avaliação da Qualidade do Ar em Porto Alegre. In: ZURITA, M. L. L.; TOLFO, A.M. (Org.) A Qualidade do Ar em Porto Alegre. Porto Alegre, Secretaria Municipal do Meio Ambiente. 2000. p.68-76.
- RIO GRANDE DO SUL. **Portaria nº 05.** Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. Porto Alegre, Diário Oficial, março de 1989.

- RODRIGUES, L. H. R. Avaliação da sensibilidade de Raphidocelis subcapitata (Chlorococcales, Chlorophyta) ao sulfato de cobre e sulfato de zinco através de testes de toxicidade crônica e determinação da densidade algal por espectrofotometria. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. 84p. Dissertação (Mestrado em Ecologia).
- SARATHY, B. P.; HOY, P. M.; DUFF, S. J. B. Removal of oxygen demand and acute toxicity during batch biological treatment of a petroleum refinery effluent. **Water Quality Research Journal of Canada**, 37(2): 399-411. 2002.
- SHERRY, J.; SCOTT, B.; DUTKA, B. Use of various acute, sublethal and early life-stage tests to evaluate the toxicity of refinery effluents. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 16(11): 2249-2257. 1997.
- SMITH, A. T. Comparison of information-yield from different experimental designs used in algal toxicity testing of chemical mixtures. **Environmental Pollution**, 102(2-3): 205-212. 1998.
- STUETZ, R. M.; GREENE, A. C.; MADGWICK, J. C. The potential use of manganese oxidation in treating metal effluents. **Minerals Engineering**, 9(12): 1253-1261. 1996.
- USEPA. Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms. EPA/600/4-91/002. 3 ed. Cincinnati, U. S. Environmental Protection Agency, 1994.
- USEPA. Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms. EPA-821-R-02-013. 4 ed. Washington, DC, U. S. Environmental Protection Agency, 2002.
- VAN DER VELDE, G. & LEUVEN, R. S. E. W. Polluted river systems: monitoring and assessment of ecotoxicological risks. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, 27(5):251-256. 1999.

7. APÊNDICES

Apêndice 1. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de agosto de 2002.

Concentração da Amostra	Réplica	Réplica Concentração final (nº células)			
	1	8.668.000			
0 (-	2	9.872.000			
Controle	3	9.322.000	5,4%		
	4	9.553.000			
	1	9.719.000			
3%	2	9.459.000	2,8%		
J /0	3	10.092.000	2,0 /0		
	4	9.612.000			
	1	9.283.000			
6,2%	2	8.864.000	4,0%		
0,2 /0	3	9.364.000	4,0 /0		
	4	9.762.000			
	1	9.276.000			
12%	2	9.929.000	4,2%		
1270	3	9.213.000	→ ,∠ /0		
	4	-			
	1	9.290.000			
25%	2	9.534.000	1,6%		
2570	3	9.184.000	1,070		
	4	9.355.000			
	1	9.609.000			
50%	2	9.420.000	2,6%		
	3	9.868.000	2,070		
	4	9.981.000			
100%	1	13.300.000			
	2	12.457.000	13,3%		
	3	9.798.000	10,070		
	4	11.065.000			

Apêndice 2. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de agosto de 2002.

	CONTROLE									6%											
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27/08											27/08										
29/08											29/08										
31/08	12	4	3	3	3	4	4	4	4	3	31/08	4	9	3	2	3	4	12		2	4
02/08	9	7	4	5	7	7	5	7	9	7	02/08	7	10	12	10	5	8	9	5	5	11
03/08	10	7	10	5	4	10	6	5	11	7	03/08	6	11			11	7	9	12	9	9
04/08			9			5	6				04/08			13	10		9			8	
Total	31	18	26	13	14	26	21	16	24	17	Total	17	30	28	22	19	28	30	17	24	24
				12	,5%										2	5%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27/08		-									27/08										
29/08		-									29/08						-		-		
31/08	4	4	3	11	5	4	3	1	3	2	31/08	4	4	11	4	4	4	2	4	3	4
02/08	19	7	15	7	4	18	7	14	12	6	02/08	7	10	7	8	5	8	8	7	9	9
03/08		7			12		9			9	03/08	10	12	10	12	13	13	10	8	12	12
04/08	12	10	13	12		11	13	12	6		04/08	10			12						
Total	35	28	31	30	21	33	32	27	21	17	Total	31	26	28	36	22	25	20	19	24	25
		1	1		0%			1	1		-		1	1	1	0%	i	1	1		
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27/08											27/08										
29/08											29/08										
31/08	4	1	4	4	3	4	1	4	5	2	31/08	3	4			2	2	2	2		3
02/08	8	4	4	7	10	14	4	14	8	6	02/08	6	6	1	3	6	4	6	4	5	5
03/08	9	9	12	9			4		11	7	03/08	8	8	5	4	7	6	6		9	
04/08		9	11		11		7	8		7	04/08					6					
Total	21	23	31	20	24	18	16	26	24	22	Total	17	18	6	7	21	12	14	6	14	8

Apêndice 3. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de agosto de 2002.

	Sobr	evivência (%	6)	Crescimento				
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)				
Controle	100	100	100	0,385				
3%	100	100	100	0,32				
6%	100	100	100	0,34				
12,5%	100	90	95	0,32				
25%	90	90	90	0,27				
50%	80	100	90	0,235				
100%	0	0	0	-				

Apêndice 4. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de novembro de 2002.

Concentração da Amostra	Réplica	Concentração final (nº células)	C.V.
	1	4.133.000	
Controle	2	4.007.000	5,2%
Controle	3	4.422.000	J,Z /0
	4	4.460.000	
	1	4.094.000	
3%	2	4.989.000	5,2%
3 /0	3	4.412.000	J,Z /0
	4	4.055.000	
	1	4.846.000	
6,2%	2	4.778.000	5,6%
0,2 /0	3	4.316.000	3,0 /0
	4	4.411.000	
	1	4.518.000	_
12%	2	4.191.000	5,2%
12 /0	3	3.988.000	J,Z /0
	4	4.297.000	
	1	4.239.000	
25%	2	4.489.000	4,5%
25 /0	3	4.364.000	7,570
	4	4.036.000	
	1	3.872.000	
50%	2	4.509.000	6,4%
30 /0		4.191.000	0,77
	4	4.345.000	
	1	2.474.000	
100%	2	2.776.000	6,1%
100 /0	3	2.435.000	0,170
	4	2.513.000	

Apêndice 5. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de novembro de 2002.

	CONTROLE										12%										
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
04.12											04.12										
06.12											06.12										
09.12	8	8	7	9	12	7	11	6	7	8	09.12	11	9	10	10	8	9	9	9	6	6
11.12	9	11	10	12	9	10	4	4	11	8	11.12	10	15	10	12	15	14	11	9	13	14
Total	17	19	17	21	21	17	15	10	18	16	Total	21	24	20	22	23	24	20	18	19	20
				2	5%										5	0%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
04.12											04.12										
06.12								-			06.12					-		-	-		
09.12	11	9	တ	10	10	8	8	9	9	10	09.12	6	4	5	4	4	6	4	5	4	6
11.12	18	15	14	16	18	18	17	15	15	12	11.12	14	12	11	10	1	14	12	13	16	16
Total	29	24	23	26	28	26	25	24	24	22	Total	20	16	16	14	5	20	16	18	20	22
				7	5%										10	00%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
04.12								-			04.12					-		-	-		-
06.12											06.12										
09.12	2	3	2	10	7	1	2			5	09.12					+	+			+	
11.12	20	6	4	9	11	6	5	6	6	12	11.12					1	/			/	
Total	22	9	6	19	18	7	7	6	6	17	Total	0	0	0	0	0+	0+	0	0	0+	0

Apêndice 6. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de novembro de 2002.

	Sobr	evivência (%	6)	Crescimento
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)
Controle	100	90	95	0,368
3%	100	100	100	0,364
6%	100	100	100	0,361
12,5%	100	100	100	0,425
25%	100	90	95	0,357
50%	80	80	80	0,353
100%	0	0	0	-

Apêndice 7. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de dezembro de 2002.

Concentração da Amostra	Réplica	Concentração final (nº células)	C.V.
	1	4.152.000	
Controle	2	4.316.000	3,3%
Controle	3	4.499.000	3,3 /0
	4	4.383.000	
	1	4.701.000	
3%	2	4.432.000	3,1%
3 /0	3	4.557.000	3, 1 /0
	4	4.939.000	
	1	4.248.000	
6,2%	2	4.219.000	1,2%
0,2 /0	3	4.258.000	1,2/0
	4	4.124.000	
	1	4.509.000	
12%	2	4.287.000	4,4%
12 /0	3	4.046.000	4,4 /0
	4	4.248.000	
	1	5.960.000	
25%	2	6.019.000	2,4%
25 /0	3	6.194.000	∠,→ /0
	4	5.844.000	
	1	4.432.000	
50%	2	4.730.000	6,6%
JU 70	3	4.046.000	0,070
	4	4.258.000	
	1	2.063.000	
100%	2	1.759.000	7,9%
100 /0	3	1.975.000	1,3/0
	4	1.778.000	

Apêndice 8. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de dezembro de 2002.

-	CONTROLE									12%											
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
24.01											24.01										
27.01											27.01										
29.01	2	3	4		2	2	2		1	3	29.01	7	5	3	2	6	1	7	4	2	5
31.01	6	6	4	5	6	5	4	3	5	2	31.01	10	6	7	4	8	4	8	6	13	5
03.02	12	6	7	15	17	16	14	12	11	13	03.02	9	12	8	9	12	9	8	8		4
Total	20	15	15	20	25	23	20	15	17	18	Total	26	23	18	15	26	14	23	18	15	14
				2	5%										5	0%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
24.01								-	-		24.01										-
27.01	1	4				1					27.01					4					
29.01	7	8	8	5	6	8	7	10	10	8	29.01	3	10	8	12	တ	7	10	9	10	4
31.01	10	11	8	5	8	10	8	11	10	7	31.01	12	9	12	11	11	8	10	11	10	15
03.02	13	10	13	11	8	14	12	12		5	03.02	1	13	11	12	13	12	15	12		
Total	31	33	29	21	22	33	27	33	20	20	Total	16	32	31	35	37	27	35	32	20	19
				7	5%										10	0%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
24.01											24.01										
27.01										•	27.01										
29.01	7	8	9	8	4	8	13	8	4	6	29.01	4	7	6		3	8	4	2	10	8
31.01	9	10	12	9	15	10	11	7	5	11	31.01	6	11	6	14	4	9	6	4	11	6
03.02	13	11	13	1				7	8		03.02	10	1	7	1	9	10	9	7		9
Total	29	29	34	18	19	18	24	22	17	17	Total	20	19	19	15	16	27	19	13	21	23

Apêndice 9. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de dezembro de 2002.

	Sobr	evivência (%)	Crescimento
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)
Controle	100	100	100	0,51
6%	100	100	100	0,49
12,5%	100	100	100	0,435
25%	100	100	100	0,455
50%	100	90	95	0,435
100%	40	30	35	-

Apêndice 10. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de janeiro de 2003.

Concentração da Amostra	Réplica	Concentração final (nº células)	C.V.
	1	3.262.000	
Controle	2	3.736.000	1
Controle	3	3.872.000	8,5%
	4	3.978.000	
	1	4.605.000	
3%	2	4.104.000	5 3%
3 /0	3	4.499.000	5,3%
	4	4.229.000	
	1	4.682.000	
6%	2	4.306.000	4,0%
0 70	3	4.566.000	4,0 /0
	4	4.354.000	
	1	3.978.000	
12,5%	2	4.412.000	5,4%
12,5 /0	3	4.441.000	J,4 /0
	4	4.104.000	
	1	4.094.000	
25%	2	4.326.000	4,3%
25 /0	3	3.930.000	4,5 /0
	4	3.978.000	
	1	3.165.000	
50%	2	3.785.000	8,1%
30 70	3	3.707.000	0, 1 70
	4	3.407.000	
	1	1.325.000	
100%	2	1.295.000	2,9%
100 /0	3	1.236.000	2,3/0
	4	1.275.000	

Apêndice 11. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de janeiro de 2003.

	CONTROLE													6	5%						
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28/1											28/1										
31/1			4		5	5	4			3	31/1		5					5	4	4	
03/2	22	16	+	9	13	12	21	21	9	13	03/2	23	+	6	20	19	22	+	+	+	10
04/2	1		/	8				2		+	04/2	1	/		1			+	/	/	10
Total	23	16	4+	17	18	17	25	23	9	16 +	Total	24	5+	6	21	19	22	5+	4+	4+	20
_				1:	2%					<u> </u>					2	5%					<u> </u>
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28/1											28/1										
31/1			3		4	3	3	4	4	2	31/1	4		2	4	4					
03/2	19	17	18	20	14	14	18	21	+	10	03/2	20	21	18	12	17	23	18	30	25	21
04/2					10				/	9	04/2								10		9
Total	19	17	21	20	28	17	21	25	4+	21	Total	24	21	20	16	21	23	18	40	25	30
				5	0%										10	0%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28/1											28/1										
31/1	5					5					31/1					•					2
03/2	16	23	22	18	23	15	11	11	25	10	03/2	8	19	9	15	7		10	7	6	11
04/2							9	6		7	04/2	6		8	+		17	7	2	+	8
Total	21	23	22	18	23	20	20	17	25	17	Total	14	19	17	15 +	7	17	17	14	8	13 +

Apêndice 12. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de janeiro de 2003.

	Sobr	evivência (%)	Crescimento				
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)				
Controle	100	100	100	0,315				
6%	100	100	100	0,28				
12%	100	100	100	0,285				
25%	100	90	95	0,265				
50%	100	100	100	0,215				
100%	0	0	0	-				

Apêndice 13. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de fevereiro de 2003.

Concentração da Amostra	Réplica	Concentração final (nº células)	C.V.	
	1	4.797.000		
Controle	2	4.711.000	1,8%	
Controle	3	4.913.000	1,070	
	4	4.846.000		
	1	4.258.000		
3%	2	4.123.000	3,5%	
3 /0	3	4.200.000	3,370	
	4	3.930.000		
	1	3.988.000		
6%	2	4.123.000	2,0%	
0 70	3	4.171.000	2,070	
	4	4.036.000		
	1	4.219.000		
12,5%	2	4.094.000	2,2%	
12,570	3	4.017.000	2,2 /0	
	4	4.036.000		
	1	3.795.000		
25%	2	3.959.000	2,5%	
25 /0	3	3.736.000	2,570	
	4	3.872.000		
	1	3.446.000		
50%	2	3.766.000	4,2%	
30 70	3	3.707.000	→ ,∠ /0	
	4	3.524.000		
	1	3.223.000		
100%	2	3.155.000	3,0%	
100 /0	3	3.039.000	3,0 /0	
	4	3.252.000		

Apêndice 14. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de fevereiro de 2003.

	CONTROLE									6%											
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
06/3											06/3										
08/3											08/3										
10/3	4	4	4	5	4	4	4	4	3	5	10/3	5	5	4	+	4	4	4	4		2
12/3	8	6	4	7	18	8	6	6	7	8	12/3	7	18	17	/	9	16	5	8	9	8
13/3	13	11	10	10		10	11	12	11	13	13/3	18			1	12	1	8	12		11
Total	25	21	18	22	22	22	21	22	21	26	Total	30	23	21	0+	25	21	17	24	9	21
				1:	2%										2	5%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
06/3											06/3										
08/3											08/3										
10/3	5	6	4	4	3	4	5	4	3	6	10/3	5	4	4	5	4	5	6	4	5	5
12/3	18	19	19	15	6	17	5	7	8	8	12/3	5	21	5	18	17	6	13	9	8	14
13/3			+		9		11	14	13	12	13/3	8		2					9	12	
Total	23	25	23	19	18	21	21	25	24	26	Total	18	25	11	23	21	11	19	22	25	19
		ı		5	0%		ı					ı		ı	10	00%		ı	ı		ı
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
06/3											06/3										
08/3											08/3										
10/3	3	4	3	3	4	5	4	3	6	3	10/3							-			
12/3	15	15	16	6	4	6	17	8	9	+	12/3										+
13/3	5			6	6	10		9	6	/	13/3										/
Total	23	19	19	15	14	21	21	20	21	3+	Total	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0+

Apêndice 15. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de fevereiro de 2003.

	Sobr	evivência (%)	Crescimento
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)
Controle	100	100	100	0,502
6%	100	100	100	0,490
12%	100	90	95	0,405
25%	100	100	100	0,350
50%	100	90	95	0,294
100%	0	0	0	-

Apêndice 16. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de março de 2003.

Concentração da Amostra	Réplica	Concentração final (nº células)	C.V.
	1	6.019.000	
Controle	2	5.688.000	3,8%
Controle	3	5.513.000	3,070
	4	5.863.000	
	1	6.252.000	
3%	2	6.116.000	3,2%
3 /0	3	6.562.000	J,Z /0
	4	6.485.000	
	1	5.435.000	
6%	2	5.591.000	1,8%
0 70	3	5.357.000	1,0 /0
	4	5.513.000	
	1	5.999.000	
12,5%	2	5.630.000	3,7%
12,570	3	5.552.000	5,7 70
	4	5.902.000	
	1	5.805.000	
25%	2	5.630.000	2,6%
25 /0	3	5.474.000	2,070
	4	5.532.000	
	1	5.785.000	
50%	2	5.552.000	1,8%
30 70	3	5.610.000	1,070
	4	5.708.000	
	1	3.978.000	
100%	2	3.649.000	3,8%
100 /0	3	3.824.000	3,0 /0
-	4	3.707.000	

Apêndice 17. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de março de 2003.

	CONTROLE									6%											
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27/03											27/03										
29/03	-			-	-		-		-		29/03	-	-	-				-			
31/03	5	4	5	6	5	4	4	4	4	<u> </u>	31/03	4	4	•	4	2	4	3	4	5	3
02/04	9	7	8	7	8	8	8	7	6	9	02/04	10	19	13	9	13	21	21	4	6	9
03/04	11	12	8	12	10	10	11	9	9	_	03/04	13	10	10	13	5		21	13	17	
Total	25	23	21	25	23	22	23	20	19	9	Total	27	23	13	26	20	25	24	21	28	12
					2%											5%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27/03							_				27/03							_			
29/03											29/03										
31/03	4	4	4	5	5	4	4	1	5	3	31/03	2	4	4	4	4	3	4	4	3	3
02/04	6	19	8	9	9	17	8	6	8	8	02/04	9	9	8	11	7	8	8	10	8	8
03/04	12	10	17	13	14	''	2		13	13	03/04	17	12	17	17	12	12	10	16	13	
Total	22	23	29	27	28	21	14	7	26	24	Total	28	25	29	32	23	23	22	30	24	11
	<u> </u>				0%										l	<u> </u>					
-															10	00%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27/03										-	27/03						-				
29/03	+		+								29/03		+				+				
31/03	/	2	/	3	1	3	3	5	4		31/03		/	+	+	+	/	5		6	5
02/04	/	8	/	7	4	7	6	7	14	10	02/04	2	/	/	/	/	/	2	4	9	8
03/04	/	12	1	7	+	12	11	13	2	1	03/04		1	1	1	/	/				
Total	0+	22	0+	17	0+	22	20	25	20	11	Total	2	0+	0+	0+	0+	0+	7	4	15	13

Apêndice 18. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de março de 2003.

	Sobr	evivência (%)	Crescimento
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)
Controle	100	100	100	0,28
6%	100	100	100	0,31
12%	50	50	50	-
25%	80	100	90	0,25
50%	70	90	80	0,23
100%	0	0	0	-

Apêndice 19. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de abril de 2003.

Concentração da Amostra	Réplica	Concentração final (nº células)	C.V.	
	1	7.860.000		
Controle	2	7.763.000	1,7%	
Controle	3	7.937.000	1,7 70	
	4	8.072.000		
	1	8.072.000		
3%	2	7.956.000	4,1%	
3 /0	3	7.628.000	7,170	
	4	7.376.000		
	1	7.531.000		
6%	2	7.434.000	4,0%	
0 70	3	8.053.000	4,U /0	
	4	7.956.000		
	1	7.918.000		
12,5%	2	7.821.000	2,3%	
12,570	3	7.647.000	2,570	
	4	7.512.000		
	1	7.570.000		
25%	2	7.415.000	2,4%	
25 /0	3	7.279.000	2,77	
	4	7.163.000		
	1	7.531.000		
50%	2	7.376.000	1,9%	
30 /0	3	7.202.000	1,370	
	4	7.299.000		
	1	1.196.000		
100%	2	1.146.000	6,2%	
100 /0	3	1.275.000	0,2 /0	
-	4	1.107.000		

Apêndice 20. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de abril de 2003.

	CONTROLE										6%										
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
09/04											09/04										
11/04											11/04										
14/04	11	12	12	8	4	2	5	11	4	4	14/04	11	12	10	10	10	15	11	11	11	10
16/04	10	8	11	11	12	20	8	9	17	13	16/04	11	11	12	13	11	10	13	15	19	11
Total	21	20	23	19	16	22	13	20	21	17	Total	22	23	22	23	21	25	24	26	20	21
				1:	2%										2	5%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
09/04											09/04										-
11/04											11/04										
14/04	13	9	11	11	15	10	9	11	11	8	14/04	8	10	7	13	13	6	9	10	10	10
16/04	14	11	21	23	13	14	12	18	14	10	16/04	14	12	8	12	12	2	14	13	15	12
Total	27	20	32	34	28	24	21	29	25	18	Total	22	22	15	25	25	8	23	23	25	22
				5	0%										10	00%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
09/04											09/04										
11/04											11/04										
14/04	9	9	9	8	10	9	12	7	11	+	14/04		-	+							
16/04	10	10	9	11	6	9	12	8	9	1	16/04	5	•	1	2	7	1	•	3	8	
Total	19	19	18	19	16	18	24	15	20	0+	Total	5	0	0+	2	7	1	0	3	8	0

Apêndice 21. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de abril de 2003.

	Sobr	evivência (%)	Crescimento
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)
Controle	90	90	90	0,27
6%	60	50	55	-
12%	60	50	55	-
25%	80	60	70	-
50%	0	0	0	-
100%	0	0	0	-

Apêndice 22. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de maio de 2003.

Concentração da Amostra	Réplica	Concentração final (nº células)	C.V.
	1	6.698.000	
Controle	2	6.019.000	5,0%
Controle	3	6.562.000	3,0 /0
	4	6.194.000	
	1	6.698.000	
3%	2	7.144.000	5,0%
J /0	3	7.299.000	3,0 /0
	4	7.550.000	
	1	6.659.000	
6%	2	7.357.000	5,4%
0 /0	3	7.512.000	5,4 /0
	4	7.415.000	
	1	6.562.000	
12,5%	2	7.376.000	5,8%
12,5 /0	3	6.640.000	3,0 /0
	4	7.202.000	
	1	6.640.000	
25%	2	6.853.000	3,3%
23 /0	3	7.144.000	3,370
	4	7.086.000	
	1	7.221.000	
50%	2	6.950.000	4,2%
JU /0	3	6.582.000	→ ,∠ /0
	4	6.679.000	
	1	1.424.000	
100%	2	1.394.000	4,5%
100 /0	3	1.285.000	4,5 /0
	4	1.335.000	

Apêndice 23. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de maio de 2003.

_	CONTROLE								,	6%											
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14/5											14/5										
16/5										-	16/5	-									
19/5	8	5	8	6	6	8	6	5	11	8	19/5	12	10	13	12	15	10	12	10	12	12
21/5	8	11	12	11	12	11	14	16	9	11	21/5	13	16	12	15	12	10	15	14	12	17
Total	16	16	20	17	18	19	20	21	20	19	Total	25	26	25	27	27	20	27	24	24	29
				1	2%										2	5%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14/5										-	14/5								•		
16/5											16/5										
19/5	14	11	10	11	8	12	9	11	12	11	19/5	14	12	11	8	13	12	10	12	10	11
21/5	15	14	12	11	13	14	11	10	15	8	21/5	10	10	13	13	14	12	13	12	11	6
Total	29	25	22	22	21	26	20	21	27	19	Total	24	22	24	21	27	24	23	24	21	17
-				5	0%						-				10	00%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14/5										-	14/5								•		
16/5											16/5						•				
19/5	12	11	12	10	10	9	10	8	12	10	19/5	6	6	6	7	5	5	3	5	4	5
21/5	10	9	10	13	10	12	13	16	8	7	21/5	9	9	8	9	6	6	10	3	2	6
Total	22	20	22	23	20	21	23	24	20	17	Total	15	15	14	16	11	11	13	8	6	11

Apêndice 24. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de maio de 2003.

	Sobre	evivência (°	%)	Crescimento
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)
Controle	100	100	100	0,42
6%	100	90	95	0,38
12%	90	90	90	0,45
25%	100	100	100	0,34
50%	80	70	75	-
100%	0	0	0	-

Apêndice 25. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de junho de 2003.

Concentração da Amostra	Réplica	Concentração final (nº células)	C.V.
	1	4.576.000	
Controle	2	4.846.000	7,6%
Controle	3	4.104.000	7,070
	4	4.219.000	
	1	5.104.000	
3%	2	5.221.000	3,0%
J /0	3	5.045.000	3,0 /0
	4	5.396.000	
	1	5.260.000	
6%	2	5.338.000	2,8%
0 /0	3	5.065.000	2,0 /0
	4	5.045.000	
	1	4.653.000	
12,5%	2	4.740.000	0,8%
12,5 /0	3	4.682.000	0,070
	4	4.692.000	
	1	4.306.000	
25%	2	4.210.000	5,4%
23 /0	3	4.740.000	J, T /0
	4	4.538.000	
	1	4.383.000	
50%	2	4.797.000	3,7%
JU /0	3	4.653.000	3,7 70
	4	4.634.000	
	1	2.864.000	
100%	2	2.912.000	2,7%
100 /0	3	2.951.000	۷,1/0
,	4	3.048.000	

Apêndice 26. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de junho de 2003.

	Controle							6%													
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25.06											25.06						-				
27.06											27.06						-				
30.06	10	14	11	15	11	7	10	6	7	6	30.06	13	12	12	15	11	17	8	12	16	12
02.07	12	11	11	11	15	17	12	18	18	+	02.07	10	15	13	13	15	9	11	13	14	9
Total	22	25	22	26	26	24	22	24	25	6+	Total	23	27	25	28	26	26	19	25	3	21
				1	2%										2	5%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25.06											25.06										
27.06											27.06									٠	
30.06	12	9	14	11	12	15	14	9	13	11	30.06	11	10	7	9	12	14	12	13	6	7
02.07	14	10	9	14	13	10	2	14	9	11	02.07	9	12	6	12	13	12	9	13	20	21
Total	26	19	23	25	25	25	16	23	22	22	Total	20	22	13	21	25	26	21	26	26	28
				5	0%										10	0%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25.06											25.06										
27.06											27.06						•		•		
30.06	9	7	8	1	2	9	1	3			30.06						•				
02.07	9	9	10	17	15	8	16	15		5	02.07		1	2				1	4	3	4
Total	18	16	18	18	17	17	17	18	0	5	Total	0	1	2	0	0	0	1	4	3	4

Apêndice 27. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de junho de 2003.

	Sobr	evivência (Crescimento	
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)
Controle	100	100	100	0.26
6%	100	100	100	0.25
12%	90	100	95	0.26
25%	80	70	75	0.21
50%	0	30	15	-
100%	0	0	0	-

Apêndice 28. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *S. capricornutum* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de julho de 2003.

Concentração da Amostra	Réplica	Concentração final (nº células)	C.V.			
	1	4.663.000				
Controle	2	4.980.000				
Controle	3	4.894.000	2,9%			
	4	4.922.000				
	1	6.368.000				
3%	2	5.746.000	4,7%			
3 /0	3	5.883.000	7,7 70			
	4	5.844.000				
	1	6.058.000				
6%	2	5.669.000	3,6%			
0 70	3	5.960.000	3,070			
	4	5.630.000				
	1	5.922.000				
12,5%	2	6.077.000	4,4%			
12,570	3	5.649.000	7,77			
	4	6.271.000				
	1	6.368.000				
25%	2	6.096.000	3,4%			
20 /0	3	5.922.000	O, T /0			
	4	6.330.000				
	1	6.271.000				
50%	2	5.999.000	2,8%			
30 /0	3	6.407.000	2,070			
	4	6.174.000				
	1	5.824.000				
100%	2	5.727.000	3,4%			
100 /0	3	5.552.000	J, T /0			
	4	5.396.000				

Apêndice 29. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de julho de 2003.

Controle								6%													
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17.07											17.07										
19.07											19.07										
21.07	2	4	2	2	3	5	7	3	4	2	21.07	6	4	5	6	5	10	5	3	5	3
23.07	7	16	9	19	6	15	17	21	15	3+	23.07	21	20	23	22	7	10	24	10	18	22
24.07	10		12		12					/	24.07		12		11	+	9	11	12		-
Total	19	20	23	21	21	20	24	24	19	5+	Total	27	36	28	39	12 +	29	40	25	23	25
				1:	2%						25%										
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17.07											17.07										
19.07											19.07										
21.07	5	4	4	4	4	5	4	6	4	4	21.07	4	4	4	12	4	5	5	5	6	6
23.07	9	22	23	17	18	25	18	24	18	9	23.07	24	22	24	16	25	22	23	22	23	23
24.07	15					10			1	16	24.07		11	14	15	17	13		15		
Total	29	26	27	21	22	40	22	30	23	29	Total	28	37	42	43	46	38	28	42	29	29
				5	0%										10	00%					
Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Data	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17.07										-	25.06										
19.07											27.06										
21.07	6	10	5	5	2	5	13	4	6	6	30.06	5	3	3	5	5	5	4	5	4	5
23.07	22	13	20	18	13	24	12	20	21	20	02.07	15	15	11	18	17	13	12	18	16	16
24.07	19	16	17			16	15	13	15				10	10		12		10			11
Total	47	39	42	23	15	45	40	37	42	26	Total	20	28	24	23	34	18	26	23	20	32

Apêndice 30. Planilha de registro dos dados obtidos no ensaio de toxicidade crônica com *P. promelas* realizado com o efluente de origem petroquímica no mês de julho de 2003.

	Sobr	evivência (%)	Crescimento
Concentração	Réplica 1	Réplica 2	Média	Peso Médio Peixe (mg)
Controle	100	90	95	0.21
6%	100	100	100	0.18
12%	100	90	95	0.18
25%	100	100	100	0.16
50%	50	70	60	-
100%	0	0	0	-