

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
LABORATÓRIO DE ECOTOXICOLOGIA E ECOLOGIA APLICADA

ANDRÊINA CUSTÓDIO DA SILVA

Avaliação do risco ecológico em ambientes aquáticos decorrente da aplicação de
vinhaça em áreas de cultivo de cana-de-açúcar

São Carlos

2024

ANDRÊINA CUSTÓDIO DA SILVA

Avaliação do risco ecológico em ambientes aquáticos decorrente da aplicação de
vinhaça em áreas de cultivo de cana-de-açúcar

Monografia apresentada ao Curso de
Engenharia Ambiental, da Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientador: Dr. Allan Pretti Ogura

São Carlos

2024

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues
Fontes da EESC/USP

S586a Silva, Andrêina Custódio da
Avaliação do risco ecológico em ambientes aquáticos decorrente da aplicação de vinhaça em áreas de cultivo de cana-de-açúcar / Andrêina Custódio da Silva; orientador Allan Pretti Ogura. -- São Carlos, 2024.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2024.

1. Contaminação. 2. Ecotoxicologia.
3. Fertirrigação. 4. Risco ambiental. I. Título.

Elaborado por Elena Luzia Palloni Gonçalves – CRB 8/4464

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Andrêina Custódio da Silva**

Data da Defesa: 14/11/2024

Comissão Julgadora:

Resultado:

Allan Pretti Ogura (Orientador(a))

Aprovada

Leandro Augusto Gouvêa de Godoi

Aprovada

Thandy Junio da Silva Pinto

Aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, Maria das Graças e Valdir, que tornaram minha ida à universidade possível e ao meu irmão, Thiago, por todo o suporte.

Ao Allan, orientador desse trabalho, que me acompanha desde 2020 e teve a paciência e dedicação para me ensinar e ajudar no processo científico.

Ao professor Evaldo, por me dar a oportunidade de realizar os projetos no Laboratório de Ecotoxicologia e Ecologia Aplicada (LEEA).

Aos meus amigos da 019, em especial à Juliana, Cabra, Paty Seto, Jeri, Acerola, Pampers, Euro, Batata, Pepper, Danilo, Milena, Gisele e Crea que fizeram a graduação ser mais agradável e divertida.

Ao Programa Unificado de Bolsas da Universidade de São Paulo (PUB-USP), por oferecer as bolsas de estudos referentes aos projetos de iniciação científica que viabilizaram esse Trabalho de Conclusão de Curso.

E, por fim, dedico a todos que acreditaram de alguma forma no meu potencial e aqueles que me ajudaram a alcançar meus objetivos até o momento.

Obrigada, vocês fizeram essa experiência ser única!

RESUMO

SILVA, C. A. **Avaliação do risco ecológico em ambientes aquáticos decorrente da aplicação de vinhaça em áreas de cultivo de cana-de-açúcar.** 2024. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2024.

A vinhaça de cana-de-açúcar é gerada em grandes quantidades durante a produção de etanol e é um subproduto da indústria sucroalcooleira com alto potencial de impacto ambiental. Em particular, existem impactos decorrentes da aplicação da vinhaça na fertirrigação, uma vez que suas características como baixo pH, condutividade elétrica e os constituintes químicos podem causar transformações nas características de solos, corpos hídricos e aquíferos. As metodologias de avaliação de risco são processos de coleta, organização e análise de informações com a finalidade de estimar a probabilidade de efeitos indesejáveis em organismos isolados ou em ecossistema. Dessa forma, o objetivo da presente pesquisa foi avaliar o risco ecológico em ambientes aquáticos decorrente da aplicação de vinhaça em áreas de cultivo de cana-de-açúcar. Para isso, cinco metodologias de avaliação de risco foram comparadas (Quociente de Risco [RQ], Fator de Contaminação [Cf], Índice de Carga de Poluição [PLI], Potencial Risco Ecológico [RI] e Tríade da Avaliação de Risco Ecológico [Tríade da ARE]) para identificar e quantificar os possíveis efeitos da fertirrigação sobre organismos aquáticos, considerando diferentes diluições da vinhaça, bem como experimentos laboratoriais com as espécies *Ceriodaphnia silvestrii* e *Allonais inaequalis*. A vinhaça foi considerada tóxica para *C. silvestrii* a partir da diluição de 0,063%, havendo uma redução de 40% da mobilidade dos organismos expostos; na maior concentração testada (apenas 1% de vinhaça), não restaram indivíduos móveis. No caso da espécie *A. inaequalis*, a resistência ao subproduto foi maior em termos de sobrevivência e reprodução; o maior número de juvenis ocorreu quando os organismos foram expostos às proporções de 0,06% e 0,13%. As avaliações de risco forneceram, no geral, indicativos de que a vinhaça apresenta potencial de impacto ao meio ambiente, sendo os metais protagonistas dos cenários de toxicidade o cobre, alumínio e zinco, de acordo com os resultados de RQ e Cf. As diluições representaram cenários de autodepuração da água e de períodos de estiagem, indicando toxicidade em ambas circunstâncias. Ainda, os diferentes processos da indústria sucroalcooleira geram características tóxicas em diferentes graus para a vinhaça. Dessa forma, concluiu-se que as metodologias aqui estudadas se complementaram, sendo a Tríade a mais destacada; além disso, nenhum dos cenários de diluição teorizados apresentou ausência de risco, indicando a inexistência de uma dose segura e confirmando a necessidade de um tratamento antes da aplicação da vinhaça no solo por meio da fertirrigação.

Palavras-chave: Contaminação; Ecotoxicologia; Fertirrigação; Risco Ambiental.

ABSTRACT

SILVA, C. A. **Assessment of ecological risk in aquatic environments due to the application of vinasse in sugarcane cultivation areas.** 2024. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2024.

Sugarcane vinasse is generated in large amounts during ethanol production and is a by-product of the sugar-alcohol industry with a high potential for environmental impact. In particular, impacts arise from the application of vinasse in fertigation, as its characteristics such as low pH, electrical conductivity, and chemical constituents can cause transformations in the properties of soils, water bodies, and aquifers. Risk assessment methodologies involve collecting, organizing, and analyzing information to estimate the likelihood of adverse effects on isolated organisms or ecosystems. Thus, the objective of the present research was to assess the ecological risk in aquatic environments resulting from the application of vinasse in sugarcane cultivation areas. For this, five risk assessment methodologies were compared (Risk Quotient [RQ], Contamination Factor [Cf], Pollution Load Index [PLI], Ecological Risk Potential [RI], and Triad of Ecological Risk Assessment [ERA Triad]) to identify and quantify the possible effects of fertigation on aquatic organisms, considering different dilutions of vinasse, as well as laboratory experiments with the species *Ceriodaphnia silvestrii* and *Allonais inaequalis*. Vinasse was considered toxic to *C. silvestrii* from a dilution of 0.063%, with a 40% reduction in mobility in exposed organisms; at the highest concentration tested (only 1% vinasse), no mobile individuals remained. In the case of the species *A. inaequalis*, resistance to the by-product was higher in terms of survival and reproduction; the highest number of juveniles occurred when organisms were exposed to proportions of 0.06% and 0.13%. Risk assessments generally indicated that vinasse has a potential environmental impact, with metals like copper, aluminum, and zinc being prominent in toxicity scenarios according to RQ and Cf results. The dilutions represented self-purification scenarios in water and drought periods, indicating toxicity in both circumstances. Furthermore, the different processes in the sugarcane industry impart toxic characteristics to the vinasse to varying degrees. It was concluded that the methodologies analyzed complemented each other, with the Triad being the most prominent. Additionally, none of the theorized dilution scenarios showed an absence of risk, indicating the lack of a safe dose and confirming the need for treatment before applying vinasse to the soil through fertigation.

Keywords: Contamination; Ecotoxicology; Fertigation; Environmental Risk.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Localização do estado de São Paulo no Brasil.....	19
Figura 2: Cobertura e uso do solo no Estado de São Paulo.....	20
Figura 3: Localização das usinas de cana-de-açúcar e suas respectivas áreas de cultivo no Estado de São Paulo.	21
Figura 4: Fluxograma de apresentação da metodologia.	28
Figura 5: Modelo de montagem do experimento para <i>C. silvestrii</i>	30
Figura 6: Modelo de montagem do experimento para <i>A. inaequalis</i>	31
Figura 7: Resultados de mobilidade da espécie <i>C. Silvestrii</i>	39
Figura 8: Resultados de reprodução da espécie <i>C. Silvestrii</i>	40
Figura 9: Resultados de sobrevivência da espécie <i>A. inaequalis</i>	42
Figura 10: Resultados de reprodução da espécie <i>A. inaequalis</i>	43
Figura 11: Curvas de sensibilidade das espécies para os metais.	45
Figura 12: Resultados de RQ.....	47
Figura 13: Resultados de Cf.	48
Figura 14: Resultados de PLI.	49
Figura 15: Resultados de RI.	49
Figura 16: Resultados de RQ para as vinhaças referências.	50
Figura 17: Resultados de Cf para as vinhaças referências.....	51
Figura 18: Resultados de PLI para as vinhaças referências.....	52
Figura 19: Resultados de RI para as vinhaças referências.....	53
Figura 20: Riscos da linha de evidência química.	54
Figura 21: Riscos da linha de evidência físico-química.	55
Figura 22: Riscos da linha de evidência ecotoxicológica.....	55
Figura 23: Riscos da interação das linhas de evidência.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Referências das caracterizações de vinhaças selecionadas.....	29
Tabela 2: Diluições utilizadas nas metodologias de cálculo de risco.....	32
Tabela 3: Equações para o cálculo da Tríade da ARE.	36
Tabela 4: Caracterização físico-química das vinhaças de cana-de-açúcar	38
Tabela 5: Resultados de EC ₅₀ , EC ₂₀ e limites de confiabilidade para os dados de <i>C. Silvestrii</i>	41
Tabela 6: Resultados de EC ₅₀ , EC ₂₀ e limites de confiabilidade para os dados de <i>A. inaequalis</i>	43
Tabela 7: Fração DQO/DBO.	59

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A – Tabela com os resultados analíticos de RQ para vinhaça bruta e cenários de diluição.	80
Apêndice B – Resultados analíticos de Cf, PLI e RI para vinhaça bruta e cenários de diluição.	82
Apêndice C – Resultados analíticos de RQ para as vinhaças referências.	84
Apêndice D – Resultados analíticos de Cf e PLI e RI para as vinhaças referências.	85
Apêndice E – Resultados analíticos da LEQ.	86
Apêndice F – Resultados analíticos da LEF.	87
Apêndice G – Resultados analíticos da LEE.	88
Apêndice H – Resultados analíticos da integração das linhas de evidência.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARE	–	Avaliação de Risco Ecológico
CONAMA	–	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cf	–	Fator de contaminação
DBO	–	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	–	Demanda Química de Oxigênio
EPT	–	Elementos Potencialmente Tóxico
IBGE	–	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PLI	–	Índice de Carga de Poluição
RI	–	Potencial Risco Ecológico
RQ	–	Quociente de Risco
SSTs	–	Sólidos Totais Dissolvidos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Áreas de cultivo de cana-de-açúcar: recorte para o estado de São Paulo	19
3.2. Efeitos da vinhaça no ambiente e na biota aquática e terrestre.....	22
3.3. Características das metodologias de avaliação de risco.....	24
3.3.4. Quociente de Risco (RQ)	24
3.3.5. Fator de contaminação (Cf).....	25
3.3.6. Índice de Carga de Poluição (PLI)	26
3.3.7. Potencial Risco Ecológico (RI)	26
3.3.8. Tríade da Avaliação de Risco Ecológico	27
4. METODOLOGIA	28
4.1. Caracterização da vinhaça de estudo	28
4.2. Experimentos ecotoxicológicos	29
4.2.1. <i>Ceriodaphnia silvestrii</i>	29
4.2.2. <i>Allonais inaequalis</i>	30
4.2.3. Análise dos resultados.....	31
4.3. Avaliações de risco para quantificação de efeitos adversos da vinhaça	31
4.3.1. Quociente de Risco.....	32
4.3.2. Fator de contaminação	33
4.3.3. Índice de Carga de Poluição.....	34
4.3.4. Potencial Risco Ecológico.....	34
4.3.6.1. Tríade da Avaliação de Risco Ecológico	34
5. RESULTADOS	37
5.1. Caracterização da vinhaça de estudo	37
5.2. Experimentos ecotoxicológicos	39
5.2.1. <i>Ceriodaphnia silvestrii</i>	39
5.2.2. <i>Allonais inaequalis</i>	41
5.3. Avaliações de risco para quantificação de efeitos adversos da vinhaça	44
5.3.1. Cálculos de RQ.....	44
5.3.2. Cálculos de Cf, PLI e RI	47

5.3.3.	Cálculos de RQ, Cf, PLI e RI para vinhaças referência	50
5.3.4.	Tríade da Avaliação de Risco Ecológico	53
5.3.4.1.	Linha de evidência química	53
5.3.4.2.	Linha de evidência físico-química	54
5.3.4.3.	Linha de evidência ecotoxicológica.....	55
5.3.4.4.	Integração das linhas de evidência.....	56
6.	DISCUSSÃO.....	57
6.1.	Caracterização da vinhaça de estudo	57
6.2.	Experimentos ecotoxicológicos	60
6.2.1.	<i>Ceriodaphnia silvestrii</i>	60
6.2.3.	<i>Allonais inaequalis</i>	60
6.3.	Avaliações de risco para quantificação de efeitos adversos da vinhaça	61
6.3.1.	Análise dos Resultados: RQ, Cf, PLI e RI	61
6.3.1.	Análise dos Resultados: Tríade da Avaliação de Risco Ecológico.....	65
6.4.	Identificação de metodologias de tratamento da vinhaça	67
7.	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
	APÊNDICES	80

1. INTRODUÇÃO

A introdução da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) no Brasil ocorreu desde o Período Colonial (BODDEY *et al.*, 2008). Na década de 70, o Brasil foi o primeiro país a utilizar o bioetanol em grandes volumes para enfrentar a Crise do Petróleo, buscando a substituição de combustíveis fósseis por renováveis por meio do Programa Nacional do Álcool, que visava ao atendimento do mercado interno e externo (GRASSI; PEREIRA, 2018; LUDOVICE, 1997). Concomitantemente, o desenvolvimento de veículos movidos a etanol garantiu a demanda desse combustível na matriz energética brasileira (GRASSI; PEREIRA, 2018).

Com a expansão dos cultivos de cana-de-açúcar no país, novas usinas de etanol foram instaladas. O estado de São Paulo foi o que mais se destacou, alcançando o título de maior produtor dessa cultura (LUDOVICE, 1997). Segundo o NOVA CANA (2024), portal de notícias do setor sucroenergético do Brasil, existem 428 usinas de produção de cana-de-açúcar no território nacional, sendo que 172 delas se encontram no estado de São Paulo. OGURA *et al.*, (2022) observaram que o processo de conversão de áreas de pastagem para monoculturas de cana-de-açúcar, entre 1999 e 2019, aconteceu principalmente nas regiões Oeste e Noroeste do estado, relatando um aumento de 100,2% das áreas de cultivo nesse período. Dados publicados para a safra de 2023/2024 indicam que as áreas de cultivo ocupam um total de 8.352,1 mil ha no Brasil, o que corresponde a uma ampliação de 0,7% em relação à safra anterior (2022/2023) (CONAB, 2023). Com esse histórico, evidencia-se que o Brasil alcança as primeiras posições na produção mundial de cana-de-açúcar (FAO, 2024).

Dentre os principais subprodutos produzidos na indústria canavieira, destacam-se a palha, o bagaço, a torta de filtro, o melaço, o gás carbônico (CO₂) e a vinhaça (FORMANN *et al.*, 2020). A vinhaça de cana-de-açúcar é obtida por meio da destilação do vinho de fermentação para obtenção do etanol e seu destino representa uma das principais preocupações da indústria sucroalcooleira, já que são gerados cerca de 10 a 18 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido (ALCARDE, 2020; SANTOS *et al.*, 2020). A vinhaça é um líquido que possui coloração marrom e escurece na medida em que é oxidada pela exposição ao ar (DAMY; LUZ; VIZZOTTO, 2008; SANTOS *et al.*, 2020). Esse subproduto é caracterizado como um resíduo industrial de cheiro forte; apresenta, em sua

constituição elementar, minerais como o potássio, o cálcio e o magnésio; tem pH baixo (entre 3,5 e 5,0) e alta concentração de matéria orgânica sob a forma de ácidos orgânicos, além de temperatura elevada na saída dos destiladores; e possui altos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (AHMED *et al.*, 2018; DAMY; LUZ; VIZZOTTO, 2008). As propriedades físicas e químicas da vinhaça são influenciadas, principalmente, pelas diferentes formas de cultivo e pelo processo de transformação para etanol; essa sazonalidade pode ser acarretada, por exemplo, pelo tipo de mosto e matéria prima utilizada (GODOI *et al.*, 2019).

Existem diversas alternativas para a destinação da vinhaça, tais como combustão, produção de levedura, produção de ração animal, incineração, produção de energia e fertirrigação que, por sua vez, é a mais utilizada, pois requer baixo custo de implantação e aplicação (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013). Contudo, o pH reduzido, a condutividade elétrica e os constituintes químicos contidos na vinhaça podem desencadear transformações nas características físicas e químicas de solos, corpos hídricos e aquíferos, quando liberados de forma frequente e prolongada, acarretando efeitos adversos à biodiversidade (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013). Impactos como a salinização do solo e fertilização excessiva, lixiviação e eutrofização são potenciais consequências da fertirrigação (HOARAU *et al.*, 2018).

A presença de vinhaça na água já foi registrada em ocorrências no Brasil. Em 2018, no Mato Grosso do Sul, a usina Agro Energia Santa Luzia causou contaminação do corpo d'água por excesso de vinhaça lançada no solo (MPMS, 2018); as análises de água superficial, fornecidas pela própria empresa, revelaram altos níveis de fósforo, potássio, ferro e alumínio, além de parâmetros de DBO fora dos padrões estabelecidos, destacando também a falha na fiscalização por parte do órgão público responsável (MPMS, 2018). No estado de São Paulo, foram registrados lançamentos ilegais de vinhaça em corpos hídricos. Em 2022, a Usina Costa Pinto, da Raízen, localizada em Piracicaba (SP), descartou vinhaça de forma irregular no Ribeirão Cachoeira, afluente do Rio Piracicaba, o que resultou na mortandade de peixes na região (FAPESP, 2022). Pelo crime ambiental, a empresa foi multada em 240 mil reais (FAPESP, 2022). No entanto, apesar da penalização, em 2024 a mesma usina voltou a cometer a infração, desta vez despejando vinhaça irregularmente no Córrego Tamandupá, afluente do Rio Corumbataí, causando alterações na qualidade da água (FAPESP, 2024).

De acordo com Glória e Santa Ana (1975, apud PAULA *et al.*, 1999) a composição da vinhaça é altamente variável e depende de fatores como a matéria-prima utilizada no processo, o tipo de destilado produzido e o método de fermentação adotado, além disso, sua composição mineral é bastante diversa. Com isso, a vinhaça tem grande potencial para toxicidade ambiental a partir de vinhaças provenientes de diferentes composições. Em mesocosmos aquáticos com a aplicação de apenas 1,3% desse subproduto, houve diminuição da sobrevivência do crustáceo *Hyaella meinerti*, reduzindo a reprodução e prejudicando a velocidade de nado (PINTO *et al.*, 2021). Além disso, diluições de vinhaça de 4,5% geraram mortalidade de 100% da população da macrófita *Lemna minor* e, para o peixe *Hyphessobrycon eques*, essa taxa de mortalidade foi atingida na diluição de 7% (SILVA *et al.*, 2015). Com relação às espécies terrestres, notou-se que houve redução na reprodução das minhocas *Eisenia andrei*, dos enquitreídeos *Enchytraeus crypticus*, dos ácaros *Hypoaspis aculeifer* e dos colêmbolos *Folsomia candida*; dessa forma, o efeito tóxico da vinhaça pode ser atribuído devido ao alto teor de sais, principalmente às altas concentrações de potássio (ALVES *et al.*, 2015).

Os organismos são frequentemente expostos a diversos contaminantes, o que justifica a necessidade de estudar e avaliar os efeitos tóxicos no ambiente (MARIA *et al.*, 2020). Essa avaliação pode ser feita com diferentes organismos-teste, que são aplicados em ensaios ecotoxicológicos padronizados, como a espécie de microcrustáceo *Ceriodaphnia silvestrii* e a minhoca *Allonais inaequalis*. A *C. silvestrii* é uma espécie de cladóceros nativo de ambientes Neotropicais e amplamente distribuída no Brasil (CASALI-PEREIRA *et al.*, 2015); é recomendada para testes ecotoxicológicos devido ao seu ciclo de vida curto, facilidade de cultivo e alta sensibilidade quando exposta a contaminantes (SANTOS; MELÃO; LOMBARDI, 2008). O *A. inaequalis*, além de ser de fácil cultivo em laboratório, é empregado como organismo de teste em bioensaios, pois é representativo da biota bentônica e da coluna d'água em ecossistemas de água doce (FELIPE *et al.*, 2020).

O processo de Avaliação de Risco Ecológico (ARE) determina a probabilidade de ocorrência de um efeito adverso em organismos, populações, comunidades ou ecossistemas expostos a substâncias químicas (SILVA; NUNES; CORSEUIL, 2017). As metodologias de risco devem ser adaptadas para o local de estudo e condições ambientais, considerando os contaminantes e suas características (OGURA, 2022). Nesta perspectiva, a presente pesquisa, além de fazer a observação das espécies apresentadas quando expostas a diferentes concentrações de vinhaça em laboratório, empregou metodologias de avaliação de risco para

quantificar os potenciais efeitos do uso desse subproduto na fertirrigação sobre os ecossistemas aquáticos.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo da pesquisa foi avaliar o risco ecológico em ambientes aquáticos decorrente da aplicação de vinhaça em áreas de cultivo de cana-de-açúcar, por meio do uso de cinco metodologias de avaliação de risco como forma de quantificar os impactos em ambientes aquáticos. Para isso, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

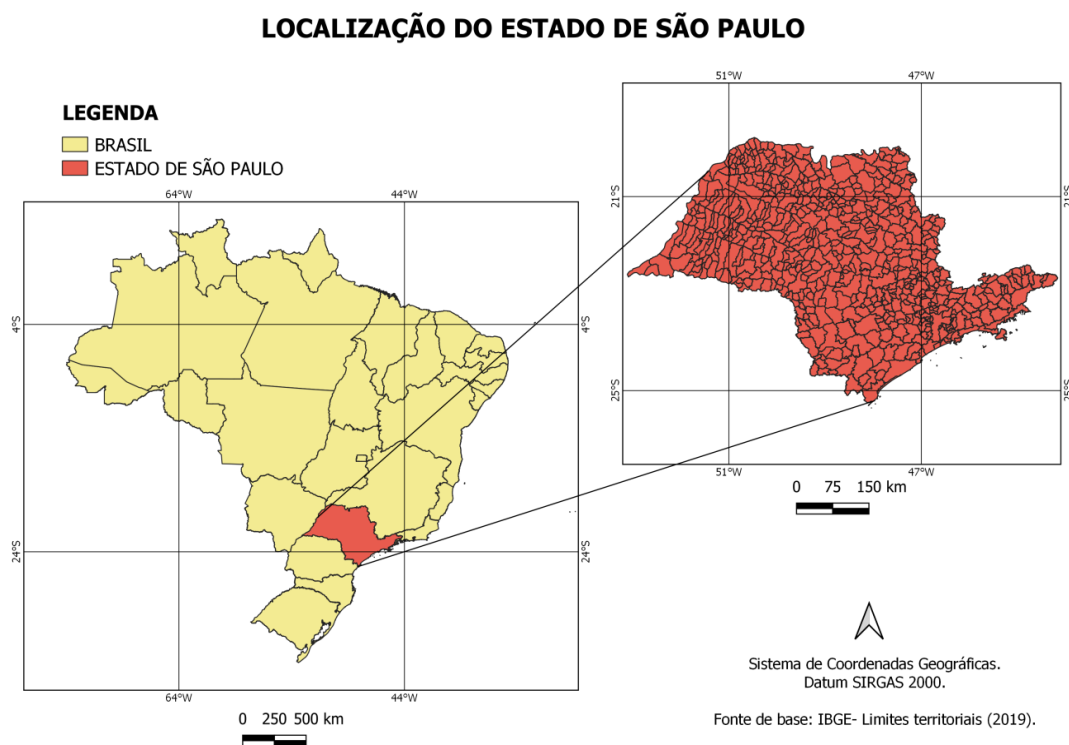
- i) Avaliar a ecotoxicidade da vinhaça de cana-de-açúcar por meio da exposição em laboratório das espécies *C. silvestrii* e *A. inaequalis*;
- ii) Verificar os riscos da vinhaça a partir de diferentes metodologias, utilizando dados de vinhaça bruta e com cenários de diluição, de modo a comparar os resultados;
- iii) Comparar os resultados de risco da vinhaça bruta deste estudo com os de outras presentes na literatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Áreas de cultivo de cana-de-açúcar: recorte para o estado de São Paulo

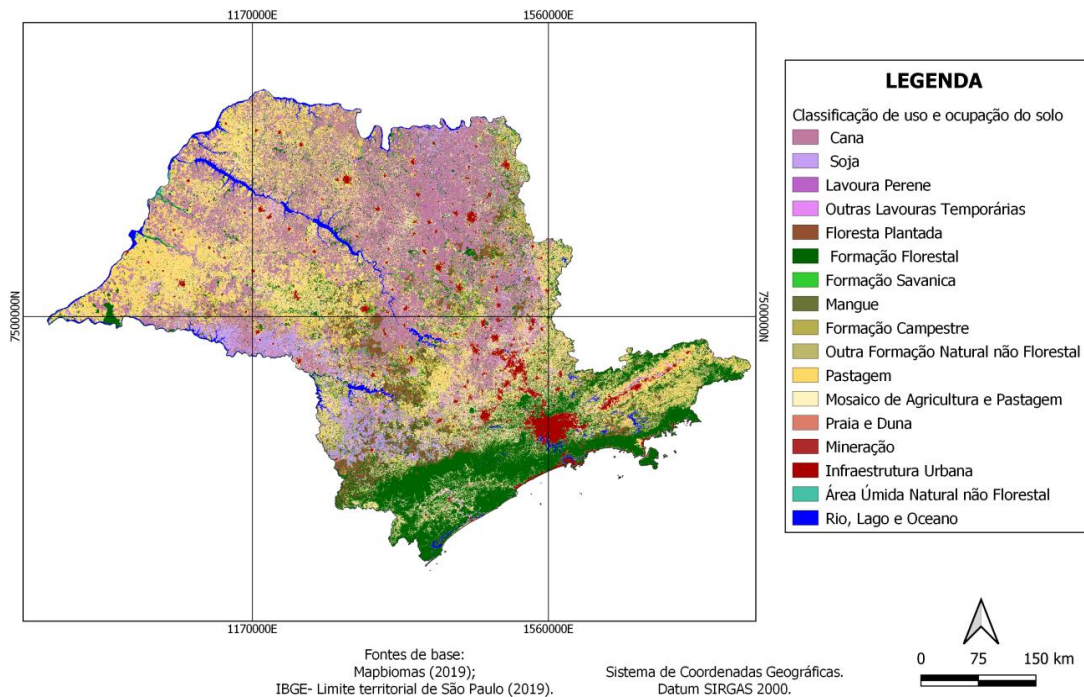
O estado de São Paulo está situado na região sudeste do Brasil (Figura 1) abrangendo território de 248.219 km² e uma população de 178,92 hab/km² (IBGE, 2023). A partir da classificação do uso e ocupação do solo (Figura 2), é possível observar como a área do estado de São Paulo está distribuída. Dos 675 municípios, 754.350 ha são ocupados pela região urbana (MAPBIOMAS, 2022). Enquanto isso, a parte destinada para agropecuária que inclui pastagens, áreas de agricultura (cana-de-açúcar, soja e outras lavouras temporárias), lavouras perenes e locais onde existe um mosaico de agricultura e pastagem, é de 18.088.420 ha (MAPBIOMAS, 2022). Para agricultura, em especial, estão destinados 7.610.273 ha do estado e, desse valor, 5.485.697 ha são classificados como uso para cana-de-açúcar (MAPBIOMAS, 2022).

Figura 1: Localização do estado de São Paulo no Brasil.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Figura 2: Cobertura e uso do solo no Estado de São Paulo.

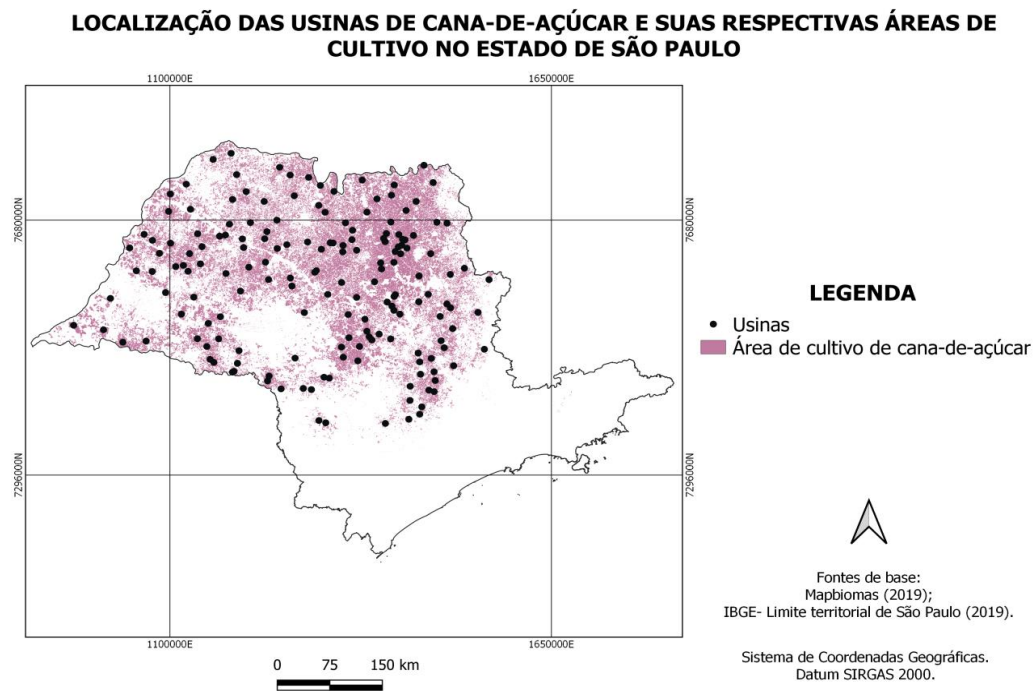
COBERTURA E USO DO SOLO NO ESTADO DE SÃO PAULO

Fonte: Elaboração própria (2024).

As regiões de floresta que são descritas no mapa como formação florestal, de savana, de mangue e restinga arbórea equivalem a 5.002.172 ha do território do estado (MAPBIOMAS, 2022). Além disso, as áreas em que ocorre a expansão da monocultura são vistas como de aptidão e condições edafoclimáticas, ou seja, que contém fatores do meio importantes para o desenvolvimento das culturas, tais como clima, solos adequados e qualidade da água (OGURA *et al.*, 2022). Destaca-se que essas áreas verdes ocupam menor território que a área total utilizada pela agropecuária.

Ao observar apenas a extensão dos cultivos de cana-de-açúcar (Figura 3), é possível perceber que as usinas estão localizadas próximas a essas áreas, com o objetivo de reduzir os custos de transporte e matéria prima (OGURA *et al.*, 2022). Atrelado a isso, em relação à produção, o estado de São Paulo sozinho manufatura o equivalente a 83% da produção da Índia e também se destaca quando comparado com outros quatro grandes produtores mundiais combinados (China, Tailândia, Paquistão e México) (RUDORFF *et al.*, 2010).

Figura 3: Localização das usinas de cana-de-açúcar e suas respectivas áreas de cultivo no Estado de São Paulo.



Fonte: Elaboração própria (2024).

As regiões de pastagem, assim como as terras plantadas com lavouras temporárias e permanentes, foram substituídas pela cultura de cana-de-açúcar ao longo dos anos (CALDARELLI; GILIO, 2018). Esse plantio ainda tem tendência de expansão prevista de 123% e 145%, respectivamente, nos anos de 2041 e 2060, com maior destaque para as regiões Oeste, Noroeste e Norte do estado (SILVA *et al.*, 2021a). As áreas administrativas de São José do Rio Preto, Barretos, Franca e Ribeirão Preto se destacam pelas maiores áreas plantados e maiores densidades de cultivo de cana-de-açúcar (OGURA *et al.*, 2022). Portanto, a expansão datada para essas mesmas regiões pode ser prejudicial, visto que os biomas originais mais convertidos em plantações de cana-de-açúcar são a Mata Atlântica e o Cerrado (VERDADE *et al.*, 2012). O uso da terra pela cana-de-açúcar gera a diminuição da resistência à erosão quando comparada com uma área vegetada por esses biomas nativos; essa modificação, principalmente em monoculturas, também acarreta em alterações na produção e transporte de sedimentos (LOCATELLI, 2015). VERDADE *et al.* (2012) afirmaram que a cana-de-açúcar gerou impactos sobre a vida selvagem, aumentando a incidência de roedores e, por conseguinte, das doenças atreladas a esses animais, como hantavírus e leptospirose.

As terras agrícolas também emitem quantidades significativas de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso (CO_2 , CH_4 e N_2O) aumentando suas concentrações na atmosfera. As alterações climáticas devem ser levadas em consideração no processo de expansão, já que esse movimento tem a capacidade de comprometer a disponibilidade de recursos naturais (OGURA *et al.*, 2022). Entretanto, existem diversas abordagens para restaurar áreas degradadas, como a remediação química, a contenção ou imobilização e a biorremediação (OGURA *et al.*, 2022). Para a agricultura e, conseqüentemente, para as áreas prejudicadas pela expansão da cana-de-açúcar, há possibilidade de adotar os sistemas agroflorestais, que podem incrementar o sequestro de carbono, prevenindo impactos e conservando o solo (STAVI; LAL, 2013).

3.2. Efeitos da vinhaça no ambiente e na biota aquática e terrestre

A vinhaça se enquadra como um resíduo de classe II (não perigoso - não inerte), conforme a norma da NBR 10004 da ABNT (ABNT, 2002). Porém, sua força poluente é cerca de cem vezes mais significativa que a do esgoto doméstico, devido ao excesso de matéria orgânica, fósforo, potássio e nitrogênio; além de altos valores de DBO e DQO que podem gerar desoxigenação nos corpos d'água, garantindo potenciais danos à fauna e flora, tanto do solo quanto dos lençóis freáticos (ALVES, 2015; LIMA *et al.*, 2016).

Quando em contato com o solo e corpos d'água, decorrente da fertirrigação ou descarte irregular da vinhaça, esse resíduo tem capacidade de alterar as propriedades físicas e químicas dos ambientes (CARRILHO; LABUTO; KAMOGAWA, 2016; CORREIA *et al.*, 2017). Nesse contexto, para o estado de São Paulo, foi instituída a Norma Técnica P4.231 da CETESB que define os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça no solo (CETESB, 2005). Como consequência da falta de fiscalização, grande parte das culturas canavieiras não utiliza a regulamentação da CETESB para o descarte da vinhaça, devido à ampla quantidade gerada desse resíduo, aplicando-a indiscriminadamente na cultura de cana-de-açúcar (CORREIA, 2015).

Os impactos no solo advindos dessas práticas estão associados ao acúmulo de nutrientes, acarretando na salinização do solo e fertilização excessiva (HOARAU *et al.*, 2018). Diferentes tipos de solo demonstram reações e características variadas quando em contato com a vinhaça. Nas plantações de cana-de-açúcar, os solos mais utilizados são os

aluvionares, que tem menor formação de horizontes e, geralmente, com o horizonte B (composto essencialmente de minerais), muito estreito, permitindo que as águas subterrâneas tenham contato com esse resíduo a partir da lixiviação e levando à eutrofização dos corpos d'água (GOES; NETO, 2011). Os impactos gerados pela eutrofização estão ligados à alteração na paisagem, interferência na recreação e transporte devido à proliferação de algas e macrófitas aquáticas; aumento dos custos de tratamento de água; liberação de odores e decomposição anaeróbia de compostos de enxofre (FUESS; GARCIA, 2014).

O potencial tóxico e poluidor da vinhaça pode causar alterações nos organismos aquáticos, acarretando também em efeitos letais. A vinhaça foi tóxica para as espécies de macroinvertebrados *Chironomus sancticaroli*, *Strandesia trispinosa* e *Hyalella meinerti*, quando expostas a concentrações menores que 1,5%, ocasionando um déficit de desenvolvimento e crescimento de *C. sancticaroli* (FRAGA *et al.*, 2024). Para o peixe *Oreochromis niloticus*, houve mortalidade de 100% da população quando os organismos foram expostos à diluição de 10% de vinhaça. No caso do resíduo lixiviado, também houve mortalidade para essa espécie, mesmo o solo reduzindo a concentração de metais da solução que atinge a água após a infiltração (COELHO *et al.*, 2018). Para *O. niloticus*, alterações nucleares foram identificadas e podem ter ocorrido devido a alterações na estrutura do ácido desoxirribonucleico (DNA) (CORREIA *et al.*, 2017). MARINHO *et al.* (2014) também analisaram a toxicidade da vinhaça com *O. niloticus*, observando as propriedades histológicas, e alcançaram como resultado que os grupos dessa espécie tratados com a vinhaça apresentaram alterações significativas, como existência de núcleos picnóticos, que sugerem o início de morte celular, perda do limite celular e desorganização do tecido, podendo acometer o funcionamento do órgão. As macrófitas *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata* foram sensíveis à aplicação de vinhaça, tendo o crescimento inibido quando expostas a 5% de vinhaça, em que foi visualizada uma redução no número de frondes, biomassa fresca e comprimento da raiz, limitando o potencial dessas espécies para fitorremediação (técnica que utiliza plantas para descontaminação do solo ou água) (BRITO; ESPÍNDOLA; OGURA, 2024).

Um estudo realizado para avaliar o potencial tóxico da vinhaça no solo, bruta e sob diluições, obteve que, nas concentrações de 100% do subproduto, foram afetadas negativamente as germinações das sementes da cebola *Allium cepa* (PEDRO-ESCHER *et al.*, 2016). Essa implicação pode ter ocorrido devido ao baixo pH, mas pode também ter sido motivada pela grande quantidade de potássio presente na vinhaça, sendo que os estresses

hídrico e salino se correlacionam com o excesso de sais solúveis, reduzindo o potencial de água no solo e, conseqüentemente, evitando a absorção de água por sementes em geral (PEDRO-ESCHER *et al.*, 2016). FELIPE *et. al* (2021) realizaram ensaios de fitotoxicidade para observar o efeito da vinhaça na germinação das sementes das espécies *Lactuca sativa* (i.e., alface) e *Eruca sativa* (i.e., rúcula); para isso, esses autores utilizaram a vinhaça *in natura* (pH de 4,7) e a vinhaça com pH ajustado para 6,5. Observou-se que a planta *L. sativa* foi a mais sensível aos efeitos da vinhaça, e a *E. sativa* apresentou maior resistência à toxicidade na germinação de sementes (FELIPE *et. al*, 2021). Esse resultados evidenciaram que, para mitigar a toxicidade da vinhaça, é fundamental adotar estratégias que combinem a redução da carga orgânica com a correção do pH (FELIPE *et. al*, 2021).

3.3. Características das metodologias de avaliação de risco

A avaliação de risco é um processo de coleta, organização e análise de informações com a finalidade de estimar a probabilidade de efeitos indesejáveis em organismos, estejam esses sozinhos ou em ecossistema (SUTER, 2000). Os fatores de estresse aos quais os organismos aquáticos estão expostos podem ser químicos, como a presença de compostos potencialmente tóxicos; físicos, como a destruição de habitat; e/ou biológicos, ocasionados, por exemplo, por espécies invasoras (HOPE, 2006). A vinhaça se caracteriza como causadora de condição de estresse químico. Para compreender os riscos atrelados a fertirrigação desse subproduto, as metodologias selecionadas foram: Quociente de Risco (RQ), Fator de contaminação (Cf), Potencial Risco Ecológico (RI), Índice de Carga de Poluição (PLI) e uma metodologia Tríade adaptada para a Avaliação de Risco Ecológico (Tríade da ARE).

3.3.4. Quociente de Risco (RQ)

O cálculo de RQ é uma abordagem simples para avaliação de riscos, utilizando dados físico-químicos obtidos do local impactado e divididos pelos critérios de qualidade de água selecionados (ALBUQUERQUE *et al.*, 2016). Esse cálculo tende a assumir um nível de exposição abaixo do qual é improvável gerar efeitos adversos a saúde, significando que, se resultar maior que 1, a exposição tem capacidade de causar efeitos potenciais tóxicos à biota

(SUTER, 2000). Para assumir esse nível descrito, pode-se utilizar o PNEC (Concentração Sem Efeito Previsto) que correspondem ao limite de concentração no qual provavelmente não ocorrerão efeitos prejudiciais significativos aos organismos expostos (SODRÉ; DUTRA; DOS SANTOS, 2018). Existem várias abordagens para derivação do PNEC, mas eles podem ser definidos com base em testes de ecotoxicidade aguda ou crônica (SODRÉ; DUTRA; DOS SANTOS, 2018).

Estudos realizados com diferentes tóxicos demonstram o uso do RQ e suas nuances conforme as variações das condições de estudo. SANTOS, APARICIO e ALONSO (2007) utilizaram o RQ para avaliar a presença de ibuprofeno e naproxeno, inflamatórios existentes em estações de tratamento de efluentes, concluindo que ambos apresentam riscos, com resultados de RQ acima de 1, antes e depois do tratamento da água. SHI *et al.* (2020) utilizaram o RQ para avaliar o risco de ésteres organofosforados na água, observando que, apesar deste ter resultado em baixo para os organismos aquáticos, ainda devem ser dadas atenções ao uso do estressante, uma vez que podem comprometer o ambiente. A funcionalidade do RQ observada sob metodologias diferentes tem a capacidade de variar seu risco (ALBINATI *et al.*, 2016). Dessa forma, o RQ necessita de parâmetros chave que realmente indiquem a presença do estressante ambiental no local, aliado a diferentes metodologias de cálculo.

3.3.5. Fator de contaminação (Cf)

O Cf corresponde à razão entre a concentração de um contaminante no meio e a sua concentração referência, sendo classificado como: $Cf < 1$: baixa contaminação; $1 \leq Cf < 3$: fator de contaminação moderado; $3 \leq Cf < 6$: fator de contaminação muito alta (ARIENZO *et al.*, 2020). Para o cálculo dos fatores de contaminações *in loco*, pesquisas avaliaram o Cf em diversos pontos, demonstrando diferentes classificações conforme os níveis de exposição aos contaminantes (HARIS *et al.*, 2017; SANTOS; BORGES; BOAVENTURA, 2012). Um exemplo da aplicação do Cf foi o estudo realizado no rio Langat (Selangor, Malásia); nos pontos em que foram recebidas maior recarga de água, o grau de contaminação resultou em baixo, já nos mais povoados e com funcionamento de atividades industriais, o Cf indicou contaminações consideráveis para metais (HARIS *et al.*, 2017). Estudos também utilizaram o Cf em apenas um ponto, observando riscos conforme os metais e demonstrando qual, dentre

esses avaliados, tem maior capacidade de contaminação (SIQUEIRA *et al.*, 2019). Com isso, consegue-se perceber que o Cf indica a variação de contaminação, em diferentes locais ou em um mesmo ponto, conforme a toxicidade dos contaminantes estudados e suas concentrações.

3.3.6. Índice de Carga de Poluição (PLI)

O índice de carga de poluição é considerado uma ferramenta simples e abrangente para avaliar o nível de poluição por elementos potencialmente tóxicos (EPTs), sendo composto por um sistema de detecção de poluição que permite uma comparação dos diferentes níveis de contaminação em variados locais e momentos (ANGULO, 1996; JI *et al.*, 2018). OGBEIBU *et al.* (2014) observou, a partir do PLI, para análises de solo de um local conhecido pela concentração de arsênio, cádmio e chumbo como EPTs, pontos de área moderadamente poluída e de não poluída, sendo essa última a com maior representatividade. Em contrapartida, ZHANG *et al.* (2018) utilizou o PLI para estudar o perigo potencial de EPTs em torno de uma área abandonada próxima a uma fábrica de baterias de chumbo-ácido na China, onde o PLI sugeriu um alto nível de poluição por poluentes. Essa metodologia de risco é uma ferramenta intrínseca na avaliação de EPTs, justamente porque usa em seus cálculos o Cf e o número de metais. Sua classificação pode ser dada como baixa contaminação (< 1), moderada (1-2), considerável (2-3) ou muito alta (≥ 3) (ARIENZO *et al.*, 2020).

3.3.7. Potencial Risco Ecológico (RI)

Para a quantificação do potencial risco ecológico, é realizado o somatório do Cf multiplicado pelo Fator de Resposta Tóxica (Tr) para cada elemento com potencial de toxicidade. O Tr leva em conta o requisito tóxico e o requisito de sensibilidade (SOLIMAN; NASR; OKBAH, 2015). De acordo com HAKANSON (1980), os riscos obtidos em RI podem ser classificados como baixo (< 150), moderado (150-300), considerável (300-600) e muito alto (> 600). Dúvidas quanto à aplicação do RI são feitas, uma vez que, embora essa metodologia considere o conteúdo total de EPTs, a especiação química (os vários estados de um elemento em uma amostra) é negligenciada (ZHU *et al.*, 2012). SOLIMAN, NASR e OKBAH (2015) observaram a eficácia do RI, já que a metodologia apresentou resultados

semelhantes de riscos quando comparada com outras, para metais em amostras de sedimentos marinhos. Dessa forma, observa-se que o RI representa a vulnerabilidade da comunidade biológica à substância tóxica, ainda que não considere a especiação química.

3.3.8. Tríade da Avaliação de Risco Ecológico

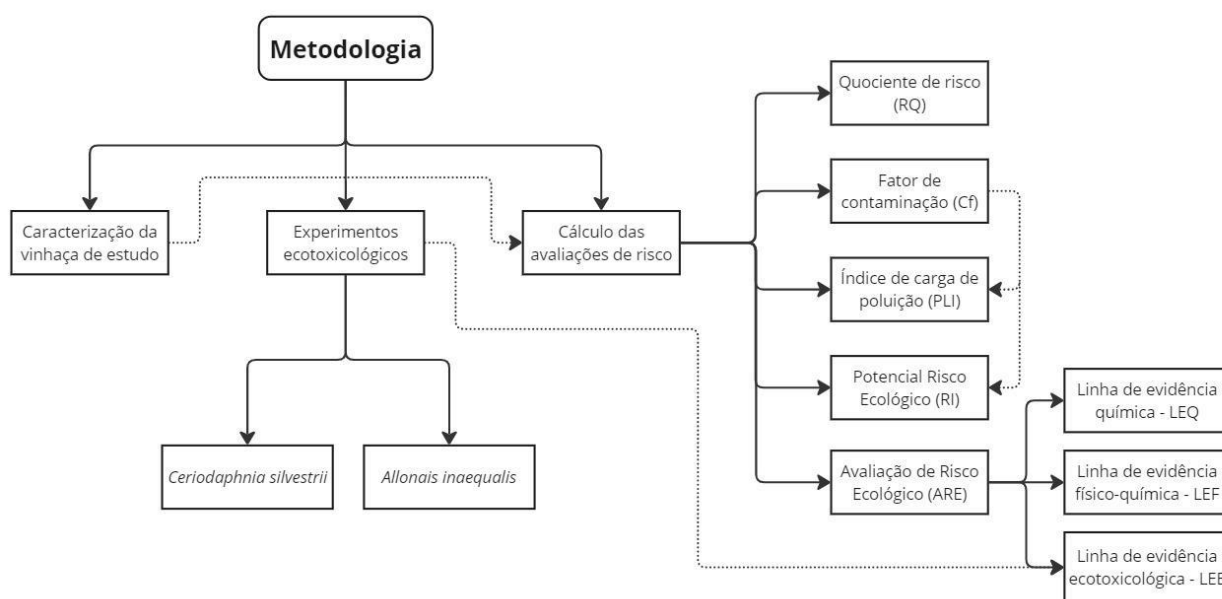
A metodologia Tríade da ARE tem como principal fator de análise o cálculo da probabilidade de ocorrerem efeitos adversos, considerando os parâmetros físico-químicos, ecotoxicológicos e ecológicos, capazes de apresentarem um indicativo consistente da contaminação e vulnerabilidade ambiental (SOUZA; SANTOS, 2020). LONG e CHAPMAN (1985) propuseram, inicialmente, essa metodologia de avaliação, uma vez que verificaram que dados químicos quando analisados sozinhos, fornecem resultados de contaminação (presença de substâncias nocivas) enquanto, quando inclusos os dados biológicos, torna-se possível fazer a medição da poluição (degradação das características de um ecossistema, causando efeitos negativos sobre ele). Posteriormente, foram realizados aprofundamentos por JENSEN e MESMAN (2006), que consideram três linhas de evidência: química, ecotoxicológica e ecológica. A Tríade normalmente é baseada em uma formulação inicial do problema, seguida de uma caracterização do local, uma avaliação e caracterização dos riscos e, por fim, do gerenciamento do risco (JENSEN; MESMAN, 2006).

Um estudo realizado no solo de uma área antiga de fundição contaminada por metais na cidade de Santo Amaro, Bahia, utilizou essa metodologia para calcular os riscos em diferentes pontos (NIEMEYER *et al.*, 2010). Nele, foi possível concluir que existe uma dessemelhança de riscos nos pontos avaliados, apresentando incertezas atreladas às linhas de evidência de algumas áreas, havendo a necessidade de confirmação desses riscos (NIEMEYER *et al.*, 2010). Outro exemplo de aplicação da Tríade foi o estudo realizado por PAGLIARINI, OLIVEIRA e ESPINDOLA (2019), com uma metodologia adaptada para ambiente aquático, em uma área cuja principal atividade econômica é a agricultura, concluindo que a metodologia é eficaz na classificação de riscos, já que os resultados foram condizentes. Os dois exemplos apresentados confirmam o que foi descrito por JENSEN e MESMAN (2006), ou seja, as avaliações de risco no solo são mais complicadas do que na água, uma vez que a poluição do solo muitas vezes é menos uniforme e mais difícil de definir do que em ecossistemas de água doce.

4. METODOLOGIA

As etapas da presente pesquisa estão apresentadas no fluxograma da Figura 4, sendo estruturadas nos tópicos de caracterização da vinhaça de estudo, análises ecotoxicológicas para as espécies *C. silvestrii* e *A. inaequalis* e, por fim, os cálculos de avaliação de risco com os cenários de aplicação de vinhaça bruta e diluições, sendo essa etapa dependente dos resultados obtidos nas etapas anteriores. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Ecotoxicologia e Ecologia Aplicada (LEEA), da Universidade de São Paulo (USP), localizado na área 2 do Campus de São Carlos.

Figura 4: Fluxograma de apresentação da metodologia.



Fonte: Elaboração própria (2024).

4.1. Caracterização da vinhaça de estudo

A vinhaça utilizada na pesquisa foi coletada em uma usina de cana-de-açúcar da região, localizada em Porto Ferreira, São Paulo, no dia 2 de setembro de 2019 e congelada para uso durante o estudo. Uma caracterização físico-química dessa vinhaça foi feita com base em procedimentos de APHA (2012), incluindo avaliação das concentrações de metais e

nutrientes, conforme apresentado em BRITO, ESPÍNDOLA e OGURA (2024). Na Tabela 1 se encontram outras cinco vinhaças (V1, V2, V3, V4 e V5) que foram selecionadas com base em estudos que avaliaram a ecotoxicidade desse subproduto e que apresentaram uma caracterização da matriz estudada, incluindo as concentrações de metais. A pesquisa foi feita utilizando as bases de dados Scopus e Web of Science, com os termos “*ecotoxicity*” e “*vinasse*”.

Tabela 1: Referências das caracterizações de vinhaças selecionadas.

Vinhaça	Espécies estudadas	Referência
V1	<i>Allonais inaequalis</i> , <i>Chironomus sancticaroli</i> , <i>Strandesia trispinosa</i> e <i>Hyalella meinerti</i>	FRAGA <i>et al.</i> , 2024
V2	<i>Daphnia magna</i> e <i>Aliivibrio fischeri</i>	VELÁSQUEZ-RIANÕ, MENESES-SÁNCHEZ e ARIAS (2020)
V3	<i>Oreochromis niloticus</i>	CORREIA <i>et al.</i> (2017)
V4	<i>Ceriodaphnia dubia</i> , <i>Daphnia magna</i> e <i>Danio rerio</i>	BOTELHO <i>et al.</i> (2012)
V5	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , <i>Daphnia magna</i> , <i>Daphnia similis</i> e <i>Hydra attenuata</i>	FERREIRA <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Elaboração própria (2024).

4.2. Experimentos ecotoxicológicos

4.2.1. *Ceriodaphnia silvestrii*

Os organismos da espécie de cladóceros *C. silvestrii* foram cultivados no laboratório do LEEA-USP, conforme a NBR 13373:2017 (ABNT, 2017). Foram mantidos em béqueres de 1 L cobertos com vidro de relógio, em sala climatizada com temperatura de 25°C e fotoperíodo 12h:12h. A água reconstituída, com pH variando de 7,0 a 7,6 (pHmetro B374 - Micronal), teve dureza entre 40 e 48 mg CaCO₃ L⁻¹ e foi renovada três vezes na semana.

O experimento crônico teve duração de 9 dias e foi desenvolvido em laboratório com condições controladas a 25 ± 2°C e fotoperíodo 12 h: 12 h. As perdas de água por evaporação foram compensadas com a reposição do meio ao decorrer do experimento.

Ao todo, foram estabelecidos 6 tratamentos com 4 réplicas, totalizando 24 soluções, com 10 indivíduos da espécie em cada. Assim, os cenários corresponderam a 1 tratamento controle, ou seja, sem contaminação, e os outros conforme as concentrações dispostas na Figura 5. O *endpoint* avaliado foi mobilidade/imobilidade das espécies, além da reprodução.

Figura 5: Modelo de montagem do experimento para *C. silvestrii*.



Fonte: Elaboração própria (2024).

4.2.2. *Allonais inaequalis*

O invertebrado aquático *A. inaequalis*, cultivado no laboratório do LEEA-USP. Os organismos foram mantidos em sala com temperatura de 23°C a 27°C e fotoperíodo 12 h: 12 h. Em seu cultivo, havia substrato (areia fina), água reconstituída (com pH variando entre 6,5 e 7,4 e dureza total entre 12 e 56 mg L⁻¹ CaCO₃), aeração constante e alimentação uma vez por semana com de composto alimentar de peixe triturado (Tetramin®). Os testes foram feitos com 7 tratamentos, 4 réplicas com cinco organismos cada, como se observa na Figura 6, tendo duração de 10 dias (teste crônico), possibilitando a avaliação da sobrevivência da espécie e a reprodução. O experimento foi desenvolvido em laboratório, com condições controladas, a 25°C ± 2°C, fotoperíodo 12 h:12 h e intensidade luminosa 120 lx.

Figura 6: Modelo de montagem do experimento para *A. inaequalis*.



Fonte: Elaboração própria (2024).

4.2.3. Análise dos resultados

Para os ensaios de ecotoxicidade, os *endpoints* avaliados para os organismos foram comparados com as amostras do controle. As análises estatísticas foram feitas utilizando o software Jamovi e Statistica. Verificou-se a normalidade dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk e a homogeneidade por Levene. As comparações dos tratamentos foram feitas por análise de variância (ANOVA) ou por GLM (Modelos Lineares Generalizados), com significância de 95% ($p < 0,05$).

4.3. Avaliações de risco para quantificação de efeitos adversos da vinhaça

As análises quantitativas de risco foram feitas por meio dos cálculos do Quociente de Risco, Fator de Contaminação, Índice de Carga de Poluição, Potencial Risco Ecológico e Avaliação de Risco Ecológico, descritas na sequência do capítulo.

A diluição de compostos nos corpos d'água pode atenuar os contaminantes quando dispostos nos ambientes aquáticos, mas não necessariamente minimizam seus potenciais efeitos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Tendo isso em vista, os cálculos de RQ, Cf, PLI, RI e Tríade da ARE foram realizados considerando as diluições dispostas na Tabela 2, que representam cenários teóricos de contaminação. Nessa tabela, a concentração de 100% corresponde à vinhaça sem diluição, ou seja, ao subproduto bruto.

Observa-se que a Tríade foi calculada somente considerando as mesmas diluições de vinhaça aplicadas aos testes ecotoxicológicos, visando à obtenção de resultados correspondentes.

Tabela 2: Diluições utilizadas nas metodologias de cálculo de risco.

Diluição Tríade (%)	Diluição RQ, Cf, PLI e RI (%)
0,06	1,563
0,125	3,125
0,25	6,25
0,5	12,5
1	25
-	50
-	100

Fonte: Elaboração própria (2024).

As metodologias de RQ, Cf, PLI e RI também foram utilizadas na obtenção dos riscos das vinhaças brutas apresentadas em 4.1, de modo a comparar os resultados e a toxicidade dos metais disponíveis.

4.3.1. Quociente de Risco

Os metais avaliados nessa etapa foram: alumínio, cromo, cobre, manganês e zinco. Esses elementos foram escolhidos porque estão presentes naturalmente no meio ambiente, mas suas concentrações podem aumentar devido a atividades humanas e inserção de poluentes. Para avaliar os efeitos por meio do RQ, foram construídas as curvas de sensibilidade das espécies (SSDs). As informações foram extraídas do banco de dados USEPA ECOTOX, com foco especial em parâmetros de toxicidade aguda para CE_{50}/CL_{50} (concentração letal média, ou seja, que causa efeito em 50% da população), e plotadas usando o software ETX 2.0. Os dados obtidos permitiram o cálculo da concentração sem efeito previsto (PNEC), uma vez que resultou em valores de HC_5 , que correspondem à concentração de risco para 5% das espécies consideradas nas curvas SSDs. O valor PNEC foi calculado dividindo a mediana HC_5 da curva SSD por um fator de avaliação que vai de 1 a 5, sendo 1 o

menos significativo e 5 o mais significativo para causar riscos às espécies. Assim, os riscos associados aos metais foram obtidos, em que o RQ é dado pela razão entre a concentração ambiental prevista (PEC) e a PNEC, conforme a Equação 1.

Com relação ao fator de avaliação, o do cromo foi definido com significância igual a 5, uma vez que são considerados elementos potencialmente tóxicos que exibem capacidade de impactar negativamente o desenvolvimento da biota (SAHA; ORVIG, 2010). Para o alumínio, adotou-se fator igual a 1, uma vez que esse metal é liberado de maneira natural no ambiente (CETESB, 2017). Para o cobre e zinco, adotou-se fator igual a 2, dado que já foi verificada que a percolação causada pela transferência desses metais no solo são pouco expressivas (SMANHOTTO *et al.*, 2010). Por fim, o manganês também foi classificado com fator de avaliação 2, pois tem potencial de acumulação em alguns organismos aquáticos, mas não de um modo significativo, pois essa sua bioacumulação é maior em níveis tróficos inferiores do que em superiores (CETESB, 2022).

Com isso, os resultados foram classificados em: $RQ < 1$ = risco baixo; $RQ > 1$ = risco alto (GAUTHIER; GOSSELIN; EGGLETON, 2013; WANG; CHEN; XIA, 2010).

$$RQ = \frac{PEC}{PNEC}$$

Equação 1

4.3.2. Fator de contaminação

O Cf foi calculado conforme a Equação 2, sendo classificado como: $Cf < 1$: baixa contaminação; $1 \leq Cf < 3$: fator de contaminação moderado; $3 \leq Cf < 6$: fator de contaminação considerável; $Cf > 6$: fator de contaminação muito alta (ARIENZO *et al.*, 2020). O item $C_{amostra}$ corresponde ao valor de concentração do metal e $C_{background}$ é o valor referência, sendo esses aqueles considerados conforme os limites estabelecidos pela CONAMA 357/2005. Os mesmos metais apresentados no tópico anterior foram considerados nessa análise.

$$Cf = \frac{C_{amostra}}{C_{background}}$$

Equação 2

4.3.3. Índice de Carga de Poluição

Para obtenção do PLI, levaram-se em consideração os valores de Cf e o número de metais estudados (n), conforme a Equação 3. Sua classificação foi dada por: baixa contaminação (< 1), contaminação moderada (1-2), contaminação considerável (2-3) e contaminação muito alta (≥ 3) (ARIENZO et al., 2020).

$$PLI = (Cf1 \times Cf2 \times \dots \times Cfn)^{1/n} \quad \text{Equação 3}$$

4.3.4. Potencial Risco Ecológico

Para a quantificação do RI incluiu-se o somatório do Cf multiplicado pelo Fator de Resposta Tóxica (Tr) para cada elemento (Equação 4). O Tr para os metais corresponde à Cr = 2, Cu = 5 e Zn = 5, como elucidado por HAKANSON (1980). Para manganês e alumínio, cujo valor não foi determinado no estudo citado, estimou-se Tr igual a 5. De acordo com HAKANSON (1980), os riscos obtidos em RI podem ser classificados como baixo (< 150), moderado (150-300), considerável (300-600) e muito alto (> 600).

$$RI = \sum T_r^i \times Cf \quad \text{Equação 4}$$

4.3.6.1. Tríade da Avaliação de Risco Ecológico

A metodologia da Tríade foi adaptada daquela apresentada por JENSEN e MESMAN (2006), abordando três linhas de evidência: Linha de Evidência Química (LEQ), a Linha de Evidência Físico-Química (LEF) e a Linha de Evidência Ecotoxicológica (LEE). Nesse projeto, não houve uma avaliação *in situ*, fator que impossibilitou o cálculo de uma linha que evidenciasse os riscos ecológicos, conforme a metodologia original. Dessa forma, as diluições calculadas tiveram a função de apresentar resultados expressivos e condizentes com as informações adquiridas nos experimentos ecotoxicológicos.

Na LEQ, foram considerados os metais alumínio, cromo, cobre, manganês e zinco. Na LEF, utilizaram-se os parâmetros DBO e SSTs. Já na LEE, foram aplicados os valores de

concentrações de efeito obtidos nas avaliações ecotoxicológicas, descritas no item 4.2. O valor de risco foi classificado conforme as faixas nos quais eles se encontraram: baixo (0,000-0,250), moderado (0,251-0,500), alto (0,501-0,750) e altíssimo (0,751-1,000) (JENSEN; MESMAN, 2006).

Na Tabela 3 estão dispostas as fórmulas utilizadas para cada linha de evidência. Na LEQ, os cálculos foram realizados a partir das quantificações preexistentes, considerando os valores referências como os definidos para lançamentos de efluentes da resolução CONAMA 357/2005 (Equações 5 a 8). Para isso, foi considerada a concentração medida de cada elemento (R1), os valores referências para os contaminantes (R2) e a pressão tóxica de cada elemento (R3). O valor de R3, para cada contaminante, foi equivalente à razão entre R1 e R2, conforme a Equação 5. A partir disso, calculou-se o risco (Equação 6). Para a correção do valor em relação ao ponto de referência, a Equação 7 foi utilizada. Por fim, foi realizado o cálculo dos riscos combinados para cada contaminante, sendo n o número de variáveis (Equação 8). Na LEF, o procedimento foi o mesmo utilizado na LEQ.

De acordo com JENSEN e MESMAN (2006), deve-se atribuir pesos para os parâmetros analisados na metodologia descrita acima uma vez que aqueles com maior grau de incerteza ou com uma ampla variação de resultados devem receber um peso menos significativo. Utilizando as mesmas justificativas apresentadas em 4.3.1, tópico onde foram escolhidos os fatores de avaliação para a obtenção de RQ, os pesos atribuídos na LEQ foram: 0,5 para alumínio, cobre, zinco e manganês e 1 para o cromo. Como a LEF seguiu a mesma linha de cálculo da LEQ, pesos também foram atribuídos. Para DBO e SSTs, o peso atribuído foi igual a 1, uma vez que são parâmetros importantes para caracterização de efluentes e a DBO é um indicador essencial quanto à quantidade de matéria orgânica (CETESB, 2014).

Com os dados dos testes realizados com organismos sensíveis, foi possível obter o risco para a LEE, seguindo as Equações 9 a 13. Para isso, foi empregada a metodologia BKXTriad, já que houve a necessidade de combinar os *endpoints* de sobrevivência/mobilidade e reprodução. O primeiro passo (Equação 9) calcula a razão entre X e a referência – que foi, nesse caso, o controle. Depois, calcularam-se os valores absolutos de log de R1 (Equação 10). Na sequência, foi obtida a soma de todos os valores e multiplicadas por -1 (Equação 11); além disso, foi dado o número de *endpoints* (Equação 12). Por fim, as informações obtidas nos passos anteriores foram substituídas na fórmula final do risco de BKXTriad (Equação 13).

Após a quantificação de risco de cada linha de evidência, uma integração foi feita para apresentação de um resultado consolidado das condições estudadas. Para esse fim, foram obtidos R1, onde X é o valor de risco combinado de cada linha de evidência (Equação 14). Depois, foram feitas as médias aritméticas ponderadas (R2), Equação 15, dos números obtidos para R1, transformando os valores de R3 por meio da Equação 16, onde R3 representa o risco integrado final.

Tabela 3: Equações para o cálculo da Tríade da ARE.

LEQ e LEF	$R3 = \frac{R1}{R2}$	Equação 5
	$R4 = 1 - \frac{1}{1 + R3}$	Equação 6
	$R5 = \frac{R4 - R4_{REF}}{1 - R4_{REF}}$	Equação 7
	$R6 = 1 - ((1 - R4)_1 x (1 - R4)_2 x (1 - R4)_3 x \dots x (1 - R4)_n)$	Equação 8
LEE	$R1 = \frac{X}{REF}$	Equação 9
	$R2 = \text{Log}(X)$	Equação 10
	$R3 = -1 \times \sum(R2)$	Equação 11
	$R4 = N$	Equação 12
	$BKX_{Triad} = 1 - 10^{\left(\frac{-R3}{R4}\right)}$	Equação 13
Integração das linhas de evidência	$R1 = \log(1 - X)$	Equação 14
	$R2 = \text{Média}(R_1)$	Equação 15
	$R3 = 1 - 10^{R2}$	Equação 16

Fonte: Elaboração própria (2024).

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização da vinhaça de estudo

Na Tabela 4, estão dispostos os resultados das análises físico-químicas da vinhaça bruta utilizada no presente estudo. Para métricas de comparação, foram empregados dados dispostos na Resolução CONAMA 357/2005, com as condições estabelecidas para enquadramento de corpos d'água de classe II, já que são aquelas destinadas à proteção das comunidades aquáticas (BRASIL, 2005). Os dados de caracterização das cinco vinhaças (V1, V2, V3, V4 e V5) utilizadas como comparação com a vinhaça de estudo também estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Caracterização físico-química das vinhaças de cana-de-açúcar

Parâmetro	CONAMA 357/2005	Vinhaça de estudo	V1	V2	V3	V4	V5
pH	6 a 9	4,1	3,9	4,8	4,4	4,0	3,9
Condutividade (mS cm ⁻¹)	-	11,40	8,42	30,00	15,11	-	8,63
Salinidade (‰)	-	4,0	4,5	-	-	-	-
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹)	500	3.650	4.450	-	-	-	152
Dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	-	2.500	3.500	-	276	-	-
Nitrogênio total (mg L ⁻¹)	3,7*	147	639	-	-	390	70
Fósforo total (mg L ⁻¹)	0,03 ou 0,05**	17,29	149,67	500,00	207	30	200
Nitrato (mg L ⁻¹)	10,0	8,28	-	-	1,49	-	-
Nitrito (mg L ⁻¹)	1,0	0,133	-	-	0,03	-	-
Amônia (mg L ⁻¹)	-	22,64	-	-	-	-	-
Fosfato inorgânico (mg L ⁻¹)	-	12,95	-	-	-	-	-
Fosfato total dissolvido (mg L ⁻¹)	-	14,9	-	-	-	-	-
DBO (mg L ⁻¹)	5,0	37.500	46.500	-	7.941	-	11.300
DQO (mg L ⁻¹)	-	98.000	107.000	-	25.225	-	42.000
Alumínio (mg L ⁻¹)	0,1	16,587	500,000	-	-	-	-
Bário (mg L ⁻¹)	0,7	0,098	2,000	-	-	-	-
Cádmio (mg L ⁻¹)	0,001	< LD	0,025	-	-	-	-
Cálcio (mg L ⁻¹)	-	1.540	1.140	1.600	671	380	460
Chumbo (mg L ⁻¹)	0,01	0,084	0,340	-	-	-	-
Cobalto (mg L ⁻¹)	0,05	< LD	0,219	-	-	-	-
Cobre (mg L ⁻¹)	0,009	0,438	3,000	1,100	0,760	1,000	-
Cromo (mg L ⁻¹)	0,05	0,041	0,207	0,300	3,560	-	-
Estrôncio (mg L ⁻¹)	-	0,571	-	-	-	-	-
Ferro (mg L ⁻¹)	0,3	245	247	27	-	35	-
Magnésio (mg L ⁻¹)	-	198	391	2.700	264	160	290
Manganês (mg L ⁻¹)	0,1	2,239	6,240	3,400	-	6	-
Molibdênio (mg L ⁻¹)	-	0,006	-	-	-	-	-
Níquel (mg L ⁻¹)	0,025	< LD	0,183	-	-	-	-
Potássio (mg L ⁻¹)	-	3.749	3.360	11.000	3.401	1.640	2.300
Sódio (mg L ⁻¹)	-	84	60	-	114	-	-
Zinco (mg L ⁻¹)	0,18	0,731	1,230	-	-	1,000	-

Fonte: Elaboração própria (2024).

Notas: * Valor atribuído para pH ≤ 7,5; **Até 0,03 mg L⁻¹ em ambientes lênticos e 0,05 mg L⁻¹ para ambientes intermediários. V1, V2, V3, V4 e V5 correspondem às vinhaças utilizadas nos estudos de FRAGA et al. (2024), VELÁSQUEZ-RIAÑO et al. (2020), CORREIA et al. (2017), BOTELHO et al. (2012) e FERREIRA et al. (2011), respectivamente.

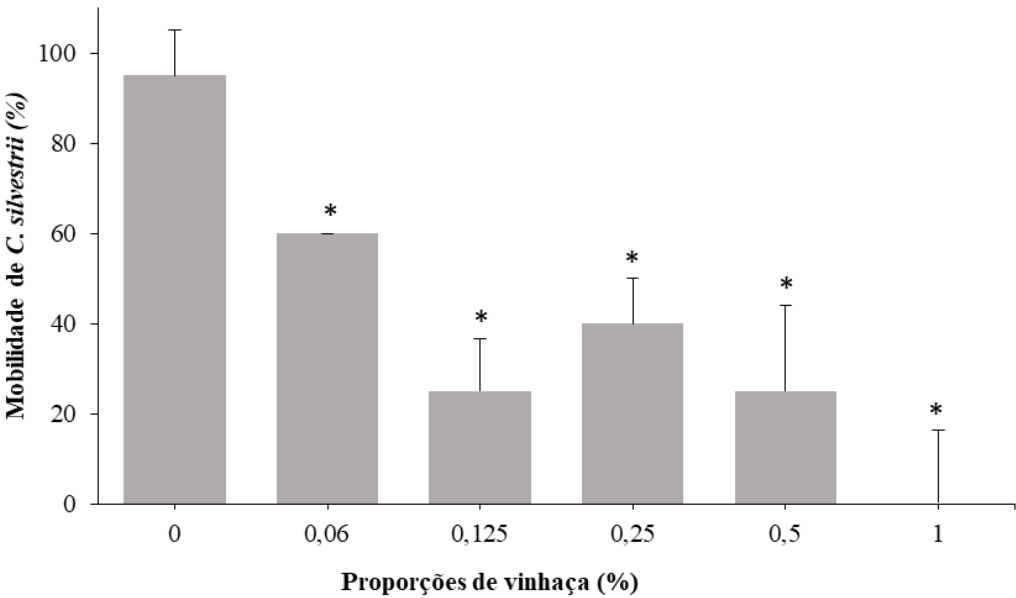
5.2. Experimentos ecotoxicológicos

Os resultados dos experimentos ecotoxicológicos estão demonstrados nos tópicos 5.2.1 (*C. silvestrii*) e 5.2.2 (*A. inaequalis*) para as espécies avaliadas, conforme os *endpoints* de mobilidade/sobrevivência e reprodução.

5.2.1. *Ceriodaphnia silvestrii*

Na Figura 7, estão apresentados os resultados dos testes feitos com a espécie *C. silvestrii*. No controle não contaminado, não houve imobilidade dos organismos. A proporção de 1% de vinhaça foi aquela que mais afetou a mobilidade dos organismos expostos com imobilidade total ($p < 0,05$). As proporções de 0,500% a 0,125% apresentaram mobilidade similares ($p > 0,05$). Para a diluição de 0,063%, houve maior mobilidade dos organismos (cerca de 60%), mas ainda inferior ao controle ($p < 0,05$).

Figura 7: Resultados de mobilidade da espécie *C. Silvestrii*.

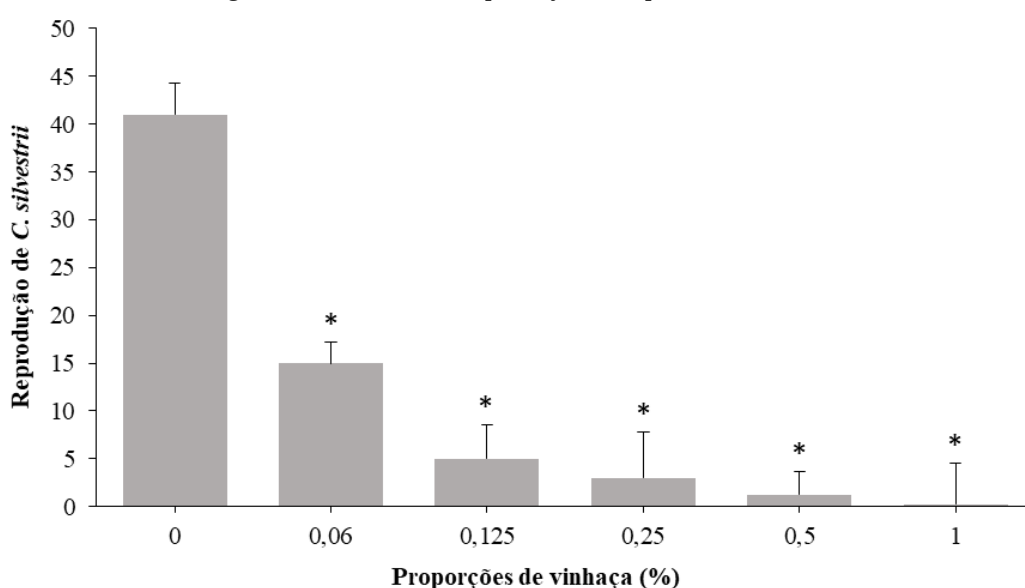


Fonte: Elaboração própria (2024).

Nota: Valores estatisticamente diferentes do controle ($p < 0,05$) estão indicados por asteriscos (*).

Com relação à reprodução da espécie *C. silvestrii* (Figura 8), foi possível observar que houve um comportamento dose-resposta, ou seja, o aumento das proporções de vinhaça ocasionou a redução na reprodução dos organismos expostos. No controle, houve a maior quantidade de neonatos, apesar da grande variação entre as réplicas (média de 41 indivíduos e desvio-padrão de 21 indivíduos). Todos os tratamentos foram estatisticamente diferentes do controle ($p < 0,05$), mas as proporções de 0,125% a 0,500% foram similares entre si ($p > 0,05$). Na maior proporção de vinhaça (1%), houve reprodução de apenas um organismo.

Figura 8: Resultados de reprodução da espécie *C. Silvestrii*.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Nota: Valores estatisticamente diferentes do controle ($p < 0,05$) estão indicados por asteriscos (*).

As informações expostas na Já EC20 apresentou dados iguais para mobilidade e reprodução. Entretanto, os limites de confiabilidade para esse parâmetro foram diferentes, sendo o de mobilidade maior que o da reprodução, de 0 a 0,06% e 0 a 0,05%, respectivamente.

Tabela 5 refletem os resultados dos parâmetros EC_{50} , EC_{20} e a estimativa do intervalo de confiança dos dados apresentados, para ambos os *endpoints* aqui avaliados. O valor de EC_{50} para mobilidade foi de 0,09% e seu limite de confiabilidade maior (entre 0% e 0,21%) em comparação com o valor estimado para a reprodução, com um EC_{50} menor (0,04%), bem

como seu limite de confiabilidade de 0% a 0,08%. Já EC₂₀ apresentou dados iguais para mobilidade e reprodução. Entretanto, os limites de confiabilidade para esse parâmetro foram diferentes, sendo o de mobilidade maior que o da reprodução, de 0 a 0,06% e 0 a 0,05%, respectivamente.

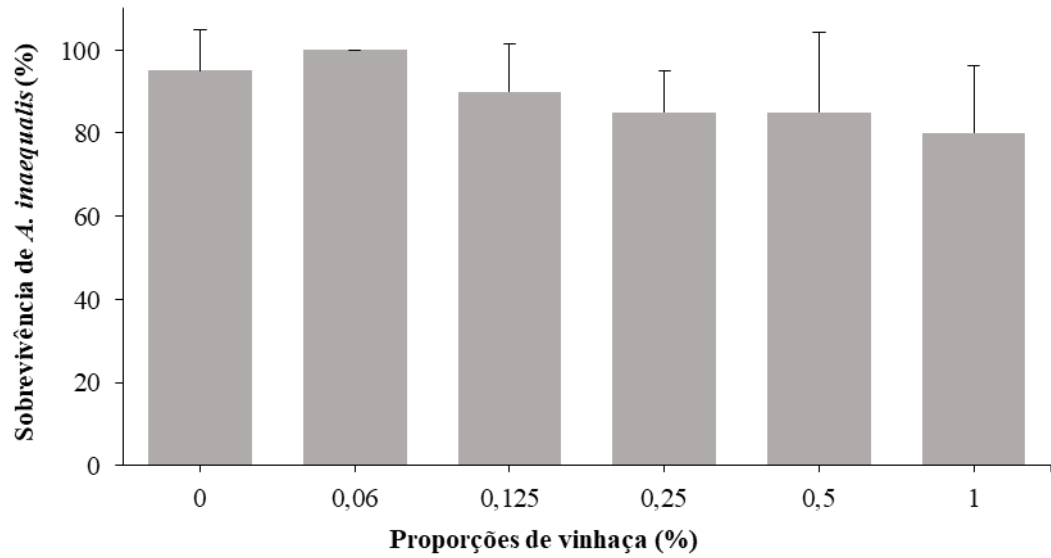
Tabela 5: Resultados de EC₅₀, EC₂₀ e limites de confiabilidade para os dados de *C. Silvestrii*.

	Mobilidade	Reprodução
EC ₅₀ (%)	0,09	0,04
Limite de confiabilidade EC ₅₀ (%)	0 - 0,21	0 - 0,08
EC ₂₀ (%)	0,02	0,02
Limite de confiabilidade EC ₂₀ (%)	0 - 0,06	0 - 0,05

Fonte: Elaboração própria (2024).

5.2.2. *Allonais inaequalis*

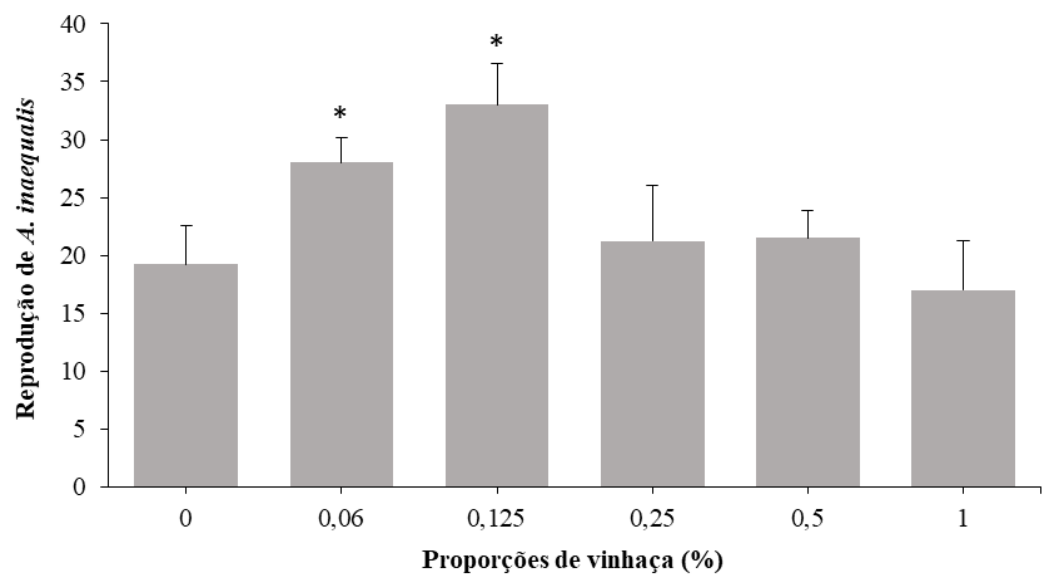
O gráfico com o comportamento à exposição da vinhaça para *A. inaequalis* está disposto na Figura 9. Observa-se que, para essa espécie de oligoqueta, os efeitos foram menores do que quando comparados com a *C. silvestrii*. A menor sobrevivência ocorreu na proporção mais alta (1%), mas que ainda foi estatisticamente similar ao controle ($p > 0,05$). Todos os organismos sobreviveram quando expostos à menor proporção (0,06%).

Figura 9: Resultados de sobrevivência da espécie *A. inaequalis*.

Fonte: Elaboração própria (2024).

Os dados de reprodução para *A. inaequalis* estão apresentados na Figura 10. As maiores reproduções ($p < 0,05$) ocorreram quando os organismos foram expostos às proporções de 0,06% e 0,13%, com um total de 28 e 33 neonatos, respectivamente. A reprodução do controle (19 ± 3 indivíduos) foi estatisticamente similar aos demais tratamentos ($p > 0,05$).

Figura 10: Resultados de reprodução da espécie *A. inaequalis*.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Nota: Valores estatisticamente diferentes do controle ($p < 0,05$) estão indicados por asteriscos (*).

Na Tabela 6, estão apresentadas as informações de EC_{50} , EC_{20} e a estimativa do intervalo de confiança dos dados apresentados, para ambos os *endpoints* avaliados da espécie *A. inaequalis*. A estimativa da EC_{50} foi maior que 1%, bem como os limites de confiança. Já EC_{20} registrou valores maiores que 1% para sobrevivência e de 0,64% para reprodução; os intervalos de confiança para EC_{20} resultaram em maiores que 1% para ambos *endpoints*.

Tabela 6: Resultados de EC_{50} , EC_{20} e limites de confiabilidade para os dados de *A. inaequalis*.

	Sobrevivência	Reprodução
EC_{50} (%)	>1	>1
Limite de confiabilidade EC_{50} (%)	>1	>1
EC_{20} (%)	>1	0,64
Limite de confiabilidade EC_{20} (%)	>1	>1

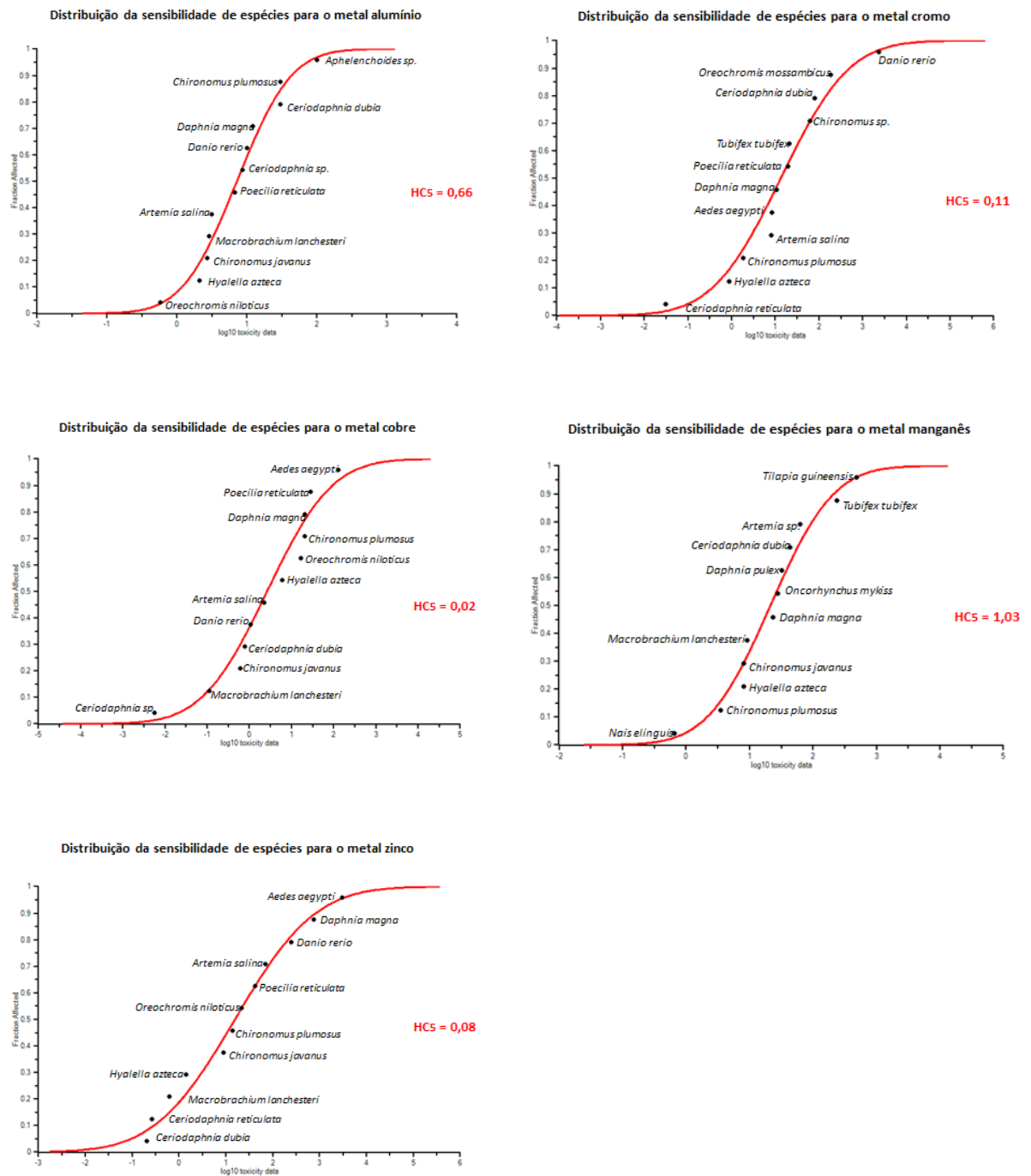
Fonte: Elaboração própria (2024).

5.3. Avaliações de risco para quantificação de efeitos adversos da vinhaça

5.3.1. Cálculos de RQ

Para a obtenção da mediana HC_5 (necessária para o cálculo do RQ), foram plotadas as curvas de SSDs, dispostas na Figura 11. Essas curvas são importantes, pois permitem utilizar valores mais ou menos restritivos para uma avaliação de risco ecotoxicológico, já que o resultado de HC_5 vai corresponder a um valor de alerta (MARQUES *et al.*, 2016).

Figura 11: Curvas de sensibilidade das espécies para os metais.



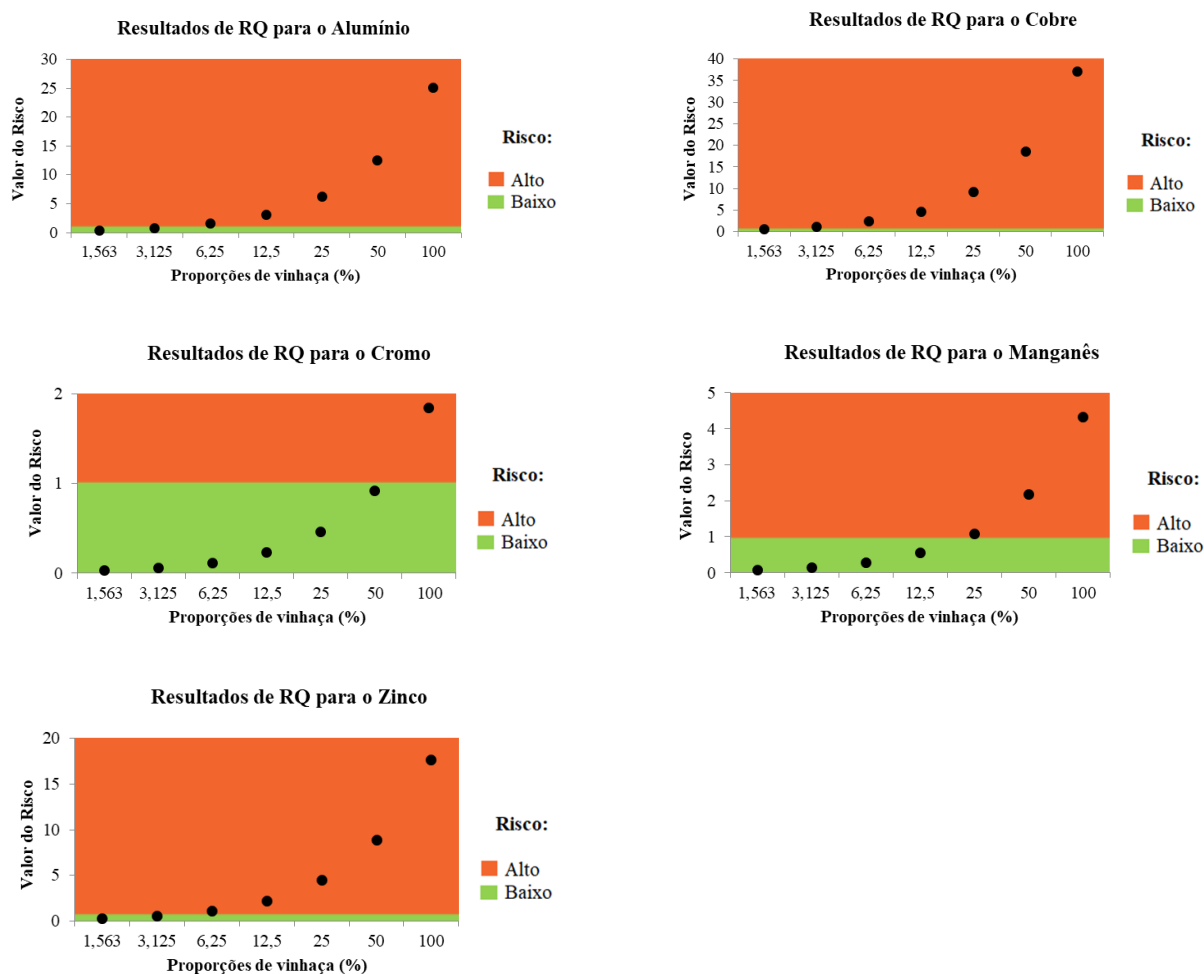
Fonte: Elaboração própria (2024).

Além do valor HC_5 , foi necessário definir o fator de avaliação de cada metal, podendo variar de 1 a 5, como elucidado na metodologia. Os dados utilizados para o cálculo do RQ, bem como seus resultados, estão dispostos no Apêndice A. Na Figura 12, as mesmas

informações estão representadas em gráficos; nele, encontram-se os comportamentos dos metais para cada concentração de vinhaça.

Em uma visão geral, a maioria dos resultados apresentou risco alto. O metal que demonstrou maiores riscos, já a partir da diluição de 3,13%, foi o cobre, sendo também aquele com risco mais acentuado na vinhaça bruta, seguido pelo alumínio e zinco, que foram tóxicos a partir da diluição de 6,25%. Paralelamente, o metal se denotou menos tóxico foi o cromo, evidenciando apenas na concentração de vinhaça bruta risco alto (1,84). Na sequência, o manganês foi o segundo metal com maior quantidade de riscos baixos, apresentando apenas a partir da proporção de 25% do subproduto.

Figura 12: Resultados de RQ.



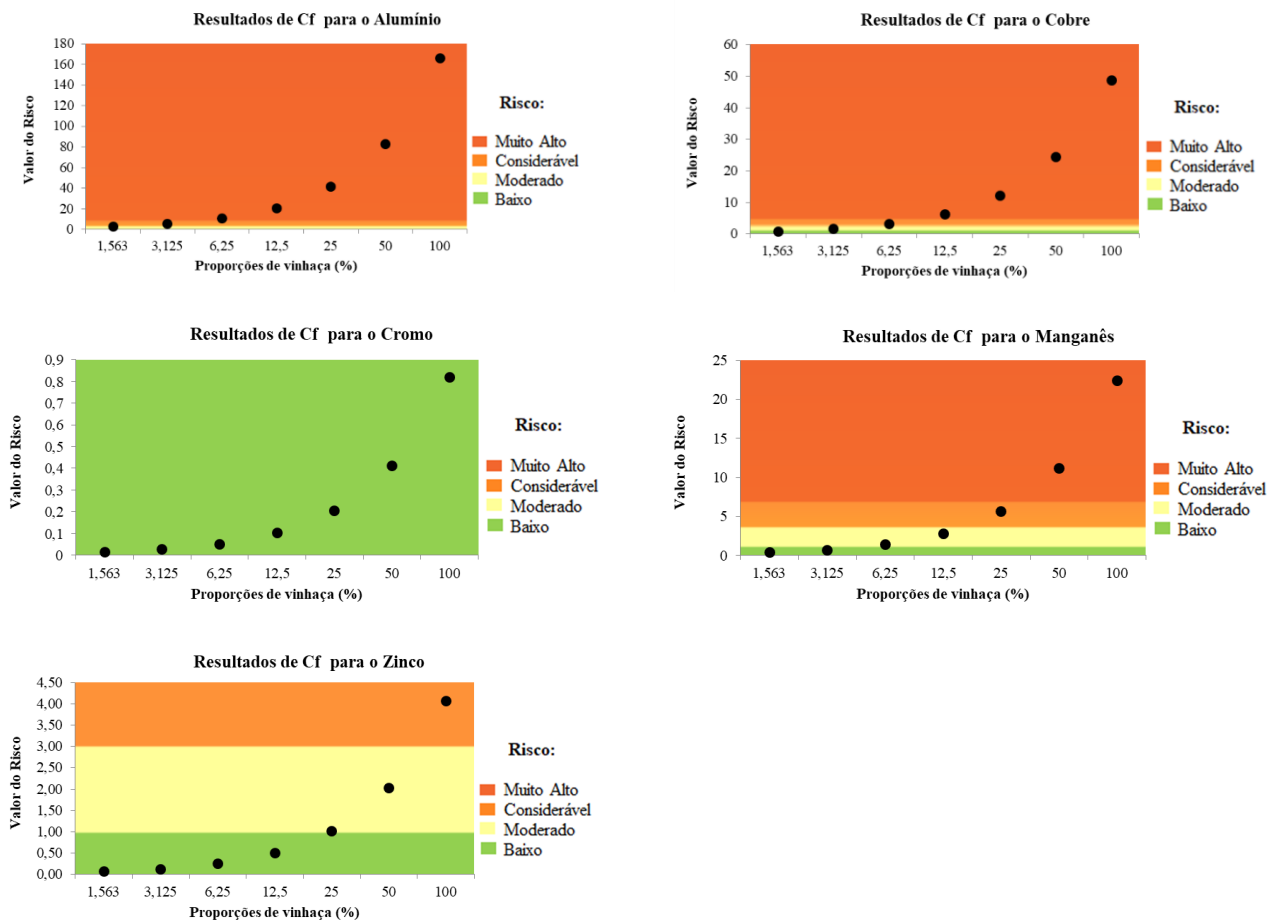
Fonte: Elaboração própria (2024).

5.3.2. Cálculos de Cf, PLI e RI

No Apêndice B, estão dispostos os resultados e dados utilizados para obtenção dos riscos por meio das metodologias de Cf, RI e PLI.

Para os resultados de Cf, observa-se uma variação nos riscos conforme os diferentes metais. O cromo apresentou potencial de contaminação baixo em todos os tratamentos da vinhaça. O segundo metal menos tóxico foi o zinco, obtendo riscos baixos até a concentração de 12,50%. Enquanto isso, o alumínio, assim como nos resultados de RQ, foi o metal com maior contaminação ao ambiente, não tendo seu risco reduzido nem nas menores concentrações do subproduto.

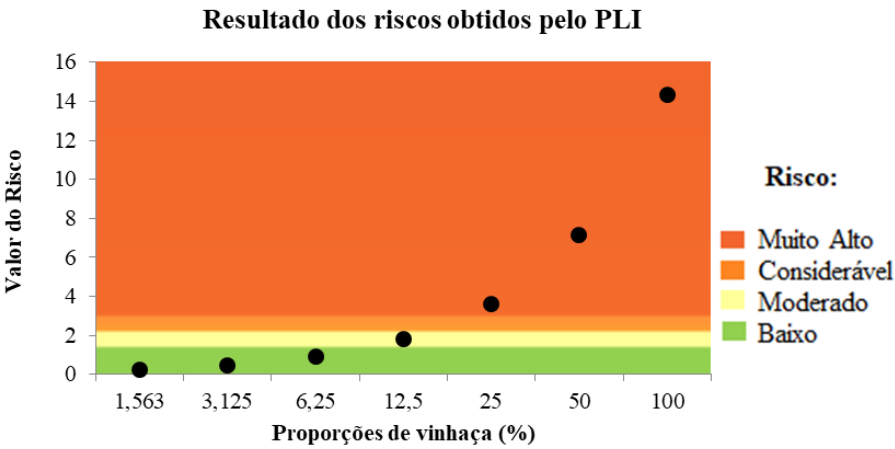
Figura 13: Resultados de Cf.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Na Figura 14, estão os resultados de PLI. O menor resultado de contaminação avistado (0,22) foi encontrado na menor diluição, de 1,563%; em contrapartida, o resultado de risco mais alto (14,32) foi advindo da vinhaça bruta. Os riscos baixos foram evidenciados até a proporção de 6,25% da vinhaça; houve um único resultado de risco moderado (1,79) para a concentração de 12,5%, e nas concentrações seguintes, riscos altos. Não houve resultados classificados como contaminação moderada, indício de que as diluições que apresentariam tal classificação não foram contempladas. Os resultados aqui apresentados foram influenciados pelos valores de risco de metais evidenciados pelo Cf.

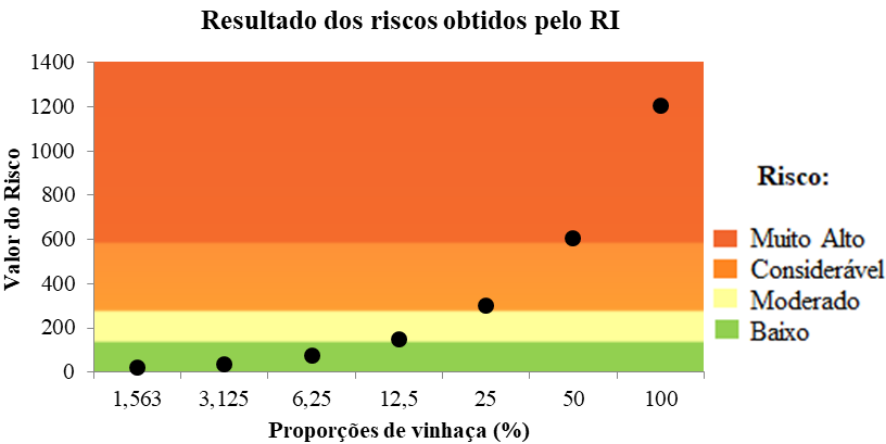
Figura 14: Resultados de PLI.



Fonte: Elaboração própria (2024).

Os dados exibidos na Figura 15 representam os resultados de RI. Observa-se um comportamento crescente; conforme aumentam as concentrações de vinhaça, os riscos também crescem. Até a proporção de 6,25%, os resultados foram baixos, assim como no PLI. Risco moderado foi evidenciado na concentração de 12,5%; considerável em 25%; e alto em 50% e 100%, sendo que, nessa ultima, houve o maior risco evidenciado de 1206,58. No geral, os riscos de RI e PLI foram semelhantes.

Figura 15: Resultados de RI.



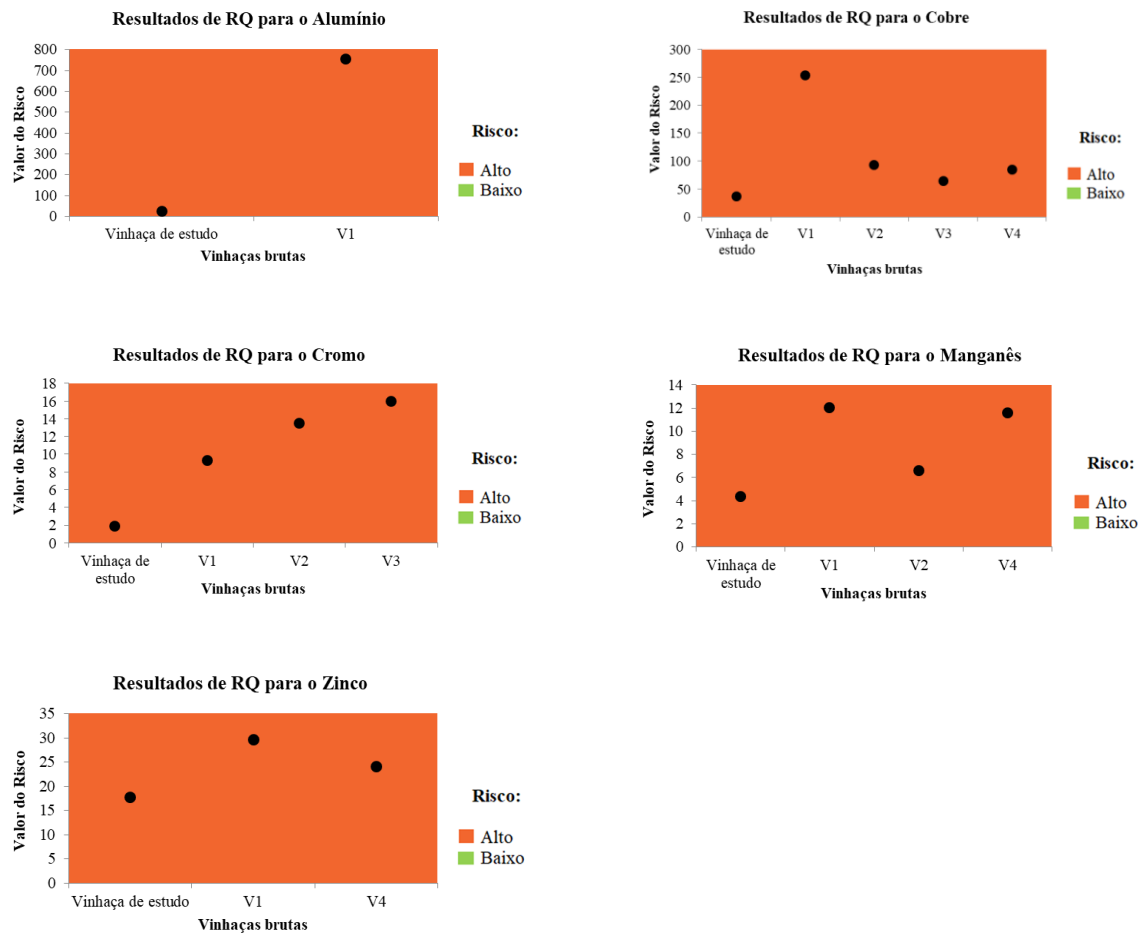
Fonte: Elaboração própria (2024).

5.3.3. Cálculos de RQ, Cf, PLI e RI para vinhaças referência

Para todas as vinhaças que continham os metais em suas caracterizações, os cálculos de RQ, Cf, PLI e RI foram realizados. Como V5 não apresentava nenhum metal considerado no presente estudo, não entrou na comparação de toxicidade.

Os resultados de RQ para as vinhaças presentes na bibliografia estão dispostos no Apêndice C e na Figura 16. Os dados fornecidos apresentaram riscos muito altos para todas as vinhaças em que os metais foram caracterizados. Para o alumínio, cobre, manganês, e zinco, V1 deteve os maiores valores, sendo esses, respectivamente, 754,60, 253,97, 12,06 e 29,71. A vinhaça de estudo foi a que resultou nos menores valores para todos os metais, ainda assim, tendo seu risco considerado baixo.

Figura 16: Resultados de RQ para as vinhaças referências.

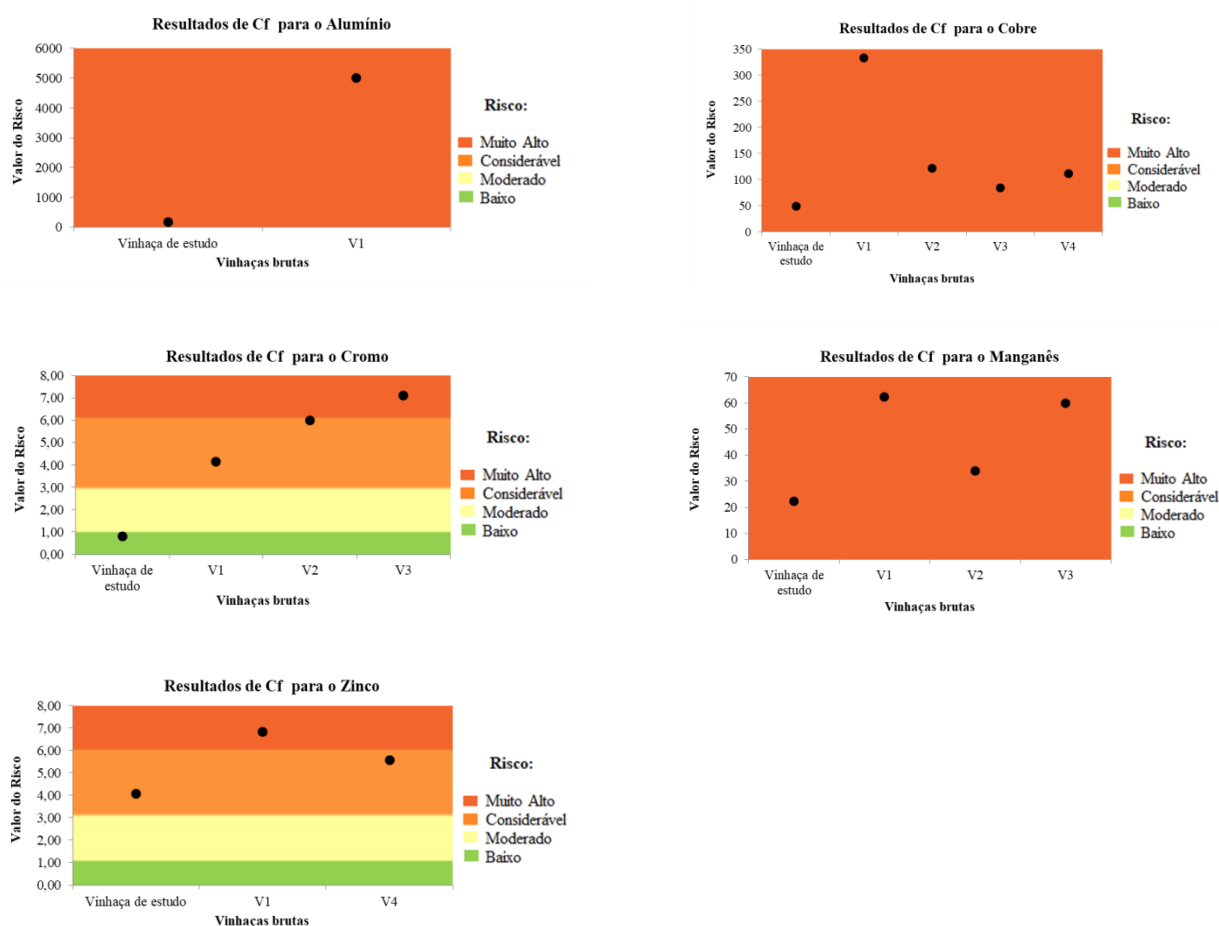


Fonte: Elaboração própria (2024).

Os resultados de Cf, RI e PLI estão no Apêndice D.

Na Figura 17, dispõem-se os dados de Cf. Para os metais alumínio, cobre e manganês a classificação foi de contaminação muito alta para todas as vinhaças em que foram calculadas. No caso do zinco, a vinhaça de estudo obteve o menor valor de contaminação (0,82), enquanto V1 e V4 apresentaram, respectivamente, riscos muito alto (6,83) e moderado (5,56). Para o cromo, a vinhaça de estudo também foi a única com baixa contaminação. Destacam-se os altos riscos do alumínio para a vinhaça V1, resultando em um Cf de 5000.

Figura 17: Resultados de Cf para as vinhaças referências.

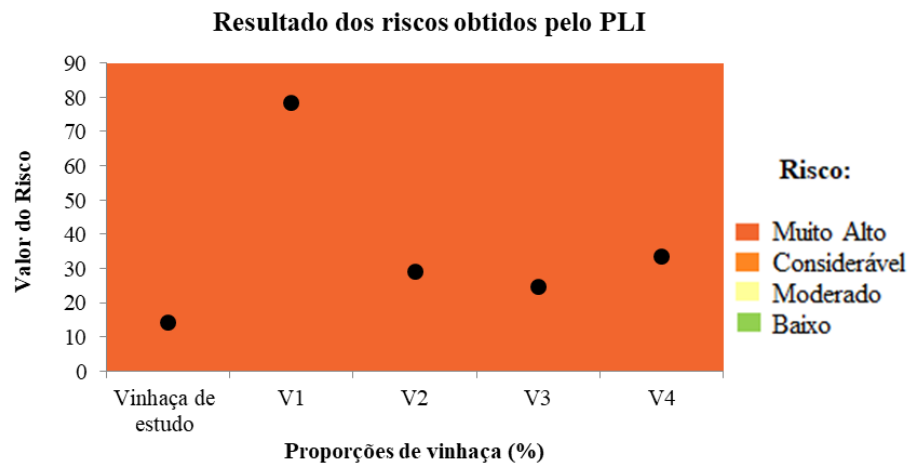


Fonte: Elaboração própria (2024).

Os dados de PLI estão apresentados na Figura 18. As vinhaças brutas apresentaram potencial de poluição muito alto, com ênfase em V1, que obteve um resultado de 78,29, influenciado pelas altas concentrações de alumínio disponíveis nessa vinhaça. Em

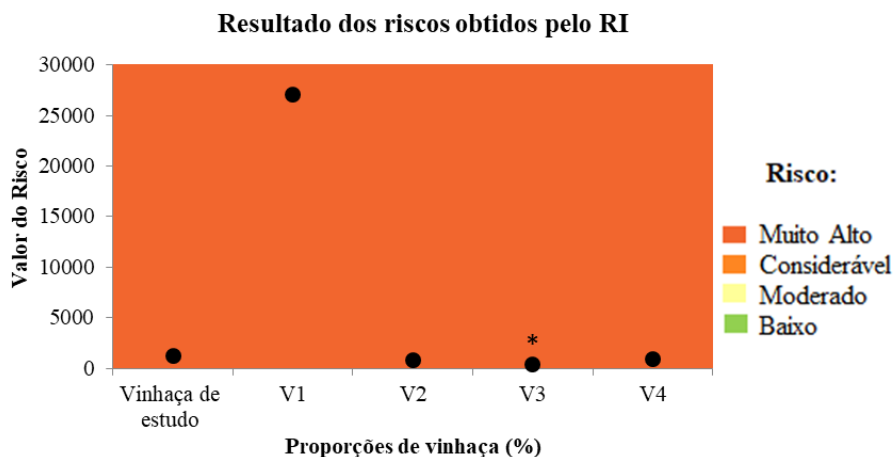
contrapartida, o menor valor encontrado foi para a vinhaça de estudo (14,32), seguida por V3 (24,52), V2 (29,21) e V4 (33,33).

Figura 18: Resultados de PLI para as vinhaças referências.



Os dados de RI se encontram na Figura 19. Aqui, o único risco considerável foi para V3 (436,46), e não foi possível representa-lo visualmente, uma vez que V1 apresentou seu dado muito acima das outras vinhaças (27021,11), apesar de ter a mesma classificação de V2 (com risco de 793,11), V4 (883,33) e da vinhaça de estudo (1206,58).

Figura 19: Resultados de RI para as vinhaças referências.



*Valor de risco considerável

Fonte: Elaboração própria (2024).

5.3.4. Triáde da Avaliação de Risco Ecológico

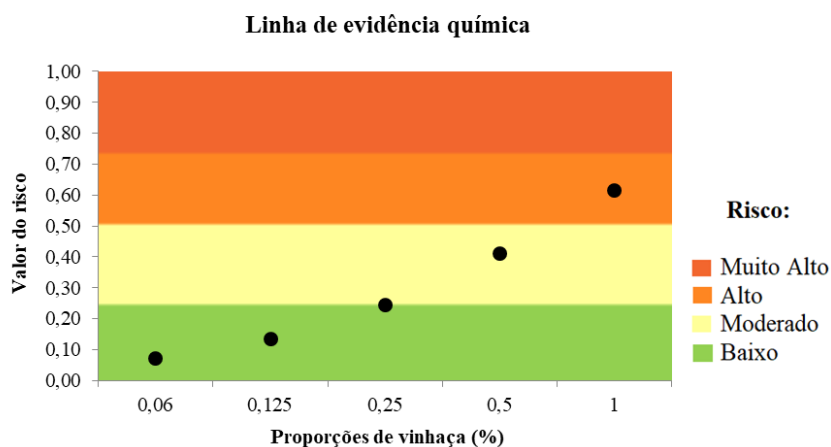
O cálculo adaptado da Triáde foi realizado para as 3 linhas de evidência e, após isso, houve a integração dos resultados. Em outras adaptações como, por exemplo, no estudo de PAGLIARINI, OLIVEIRA e ESPINDOLA (2019), a Triáde foi representada considerando diferentes pontos e os riscos calculados com base nos respectivos locais em que foram avaliados. Nesse caso, o presente estudo se deu em escala laboratorial e, portanto, os cálculos dos riscos químicos, físico-químicos e ecotoxicológicos foram realizados referenciando apenas parâmetros/concentrações de vinhaça e não locais. Ressalta-se que as concentrações adotadas na LEQ e LEF representaram cenários teóricos de contaminação, a partir de diluições calculadas.

5.3.4.1. Linha de evidência química

Os resultados para essa linha de evidência estão expostos no Apêndice E. A integração dos resultados dos metais se encontra na Figura 20. Observa-se que nenhuma das concentrações, quando unidas, resultou risco muito alto. As diluições de 0,06% e 0,125% apresentaram riscos baixos, enquanto a 0,25% e 0,5% risco moderado e a proporção de 1%, risco alto. Dos dados dispostos no Apêndice E, o alumínio apresentou valores mais altos de

risco quando comparados com outros metais; analisando os dados de R2 (relativos às referências adotadas com base na CONAMA 357/2005), o alumínio é o único que ultrapassa esse parâmetro; por outro lado, o cromo, cobre, manganês e zinco seguem dentro desse limite. Dessa forma, o alumínio teve grande influencia no resultado final integrado para essa linha.

Figura 20: Riscos da linha de evidência química.



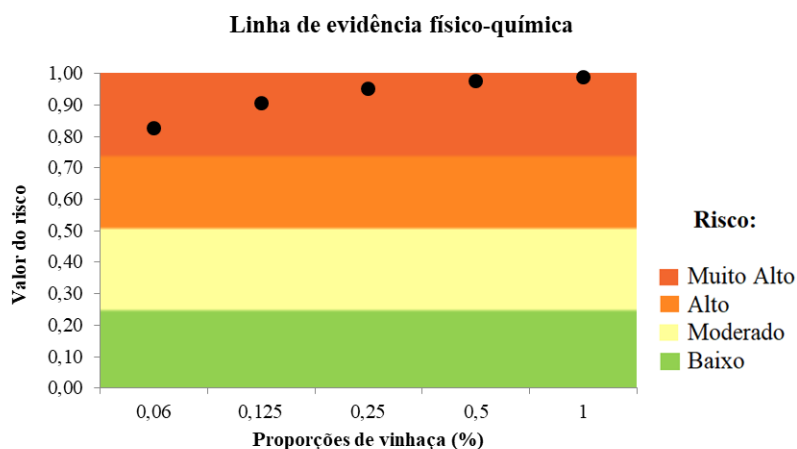
Fonte: Elaboração própria (2024).

5.3.4.2. Linha de evidência físico-química

Os resultados do cálculo da LEF estão dispostos no Apêndice F e os dados integrados na Figura 21. Os parâmetros, em todas as concentrações, resultaram em riscos muito altos. Conforme apresentado no

Apêndice **F**, os resultados foram influenciados pelos altos riscos de DBO em todas as concentrações, já que os obtidos para SSTs foram baixos em todos os tratamentos da vinhaça.

Figura 21: Riscos da linha de evidência físico-química.

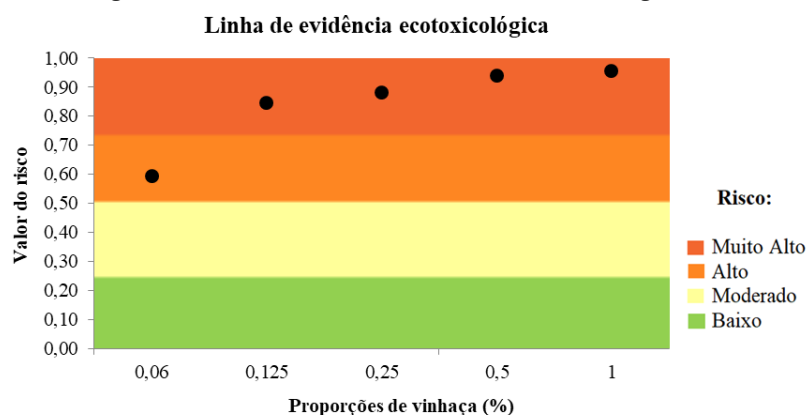


Fonte: Elaboração própria (2024).

5.3.4.3. Linha de evidência ecotoxicológica

O memorial de cálculo para a LEE está disposto no Apêndice G. Os riscos obtidos por meio da metodologia BKX da Tríade, que uniu dados de neonatos e sobrevivência/mobilidade para *C. Silvestrii* e *A. inaequalis*, estão apresentados na Figura 22. O menor valor de risco obtido teve sua classificação dada como alta, para a concentração de 0,06% de vinhaça; no restante das concentrações (0,125%, 0,25%, 0,5% e 1%) os riscos são muito altos. Esses valores evidenciam que a vinhaça é tóxica para as espécies em todas as diluições estudadas.

Figura 22: Riscos da linha de evidência ecotoxicológica.

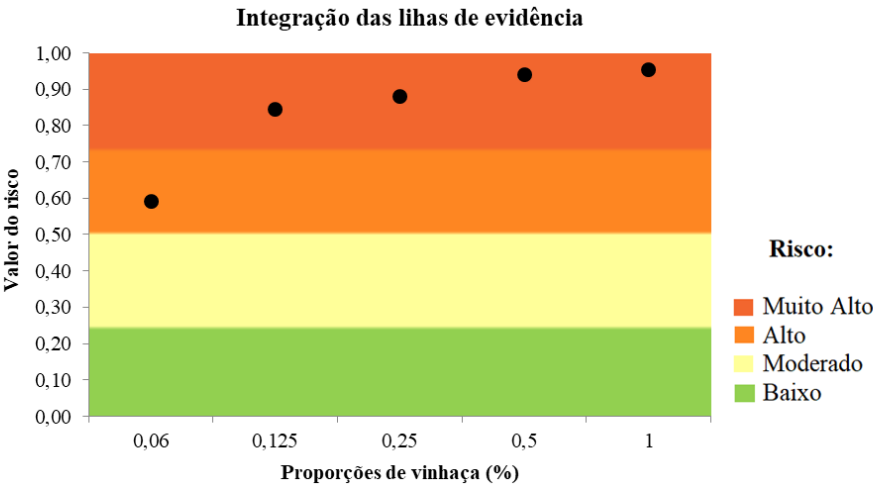


Fonte: Elaboração própria (2024).

5.3.4.4. Integração das linhas de evidência

A integração das linhas de evidência, disposta visualmente na Figura 23 e numericamente no Apêndice H, apresentou o mesmo comportamento da LEE, resultando em risco alto na concentração de 0,06% (0,592) e muito alto nas subsequentes, com dados acima de 0,800.

Figura 23: Riscos da interação das linhas de evidência.



Fonte: Elaboração própria (2024).

6. DISCUSSÃO

6.1. Caracterização da vinhaça de estudo

Diante dos resultados da caracterização do subproduto, verificou-se que o pH é baixo para todas as vinhaças destacando, V1 e V5 com o menor pH de (3,9); devido a isso, as vinhaças avaliadas possuem característica ácida e esse parâmetro está fora dos padrões estabelecidos pela legislação (6 a 9). Essa característica está relacionada à formação de ácidos orgânicos durante a etapa de fermentação (FUESS; GARCIA, 2014).

Para a condutividade elétrica, não são apresentados limites na legislação. No entanto, esse parâmetro é relativamente próximo para as vinhaças V1, V3 e V5 (entre 8,42 e 15,11 mS cm⁻¹). Por outro lado, V2 apresentou uma condutividade de 30,00 mS cm⁻¹. A água do lençol freático com condutividades superiores a 2,3 mS cm⁻¹ pode causar prejuízos às culturas de cana-de-açúcar quando se trata de desenvolvimento e produtividade (SILVA *et al.*, 2014). Com a aplicação da vinhaça no solo, as concentrações de sais são aumentadas, gerando um potencial risco de salinização (MARCATO *et al.*, 2019). A condutividade elétrica está relacionada com teor de sais contidos na água e, portanto, tem relação direta com o teor de sólidos totais dissolvidos e com o potássio (FUESS; GARCIA, 2014; MARIANO *et al.*, 2009).

No caso dos sólidos totais dissolvidos, a concentração de 3650 mg L⁻¹ para a vinhaça de estudo ultrapassou os limites estabelecidos pela legislação (500 mg L⁻¹), assim como V1 (4450 mg L⁻¹); V5 apresentou caracterização dentro da especificação (152 mg L⁻¹) demonstrando que, dependendo da técnica de produção, os SSTs podem estar em conformidade com a legislação.

O potássio não tem limite base definido na CONAMA 357/2005, mas para todas as vinhaças, as concentrações foram acima de 1500 mg L⁻¹. CRUZ e RIGHETTO (1997) verificaram, a partir da aplicação de vinhaça no solo, um aumento no teor de potássio nos 5 primeiros anos da fertirrigação, evidenciando também o processo de lixiviação. Dessa forma, o potássio pode migrar para os ambientes aquáticos subterrâneos e superficiais. A alta presença desse mineral favorece a formação de complexos químicos com complexos poluidores das águas, como o nitrato (CRUZ, 2011); além disso, em condições oxigenadas, o nitrito sofre nitrificação biológica para produzir nitrato (TAN; ANASTASI; CHANDRA,

2022). Nesse caso, a concentração de nitrato e nitrito da vinhaça de cana-de-açúcar de estudo e V3 não ultrapassam o valor limite (10 mg L^{-1}), apesar das altas concentrações de potássio.

O nitrogênio de todas as vinhaças teve concentração acima da legislação ($3,7 \text{ mg L}^{-1}$). Em ambientes terrestres, níveis excessivos de nitrogênio tendem a aumentar o teor de água nos tecidos vegetais (FUESS; GARCIA, 2014). Para o fósforo, os principais efeitos estão relacionados ao acúmulo nos corpos d'água, acarretando a eutrofização (excesso de nutrientes) dos ambientes aquáticos (FUESS; GARCIA, 2014). Esse parâmetro também é visto de forma exacerbada em diferentes níveis em todas as vinhaças, com destaque para V2, apresentando uma concentração de $500,00 \text{ mg L}^{-1}$.

A partir da DBO é possível medir a fração biodegradável do efluente, uma vez que, quanto mais esse valor se aproximar da DQO, esse resíduo é mais biodegradável (CETESB, 2019). A DBO da vinhaça de estudo e das referências bibliográficas são maiores quando comparadas com as concentrações de outros tipos de efluentes, ultrapassando a carga estimada do esgoto sanitário (220 mg L^{-1}) e do efluente de curtume (2500 mg L^{-1}) (CETESB, 2019). Na Tabela 7, foram verificadas as frações biodegradáveis das vinhaças. Percebe-se que a relação DQO/DBO para vinhaça de estudo e V1 apresentam uma boa biodegradabilidade, enquanto V3 e V5 trazem características de biodegradabilidade menor. Adotando o exemplo dos efluentes, as relações DQO/DBO que excedem 3/1 tendem a comprometer seu tratamento, uma vez que a fração biodegradável é reduzida, e a não biodegradável pode ter efeito tóxico sobre os microrganismos, prejudicando o processo biológico (CETESB, 2019). Tendo em vista as características da vinhaça, pode-se considerar que a biodegradabilidade tem a capacidade de influenciar no ecossistema em que é realizada a fertirrigação, uma vez que é uma relação inversamente proporcional, pois, à medida que a fração aumenta, a biodegradabilidade tende a diminuir, prejudicando os organismos.

Tabela 7: Fração DQO/DBO.

Vinhaça	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	DQO/DBO
Vinhaça de estudo	98.000	37.500	2,61
V1	107.000	46.500	2,30
V2	-	-	-
V3	25.225	7.941	3,18
V4	-	-	-
V5	42.000	11.300	3,72

Fonte: Elaboração própria (2024).

Os altos valores de cálcio encontrados na vinhaça de estudo (1540 mg L⁻¹) e de V2 (1600 mg L⁻¹) estão acima de outros disponíveis na bibliografia; esse, por sua vez, é um dos micronutrientes em maior quantidade na vinhaça (CARRILHO; LABUTO; KAMOGAWA, 2016). Elementos como o chumbo, cobre, manganês e zinco ultrapassaram as concentrações estabelecidas pela CONAMA 357/2005, em todas as vinhaças em que foram medidos. A esse respeito, verificou-se que metais potencialmente tóxicos e compostos fenólicos podem ter um efeito negativo na fecundidade, sobrevivência larval e longevidade em maiores concentrações de vinhaça para a espécie *Drosophila melanogaster* (i.e., mosca das frutas) (YEŞILADA, 1999). Outros metais com relevância ambiental como o ferro e alumínio também estão acima do recomendado para as vinhaças em que foram medidos; o cromo teve suas concentrações abaixo do limite somente para a vinhaça de estudo (0,098 mg L⁻¹).

A partir de todas as informações apresentadas acima, percebe-se que a legislação do estado de São Paulo, Norma Técnica P4.231 da CETESB, que estabelece os critérios e procedimentos para a aplicação da vinhaça de cana de açúcar no solo (CETESB, 2005), encontra-se desatualizada e não é aplicável para redução total do potencial de contaminação do subproduto. Os estudos citados e os dados obtidos das caracterizações reforçam que, apesar do potássio ser presente em altas concentrações, não deve ser levado em consideração sozinho, já que a presença de outros contaminantes também influencia na característica poluente da vinhaça.

6.2. Experimentos ecotoxicológicos

6.2.1. *Ceriodaphnia silvestrii*

Estudos anteriores já relataram a diminuição da mobilidade de *C. silvestrii* devido à presença de vinhaça (FREITAS *et al.*, 2024; SILVA *et al.*, 2021b). FREITAS *et al.* (2024) verificaram que, entre as espécies analisadas (*C. silvestrii*, *C. sancticaroli* e *E. sativa*), a *C. silvestrii* foi a mais sensível ao subproduto submetido a diferentes condições ambientais ao longo do tempo. De acordo com esses autores, a redução da fecundidade e da mobilidade foram decorrentes da presença de elementos contendo fósforo e baixo pH. A vinhaça do presente estudo apresenta pH baixo (4,1) e altas concentrações de fósforo (17,29 mg L⁻¹), fatores que podem ser limitantes e possíveis influenciadores da imobilidade dos organismos dessa espécie, essencialmente na maior concentração estudada (1%). Do mesmo modo, a condutividade (11,40 mS cm⁻¹) da vinhaça de estudo também tem valores significativos e, apesar de não constar limites em legislações, segundo SILVA *et al.* (2021b), esse é um fator que foi atrelado à toxicidade do subproduto para os organismos da espécie *C. silvestrii* expostos em mesocosmos.

GARCIA *et al.* (2017) observaram que, embora os metais sejam frequentemente apontados como os principais agentes genotóxicos na vinhaça, outros fatores físico-químicos, como o pH, também podem contribuir para sua toxicidade. No entanto, devido à complexidade da composição do resíduo, não é possível determinar com precisão quais são os principais responsáveis por seus efeitos tóxicos. Assim, a imobilidade e reprodução de *C. silvestrii*, considerando a aplicação do resíduo da cana-de-açúcar a partir da fertirrigação, pode ter sido afetada pelos parâmetros já citados (fósforo, pH e condutividade elétrica), podendo ainda ter outros agentes impactantes, tornando-a uma espécie sensível ao contaminante em diferentes níveis, para todas as concentrações avaliadas.

6.2.3. *Allonais inaequalis*

Quando se comparam os resultados do oligoqueta *A. inaequalis* com o cladócero *C. silvestrii*, percebe-se que *A. inaequalis* foi mais resistente quando exposto ao subproduto da

cana-de-açúcar, tanto em questão de sobrevivência/mobilidade, quanto reprodução. Esse comportamento observado chama-se hormese e representa uma reposta adaptativa ao tóxico, uma vez que o indivíduo obtém vantagem, inicialmente, dos recursos disponíveis (ROSA *et al.*, 2011).

Entretanto, na literatura, foi verificada a existência de alta toxicidade da vinhaça para *A. ianaequalis*, relatada em concentrações abaixo de 1,5% (FRAGA *et al.*, 2024). Para esse mesmo estudo, observou-se bioacumulação de EPTs como o cádmio e cromo na espécie estudada, destacando o risco de biomagnificação dentro das teias alimentares, com potenciais efeitos em cascata nos ecossistemas (FRAGA *et al.*, 2024). FRAGA *et al.* (2024) também notaram que os valores de pH e oxigênio dissolvido diminuíram, enquanto a condutividade elétrica aumentou nos tratamentos.

Devido ao potencial orgânico presente na vinhaça, motivo pela qual é utilizada em cultivos pela fertirrigação, as baixas concentrações (0,06% e 0,125%) podem ter propiciado o ambiente para a sobrevivência da espécie. Esse comportamento foi verificado por CANDIDO, LOMBARDI e LIMA (2015), em que a vinhaça filtrada e diluída demonstrou maiores taxas de crescimento da microalga *Chlorella Vulgaris*; entretanto, com a vinhaça bruta, não houve crescimento populacional dessa microalga (CANDIDO; LOMBARDI; LIMA, 2015).

Essas observações reforçam que diferentes tipos do subproduto podem apresentar toxicidades divergentes para uma mesma espécie estudada, conforme as variações de suas características. Dessa forma, não se pode descartar a toxicidade da vinhaça em geral para *A. inaequalis* por meio dos resultados desse estudo, uma vez que ele representa apenas a exposição, nas condições descritas, a apenas uma vinhaça de estudo.

6.3. Avaliações de risco para quantificação de efeitos adversos da vinhaça

6.3.1. Análise dos Resultados: RQ, Cf, PLI e RI

Os resultados de RQ indicam que as concentrações de metais, mesmo quando diluídas, são tóxicas ao meio ambiente. Dessa forma, o alumínio, cobre e zinco foram os principais agentes dessa classificação para essa metodologia. Nos resultados de Cf, o alumínio e cobre apresentaram destaque quanto à toxicidade. Segundo RIBEIRO *et al.* (2012), o alumínio

apresenta menor toxicidade e não é considerado o elemento mais preocupante, mas ainda contribui para revelar condições de qualidade da água. No caso do zinco e do cobre, sua utilidade é limitada à avaliação da biodisponibilidade, porque a rápida depuração desses metais os torna menos avaliados em programas de monitoramento ambiental de longo prazo (KOUBA; BUŘIČ; KOZÁK, 2010). Para o Cr, o risco baixo atribuído a todas as diluições do cromo somente ocorreu porque esse elemento se apresenta dentro do limite estabelecido pela legislação ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto para os outros metais, os valores estão acima. De maneira geral, os impactos conseguiram ser evidenciados com maior significância a partir da concentração de 6,25% para o RQ e Cr.

YIN *et al.* (2019) avaliaram o impacto cumulativo de metais advindos da aplicação prolongada de vinhaça no solo, tendo como resultado um aumento nos níveis de concentração dos contaminantes; entretanto, o acúmulo de metais potencialmente tóxicos como cobre, cromo e zinco, foi considerado insignificante ao longo do tempo (YIN *et al.*, 2019). Além disso, foi possível observar também uma redução na diversidade da comunidade microbiana, atribuindo esse impacto principalmente às propriedades físico-químicas do solo, com ênfase no pH (YIN *et al.*, 2019). Por outro lado, um estudo de caso realizado em uma área de monocultura de cana-de-açúcar revelou que a concentração média de elementos como cádmio, cromo, níquel e chumbo, presentes nas águas subterrâneas, comprometeram significativamente a qualidade da água (HUSSIEN; YOUSIF; MARK, 2024). Porém, a capacidade de armazenamento de metais no solo e água apresenta comportamentos diferentes. Os solos atuam como os principais reservatórios de metais liberados por atividades humanas e, diferentemente de muitos poluentes orgânicos, eles não conseguem ser degradados por processos biogeoquímicos naturais (KIRPICHCHIKOVA *et al.*, 2006). Quando os contaminantes vão da interface solo para água, pode haver uma rapidez no transporte, mesmo o solo tendo a capacidade de atenuar os efeitos (CETESB, 2014); as características do aquífero determinam o quanto ele poderá ser afetado pela carga poluente (CETESB, 2014); na água também pode haver o processo de autodepuração em que o equilíbrio do meio é realizado por mecanismos naturais, até que se forme o equilíbrio com as condições locais (SARDINHA *et al.*, 2008). No presente estudo, uma vez consideradas as diluições da vinhaça, também houve a aproximação de um cenário de autodepuração dos ambientes aquáticos, tendo em vista que na diluição os poluentes são divididos em um maior volume de água, com grande probabilidade de reduzir a toxicidade dos compostos. Apesar dos metais cobre e zinco terem uma rápida depuração, como relatado anteriormente por KOUBA, BUŘIČ e KOZÁK (2010),

nas diluições essa característica, atrelada a redução da toxicidade, teve a oportunidade de ser evidenciada, entretanto, esses seguiram sendo os elementos mais tóxicos indicados, acompanhados pelo alumínio.

Para o PLI e RI, observam-se resultados muito semelhantes nas diluições de vinhaça, havendo diferença somente na concentração de 25%, que resultou em alta para PLI e considerável para RI demonstrando potencial de impacto ao ambiente em ambas. As menores concentrações (1,56%, 3,13% e 6,25%) resultaram em riscos baixos para as duas metodologias, enquanto os maiores riscos foram vistos no PLI em 25%, 50% e vinhaça bruta; e o RQ apresentou risco alto nas concentrações de 50% e vinhaça bruta. Os comportamentos semelhantes podem ter se dado pelo fato de utilizarem a mesma base de dados para confecção dos resultados. Entretanto, se observarmos a construção da fórmula apresentada na metodologia deste documento, percebe-se que o PLI oferece uma visão abrangente de risco e o RI uma mais focada nos metais e sua resposta tóxica.

Um estudo realizado utilizando a metodologia de RQ para avaliar os riscos dos contaminantes alumínio, bário e chumbo nas águas próximas de uma área industrial, não refletiu riscos significativos, mas indicou que a exposição simultânea desses metais pode aumentá-los (OLIVEIRA *et al.*, 2020). O uso do RQ também detectou risco por metal em um rio de áreas com e sem tratamento da água, resultando em alto nas áreas sem remediação e baixo nas áreas remediadas (ZHAO *et al.*, 2018). Percebe-se, então, que o RQ possui a capacidade de identificar locais menos e mais impactados por metais. Para os estudados, o RQ conseguiu apresentar os riscos atrelados, especialmente pela possibilidade de prever efeitos sinérgicos em ecossistemas aquáticos. Essa identificação foi importante, pois, no Brasil, a poluição por vinhaça e os eventos de mortalidade aconteceram, em sua maioria, na região sudeste, especificamente no estado de São Paulo (AZEVEDO-SANTOS *et al.*, 2024). Assim, o RQ colabora com a avaliação das áreas mais vulneráveis e dá a confiabilidade necessária para os dados aqui resultados.

Na literatura, as metodologias de Cf e PLI para avaliação de EPTs na água foram utilizadas. Ambas resultaram em altos riscos para os metais estudados, justamente onde havia descarga direta de esgoto, fossas e águas residuais, indicando uma enorme poluição metálica devido ao transporte desses materiais residuais (MAANAN *et al.*, 2015). O Cf, PLI e RI apresentaram riscos baixos de contaminação em amostras de solo, enquanto havia amostras com contaminação severa por metais entre as avaliadas (RADOMIROVIĆ *et al.*, 2020); nesse

caso, uma metodologia de mapeamento complementar foi capaz de identificar os pontos de alto risco e áreas não contaminadas (RADOMIROVIĆ *et al.*, 2020). O RI também foi utilizado em complementação com outra avaliação no estudo de QIAN *et al.* (2017) realizando a avaliação de risco ecológico potencial do solo em uma área de ferrovia. Nesse caso, o RI conseguiu identificar os riscos conforme a presença de fontes de contaminação de metais no local, sendo os resultados condizentes o índice de geoacumulação analisado (QIAN *et al.*, 2017). Percebe-se que as metodologias de Cf, PLI e RI necessitam de uma avaliação complemento para certificação dos riscos. Nessa pesquisa os resultados de RQ, bem como os da Tríade, tem a capacidade de gerar a confirmação necessária para a segurança desses resultados. A devida importância é dada, principalmente pelos graus de diluições estudados, que resultaram em riscos diferentes.

Todas as vinhaças avaliadas (V1, V2, V3 e V4), nas metodologias de RQ, Cf, PLI e RI, tem alta toxicidade, tal como a vinhaça de estudo, sendo os comportamentos em níveis diferentes. Na indústria de etanol, o processo de fermentação é o mais utilizado para obtenção de álcool, havendo também possibilidade de conseguir pela hidratação do etileno e redução do acetaldeído (NOVA CANA, 2024); além disso, como a fermentação não é estéril, permitindo a presença de contaminantes durante a produção, a destilaria faz uso de antibióticos para inibir esses microrganismos (MUTHAIYAN; LIMAYEM; RICKE, 2011). Portanto, tais fatores podem alterar a composição química e físico-química da vinhaça, condição que justifica os diferentes valores visualizados e as concentrações de metais nas vinhaças avaliadas. No Brasil, AGOSTINHO, THOMAZ e GOMES (2005) mapearam que entre as espécies ameaçadas de água doce 44 são invertebrados e 134 peixes, que se encontram distribuídos pelo sul e sudeste do país, constando que uma das maiores vozes para a redução da biodiversidade é a poluição e eutrofização das águas. Dessa forma, a poluição potencial da vinhaça nas águas e os altos riscos identificados por todas as metodologias para os subprodutos avaliados deixam claro que, principalmente se for descartada de forma irregular e sem tratamento, pode causar o acúmulo de nutrientes/metais no ambiente e o declínio das espécies.

6.3.1. Análise dos Resultados: Tríade da Avaliação de Risco Ecológico

Observando os resultados da Tríade, a LEQ apontou dados crescentes em relação às diluições, tendo seu risco de maior valor (0,616) classificado como alto na concentração de 1%. O risco integrado dos metais identificou impacto no ambiente na concentração de 1%. Essa diluição, por sua vez, é considerada a menor mais próxima das outras metodologias (1,563%), que interpretaram baixo risco aos ambientes aquáticos. Em relação à LEF, todos os resultados conferiram riscos muito altos devido à DBO. Os aumentos de DBO em corpos d'água são causados pelo despejo de origem orgânica, induzindo ao esgotamento de oxigênio na água, desaparecimento da vida aquática e interferindo no equilíbrio (CETESB, 2014). Na LEE, os resultados de sobrevivência e reprodução para *A. inaequalis* e mobilidade e reprodução para *C. silvestrii* quando calculados de forma conjunta, apresentaram riscos muito altos (concentrações de 0,125%, 0,25%, 0,5% e 1%) e alto (em 0,06%). Apesar dos ensaios ecotoxicológicos terem identificado uma toxicidade não significativa nos testes de *A. inaequalis*, o cálculo da Tríade constatou para ambas as espécies um impacto expressivo. Os resultados da integração das linhas de evidência foram capazes de gerar riscos altos e muito altos da vinhaça para contaminação do ambiente e toxicidade das espécies estudadas. Esse indicativo representa que, em uma visão ecossistêmica, a vinhaça pode gerar alteração no ambiente aquático em que a fertirrigação é realizada.

A mobilização de metais para o ecossistema aquático altera as propriedades físico-químicas da água, representando um risco significativo para os organismos, principalmente para os peixes por meio das guelras, da superfície corporal e do trato digestivo ou durante a ingestão de alimentos contaminados (GARAI *et al.*, 2021). A poluição por EPTs é um grave problema ambiental, devido à sua toxicidade, persistência e capacidade de bioacumulação (GARAI *et al.*, 2021). Assim, os metais acumulados nos tecidos dos peixes podem ser transferidos diretamente para o corpo humano, resultando em efeitos tóxicos que podem agravar diversas doenças (GARAI *et al.*, 2021). Dessa forma, para a LEE, os impactos podem ser atrelados a esse acúmulo de metais e, por tal razão, a metodologia identificou altos riscos de toxicidade aos organismos aquáticos aqui estudados partindo dos dados ecotoxicológicos.

A metodologia da Tríade já foi utilizada para verificar elevadas toxicidades na água, em pontos avaliados em períodos de baixa precipitação, que é quando as concentrações de metais são aumentadas, amplificando a biodisponibilidade para os organismos aquáticos, em

uma região cuja principal atividade econômica é a agricultura (PAGLIARINI; OLIVEIRA; ESPINDOLA, 2019). Dessa forma, para o presente estudo, considera-se que sob as condições de estiagem pode haver um aumento da toxicidade da vinhaça, uma vez que a diluição é reduzida e os efeitos dos metais amplificados, comportamento visto também nas metodologias de RQ, PLI, RI e Cf.

A Tríade também já foi utilizada para verificação de riscos no solo, indicando que a amostra mais contaminada apresentava toxicidade por metais, mas houve um desvio entre os resultados das linhas para amostras com níveis de contaminação baixas e moderado, necessitando de ponderação dos resultados ecotoxicológicos (RIBÉ *et al.*, 2012). Nos dados fornecidos pelas metodologias de RQ, PLI, RI e Cf, a toxicidade da vinhaça foi claramente evidenciada, servindo de complementação para os resultados da Tríade, já que permitem uma análise multifacetada dos riscos envolvidos. No geral, os métodos de avaliação de risco são sensíveis a uma via específica e podem gerar estimativas de riscos tendenciosas, sendo que o conjunto de dados avaliados deve fornecer uma boa perspectiva para julgamento do método (LEMLY, 1996). Com isso, as metodologias aqui utilizadas tenderam, ordinariamente, a identificar a alta toxicidade da vinhaça no uso pela fertirrigação, necessitando apenas de complementação *in loco*, uma vez que a produção pecuária extensiva no Brasil envolve pastoreio contínuo, remoção de nutrientes e perdas de solos por erosão e, por isso, o cultivo da cana-de-açúcar altera os ciclos biogeoquímicos do solo e nutrientes disponíveis para as plantas (OLIVEIRA *et al.*, 2019), influenciando no processo de lixiviação e transporte de contaminantes para a água.

Na adaptação da presente pesquisa, a Linha de Evidência Ecológica não foi calculada, porém, o ideal seria uma análise completa em um ambiente no qual há aplicação do subproduto para fertirrigação. Por isso, para a quantificação dessa linha, devem-se avaliar as alterações ocorridas no local potencialmente contaminado, juntando fatores químicos, físicos, toxicológicos, climáticos e ecológicos dos ambientes naturais dos organismos (SILVA, 2018). A linha de evidência ecológica avalia os parâmetros básicos limnológicos que caracterizam as funções e produtividade das comunidades do sistema a partir de variáveis físicas e químicas (PAGLIARINI, 2014). Dentro dessa análise do ecossistema, que seria estudada pela Linha de Evidência Ecológica, pode-se fazer a interligação com os serviços ecossistêmicos, que são os benefícios que as pessoas obtêm dos ecossistemas de forma direta e indireta como, por exemplo, alimentos, combustíveis, purificação da água, ciclagem de nutrientes e recreação (CERVONE *et al.*, 2018).

6.4. Identificação de metodologias de tratamento da vinhaça

Para evitar que a vinhaça cause alterações nos ambientes aquáticos, recomenda-se a execução de monitoramentos, aumento de estudos de caso que relatem sobre seus impactos negativos e uso de melhores práticas durante a produção e o manejo desse subproduto (AZEVEDO-SANTOS *et al.*, 2024). Um exemplo para evitar os impactos atrelados à fertirrigação é a introdução de Áreas de Preservação Permanente (APPs) ao longo dos cursos d'água próximos as áreas de aplicação (AZEVEDO-SANTOS *et al.*, 2024).

Para mais, atualmente existem tecnologias com a intenção da diminuição da carga poluente desse subproduto. Esse tratamento pode ocorrer por meio de um sistema híbrido (e.g., estabilização, filtração e fitorremediação), que já evidenciou bons resultados na redução das quantidades de cobre e zinco, além de modificar significativamente a composição do resíduo, mantendo os teores de nitrogênio e potássio necessários para a utilização como fertilizante (MARCATO *et al.*, 2019). A vinhaça também pode ser tratada a partir dos microrganismos; sua biodegradação por meio do fungo *Aspergillus sp.* permitiu a redução da DQO e acidez, mantendo a adequação do subproduto como fertilizante sobre espécies vegetais e reduzindo os efeitos prejudiciais da vinhaça (RULLI; VILLEGAS; COLIN, 2020).

Outro método que pode ser adotado é a coagulação/floculação, que reduziu moderadamente a matéria orgânica, removendo 43,6% da DQO e 27,9% da DBO, sendo um método de baixo custo que promove a remoção da turbidez (GUERREIRO *et al.*, 2016). Além disso, a vinhaça também pode ser tratada por processos eletroquímicos oxidativos avançados. Dentre eles, a ozonização é particularmente atraente para o tratamento de águas residuais porque o ozônio, que consiste em três átomos de oxigênio, é solúvel em água e pode se decompor rapidamente para formar vários radicais livres, proporcionando assim um alto nível de biodegradabilidade da vinhaça, cerca de 80%, e estabilidade, produzindo uma maior quantidade de metano (SILES *et al.*, 2011).

Assim, o tratamento da vinhaça antes de sua reutilização para fertirrigação pode contribuir significativamente para a redução do impacto ambiental associado à sua aplicação. Como mencionado anteriormente, subprodutos resultantes de processos variados apresentam diferenças nas concentrações de suas características físico-químicas. Dessa forma, é essencial que os tratamentos sejam adequados para cada tipo de vinhaça com a finalidade de reduzir os contaminantes tóxicos em cada uma.

7. CONCLUSÃO

A toxicidade da vinhaça de cana-de-açúcar foi evidenciada por meio dos ensaios ecotoxicológicos realizados. Para a espécie *C. silvestrii*, a exposição à vinhaça ocasionou a redução na mobilidade e na reprodução dos organismos, mesmo em baixas proporções (0,063%). Para *A. inaequalis*, houve maior a resistência ao subproduto em termos de sobrevivência e reprodução, sendo observado o comportamento de hormese. Os principais efeitos tóxicos da vinhaça podem ser atrelados ao seu baixo pH e presença de EPTs. As avaliações de risco denotaram que a vinhaça apresenta potencial de impacto ao meio ambiente. Para o RQ, a única concentração não tóxica foi a de 1,563% já que não apresentou risco aos metais estudados. O cobre, alumínio e zinco apresentaram níveis de toxicidade maiores para essa metodologia. Na avaliação do Cf os metais alumínio e cobre foram os de maior potencial de contaminação. O RI e PLI apresentaram comportamentos semelhantes, uma vez que indicam juntos que as concentrações de 50% e 100% têm potencial de risco muito alto; no caso da diluição de 25%, o PLI apontou como potencial de poluição muito alto e o RI como risco considerável. A comparação com outras vinhaças foi fundamental para evidenciar que os diferentes parâmetros presentes nesse subproduto o tornam tóxico quando aplicado sem tratamento no solo. A integração da Tríade da ARE denotou riscos altos e muito altos da vinhaça para contaminação do ambiente e toxicidade das espécies estudadas, identificando um risco ecossistêmico, mesmo com o resíduo diluído. De modo geral, as metodologias se complementaram, convergindo para as concentrações com maior potencial de contaminação e para os contaminantes e metais de maiores riscos. Entre elas, a Tríade foi a que mais se destacou, apresentando resultados mais abrangentes. Destarte, as revisões bibliográficas feitas ao longo desse documento, assim como os riscos obtidos, confirmam a necessidade de um tratamento antes da aplicação da vinhaça no solo, já que nenhum dos cenários de diluições aqui teorizado ficou isento de risco, ou seja, não existe uma dose segura mesmo nas diluições maiores. Ressalta-se que, para uma avaliação de risco mais precisa, fazem-se necessárias avaliações que contemplem análises em locais de estudo onde ocorre a aplicação de vinhaça.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Ecotoxicologia aquática — Toxicidade crônica — Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp. (Crustacea, Cladocera).** NBR13373. Rio de Janeiro, 2017.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera).** NBR12713, 2022.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004: Resíduos sólidos- Classificação.** 2002.
- AGOSTINHO, Angelo A.; THOMAZ, Sidinei M.; GOMES, Luiz C. Conservation of the biodiversity of Brazil's inland waters. **Conservation Biology**, v. 19, n. 3, p. 646–652, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1523-1739.2005.00701.x>
- AHMED, Pablo M. et al. Sustainable bioremediation of sugarcane vinasse using autochthonous macrofungi. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5177–5185, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.007>. Acesso em: 8 dez. 2020.
- ALBINATI, A. C. L. et al. Toxicidade aguda e risco ecotoxicológico do inseticida tiametoxam para alevinos de tilápia-do-nylo. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 68, n. 5, p. 1343–1350, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1678-4162-8676>. Acesso em: 28 abr. 2024.
- ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental science. Processes & impacts**, v. 18, n. 7, p. 779–787, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6EM00268D>. Acesso em: 28 abr. 2024.
- ALCARDE, André Ricardo. Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Outros produtos., 2020. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html. Acesso em: 27 out. 2020.
- ALVES, Paulo Roger L. et al. Ecotoxicological characterization of sugarcane vinasses when applied to tropical soils. **Science of the Total Environment**, v. 526, p. 222–232, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.150>. Acesso em: 5 fev. 2021.
- ALVES, Paulo Roger L. **Avaliação ecotoxicológica da vinhaça de cana-de-açúcar no solo.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2015.
- ANGULO, Eduardo. The Tomlinson Pollution Load Index applied to heavy metal, ‘Mussel-Watch’ data: a useful index to assess coastal pollution. **Science of The Total Environment**, v. 187, n. 1, p. 19–56, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05128-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05128-5)
- APHA. **Normas para exame de água e águas residuais** Associação Americana de Saúde Pública. (2012)
- ARIENZO, Michele et al. Sediment contamination by heavy metals and ecological risk assessment: The case of Gulf of Pozzuoli, Naples, Italy. **Marine Pollution Bulletin**, v. 155, p. 111149, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2020.111149>

AZEVEDO-SANTOS, Valter M. et al. An overview of vinasse pollution in aquatic ecosystems in Brazil. **Environmental Management**, n. 1984, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00267-024-01999-x>

BODDEY, Robert M. et al. Bio-ethanol production in Brazil. **Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems: Benefits and Risks**, p. 321–356, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8654-0_13/COVER. Acesso em: 7 fev. 2024.

BOTELHO, Rafael Grossi et al. Acute toxicity of sugarcane vinasse to aquatic organisms before and after pH adjustment. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 94, n. 10, p. 2035–2045, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02772248.2012.738516>

BRASIL, **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

BRITO, Luís Fernando Pereira de; ESPÍNDOLA, Evaldo Luiz Gaeta; OGURA, Allan Pretti. Short Communication Tolerance of free-floating aquatic macrophytes to sugarcane vinasse and its implications for phytoremediation strategies. **Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development**, v. 14, p. 325, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/washdev.2024.240>. Acesso em: 26 ago. 2024.

CALDARELLI, Carlos Eduardo; GILIO, Leandro. Expansion of the sugarcane industry and its effects on land use in São Paulo: Analysis from 2000 through 2015. **Land Use Policy**, v. 76, p. 264–274, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2018.05.008>. Acesso em: 10 abr. 2021.

CANDIDO, Camila; LOMBARDI, A. T.; LIMA, M. I. S. Cultivo De Chlorella Vulgaris Em Vinhaça Filtrada. **Brazilian Journal of Environmental Sciences (Online)**, v. 35, p. 55–62, 2015. Disponível em: https://rbciamb.com.br/Publicacoes_RBciAMB/article/view/206

CARRILHO, E. N. V. M.; LABUTO, G.; KAMOGAWA, M. Y. Destination of Vinasse, a Residue From Alcohol Industry: Resource Recovery and Prevention of Pollution. **Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention**. Elsevier Inc., 2016. p. 21–43. E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00002-0>

CASALI-PEREIRA, Maressa P. et al. Toxicity of Vertimec® 18 EC (active ingredient abamectin) to the neotropical cladoceran Ceriodaphnia silvestrii. **Chemosphere**, v. 139, p. 558–564, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.08.006>

CERVONE, Camila Ortolan Fernandes de Oliveira et al. Resident perceptions of the impacts of large-scale sugarcane production on ecosystem services in two regions of Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 114, p. 63–72, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.08.029>

CETESB- COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade**. 2014. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Apendice-D-Significado-Ambiental-e-Sanitario-das-Variaveis-de-Qualidade-29-04-2014.pdf>

CETESB- COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo**. 2019.

Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Vinhaça-critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. P4.231, 2005.** Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação Toxicológica – Manganês.** 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2021/05/Mangane%CC%82s.pdf>

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação Toxicológica – Alumínio.** 2017. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Aluminio.pdf>

CHRISTOFOLETTI, Cintya Aparecida et al. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.005>

COELHO, Maria Paula Mancini et al. Toxicity evaluation of leached of sugarcane vinasse: Histopathology and immunostaining of cellular stress protein. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 165, n. September, p. 367–375, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.099>

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento-. Acompanhamento da Safra Brasileira - Cana de açúcar - SAFRA 2023/24 - Terceiro levantamento - Novembro 2023. 2023.

CORREIA, J. **Avaliação Da Toxicidade Da Vinhaça Tratada Quimicamente Utilizando *Oreochromis niloticus* (Perciformes: Cichlidae) Como Organismo Teste.** Universidade Estadual Paulista. Tese de Mestrado. 2015.

CORREIA, Jorge E. et al. Comet assay and micronucleus tests on *Oreochromis niloticus* (Perciforme: Cichlidae) exposed to raw sugarcane vinasse and to physicochemical treated vinasse by pH adjustment with lime (CaO). **Chemosphere**, v. 173, p. 494–501, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.025>. Acesso em: 7 fev. 2021.

CRUZ, Luiz F. L. S. **Viabilidade técnica/econômica/ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o Setor Sucroenergético do Estado de São Paulo.** Universidade de São Paulo. Tese de Mestrado. 2011.

CRUZ, Raimundo Leite; RIGHETTO, Antônio Marozzi. **IRRIGA**, v. 2, n. 1, p. 29–37, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.15809/IRRIGA.1997V2N1P29>. Acesso em: 20 out. 2024.

DAMY, Carla Raquel da Silva; LUZ, Pedro Henrique de Cerqueira; VIZZOTTO, Bruna Amélia. Manejo Do Uso Da Vinhaça No Solo Agrícola De Acordo Com A Norma Técnica P4.231. **Nucleus**, n. 19, p. 76–81, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.3738/1982.2278.100>

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Brasil.** 2024. Disponível em: <https://www.fao.org/tc/cplpunccd/paginas-nacionais/brasil/en/>. Acesso em: 7 fev. 2024.

FAPESP. Crime ambiental: Usina de cana-de-açúcar é multada em R\$ 240 mil por despejo de vinhaça em afluentes do Rio Piracicaba. 2022. Disponível em: <https://namidia.fapesp.br/crime->

ambiental-usina-de-cana-de-acucar-e-multada-em-r-240-mil-por-despejo-de-vinhaca-em-afluente-do-rio-piracicaba/390626

FAPESP. Usina de cana é multada em R\$ 70,7 mil por despejo de vinhaça em afluente do Rio Corumbataí em Piracicaba. 2024. Disponível em: <https://namidia.fapesp.br/usina-de-cana-e-multada-em-r-707-mil-por-despejo-de-vinhaca-em-afluente-do-rio-corumbatai-em-piracicaba/499554>

FELIPE, Mayara Caroline *et al.* Ferramentas Ecotoxicológicas Aplicadas Ao Biomonitoramento De Efluente De Refinaria Sucroalcooleira. **Indicadores Biológicos De Qualidade Em Ambientes Aquáticos Continentais: Métricas E Recortes Para Análises**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.46898/rfb.9786558891321>.

FELIPE, M. C. *et al.* The use of an *Allonais inaequalis* reproduction test as an ecotoxicological bioassay. **Ecotoxicology**, v. 29, n. 5, p. 634–638, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S10646-020-02232-1/TABLES/3>. Acesso em: 22 maio. 2024.

FERREIRA, Luiz F. Romanholo *et al.* Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotus sajor-caju* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 1, p. 132–137, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.08.042>

FORMANN, Steffi *et al.* Beyond Sugar and Ethanol Production: Value Generation Opportunities Through Sugarcane Residues. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, p. 579577, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/FENRG.2020.579577/BIBTEX>

FRAGA, Priscille Dreux *et al.* Sugarcane vinasse provokes acute and chronic responses and bioaccumulation of metals in benthic macroinvertebrates. **Environmental science and pollution research international**, v. 31, n. 3, p. 4067–4079, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S11356-023-31446-Z/TABLES/4>. Acesso em: 7 abr. 2024.

FREITAS, Isabele Baima Ferreira *et al.* Effects of pasture intensification and sugarcane cultivation on non-target species: A realistic evaluation in pesticide-contaminated mesocosms. **Science of The Total Environment**, v. 922, p. 171-425, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2024.171425>

FUESS, Lucas Tadeu; GARCIA, Marcelo Loureiro. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. **Academic Press**, v. 145, p. 210-229, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.003>. Acesso em: 9 mar. 2021.

GARAI, Pramita *et al.* Effect of Heavy Metals on Fishes: Toxicity and Bioaccumulation. **Journal of Clinical Toxicology**, v. 0, n. 0, p. 1–10, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.35248/2161-0495.21.S18.001>. Acesso em: 17 out. 2024.

GARCIA, Camila Fernandes H. *et al.* Toxicity of two effluents from agricultural activity: Comparing the genotoxicity of sugar cane and orange vinasse. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, p. 216–221, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.03.053>

GAUTHIER, J.; GOSSELIN, A.; EGGLETON, M. Ecological Risk Assessments of Metal-containing Substances under Canada's Chemical Management Plan. **E3S Web of Conferences**, v. 1, p. 30003, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/E3SCONF/20130130003>. Acesso em: 23 maio. 2024.

GODOI, Leandro Augusto Gouvêa et al. Seasonal variation of the organic and inorganic composition of sugarcane vinasse: main implications for its environmental uses. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 29267–29282, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06019-8>

GOES, Antônio Pinto; NETO, Lara. **Vinhaça: produção e destinação via fertilizante na forma diluída ou concentrada**. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de Especialização. 2011.

GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. **Industrial Crops & Products**, v. 129, p. 201–205, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.006>. Acesso em: 7 fev. 2024.

GUERREIRO, Lígia F. *et al.* Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 237–248, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.027>

HAKANSON, Lars. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)

HARIS, Hazzeman et al. Geo-accumulation index and contamination factors of heavy metals (Zn and Pb) in urban river sediment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 6, p. 1259–1271, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S10653-017-9971-0/FIGURES/4>. Acesso em: 28 abr. 2024.

HOARAU, Julien et al. Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 24, n. January, p. 11–25, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.05.003>

HOPE, Bruce K. An examination of ecological risk assessment and management practices. **Environment International**, v. 32, n. 8, p. 983–995, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2006.06.005>

HUSSIEN, Marwa S.; YOUSIF, I. A. H.; MARK, Cross. Impact of Flood-Irrigated Sugarcane Monoculture on Groundwater Quality in the Nile Alluvial Soils. **J. of Soil Sciences and Agricultural Engineering, Mansoura Univ**, v. 15, n. 8, p. 225–237, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.21608/jssae.2024.301011.1236>. Acesso em: 15 out. 2024.

IBGE. São Paulo | Cidades e Estados | IBGE. 2023. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/sp.html>. Acesso em: 27 fev. 2024.

JENSEN, J.; MESMAN, M. Ecological risk assessment of contaminated land – Decision support for site specific investigations. p. 138, 2006.

Jl, Hongbing et al. Distribution and risk assessment of heavy metals in overlying water, porewater, and sediments of Yongding River in a coal mine brownfield. **Soils Sediments**, v. 18, p. 624–639, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1833-y>

KIRPICHCHIKOVA, Tatiana A. et al. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 9, p. 2163–2190, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2006.02.006>

KOUBA, Antonín; BURČIČ, Miloš; KOZÁK, Pavel. Bioaccumulation and effects of heavy metals in crayfish: A review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 211, n. 1–4, p. 5–16, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0273-8>

LEMLY, A. Dennis. Evaluation of the Hazard Quotient Method for Risk Assessment of Selenium. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 35, n. 2, p. 156–162, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/EESA.1996.0095>

LIMA, Felipe De Aquino et al. Revisão sobre a toxicidade e impactos ambientais relacionados à vinhaça, efluente da indústria sucroalcooleira. **Cadernos UniFOA**, n. 32, p. 27–34, 2016.

LOCATELLI, EDUARDA TAROSSI. **Aplicação da Avaliação De Impactos do Ciclo de Vida para determinação de Impactos do Uso Da Terra Associados à Expansão da cana-de-açúcar na UGRHI Tietê- Jacaré (SP)**. Universidade de São Paulo. Tese de Mestrado. 2015.

LONG, Edward R.; CHAPMAN, Peter M. A Sediment Quality Triad : Measures of Sediment Contamination , Toxicity and Infaunal Community Composition in Puget Sound. **Marine Pollution Bulletin**, v. 16, n. 10, p. 405–415, 1985.

LUDOVICE, Maria Tereza Falsetti. **Estudo Do Efeito Poluente Da Vinhaça Infiltrada Em Canal Condutor De Terra Sobre O Lençol Freático**. Universidade Estadual de Campinas. Tese de Mestrado. 1997.

MAANAN, Mohamed et al. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 616–626, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ECOLIND.2014.09.034>

MAPBIOMAS. Plataforma - MapBiomass Brasil. 2022. Disponível em: <https://plataforma.brasil.mapbiomas.org>. Acesso em: 27 fev. 2024.

MARCATO, Ana Claudia de Castro et al. Hybrid treatment system for remediation of sugarcane vinasse. **Science of The Total Environment**, v. 659, p. 115–121, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.12.252>

MARIA, Marina Andrada et al. Ecological risk assessment of glyphosate in surface water when it is used to control floating aquatic macrophytes. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 92, n. 2, p. 20180445, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0001-3765202020180445>. Acesso em: 3 mar. 2021.

MARIANO, Adriano Pinto et al. The use of Vinasse as an Amendment to Ex-Situ Bioremediation of Soil and Groundwater Contaminated with Diesel Oil. **Arch. Biol. Technol.**, v. 52, n. July/August, p. 1043–1055, 2009.

MARINHO, Júlia Fernanda Urbano et al. Sugar cane vinasse in water bodies: Impact assessed by liver histopathology in tilapia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 110, p. 239–245, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.010>. Acesso em: 29 jan. 2021.

MARQUES, Érica Alves et al. Determinação Do Valor De Prevenção Para Cromo Em Solos Do Estado De Minas Gerais. **HOLOS**, v. 4, p. 142–152, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.15628/holos.2016.4011>. Acesso em: 9 jul. 2024.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>

MPMS (Ministério Público do Estado de Mato Grosso Do Sul). MPMS pede suspensão de atividade de usina por lançamento inadequado de vinhaça. 2018. Disponível em: <https://www.mpms.mp.br/noticias/2018/08/mpms-pede-suspensao-de-atividade-de-usina-por-lancamento-inadequado-de-vinhaca>.

MUTHAIYAN, Arunachalam; LIMAYEM, Alya; RICKE, Steven C. Antimicrobial strategies for limiting bacterial contaminants in fuel bioethanol fermentations. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 3, p. 351–370, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.005>

NIEMEYER, Júlia C. et al. Environmental risk assessment of a metal-contaminated area in the Tropics. Tier I: Screening phase. **Journal of Soils and Sediments**, v. 10, n. 8, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0255-x>

NOVA CANA. Processos de fabricação do etanol. 2024. Disponível em: <https://www.novacana.com/noticias/fabricacao>

NOVA CANA. Usinas de açúcar e álcool no estado: São Paulo. 2024. Disponível em: https://www.novacana.com/usinas_brasil/estados/sao-paulo

OGBEIBU, Anthony Ekata et al. Using Pollution Load Index and Geoaccumulation Index for the Assessment of Heavy Metal Pollution and Sediment Quality of the Benin River, Nigeria. **Natural Environment**, p. 1–9, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.12966/ne.05.01.2014>. Acesso em: 9 maio. 2024.

OGURA, Allan Pretti et al. An overview of the sugarcane expansion in the state of São Paulo (Brazil) over the last two decades and its environmental impacts. **Sustainable Production and Consumption**, v. 32, p. 66–75, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SPC.2022.04.010>

OGURA, ALLAN PRETTI OGURA. Avaliação de Risco Ecológico aplicada à revitalização de brownfields: revisão sistemática das principais metodologias utilizadas. Universidade de São Paulo. Tese de Especialização. 2022.

OLIVEIRA, Augusto F. S. et al. Evaluation and Geostatistical Study of Toxicological Risk by Water Ingestion with Al, Ba, Fe and Pb in Communities Close to Industrial Areas in the Brazilian Amazon. **Article J. Braz. Chem. Soc**, v. 31, n. 7, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200036>. Acesso em: 10 ago. 2024.

OLIVEIRA, Dener M. S. et al. Is the expansion of sugarcane over pasturelands a sustainable strategy for Brazil's bioenergy industry? **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 102, p. 346–355, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.012>

PAGLIARINI, Éric Cesar; OLIVEIRA, Vanessa Bezerra De Menezes; ESPINDOLA, Evaldo Luiz Gaeta. Aplicação da análise de risco ecológico (ARE) para avaliação de impactos em ecossistemas aquáticos naturais. **Ambiente e Sociedade**, v. 22, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1809-4422asoc0292r2vu19L1AO>

PAGLIARINI, Éric Cesar. **Aplicação Da Análise De Risco Ecológico (ARE) Para**

Avaliação De Impactos Em Ecossistemas Aquáticos Artificiais (Reservatório De Salto Grande, Americana, SP) E Naturais (Bom Repouso, MG). Universidade de São Paulo. Monografia de Graduação, 2014.

PAULA, Miralda Bueno *et al.* Uso da vinhaça no abacaxizeiro em solo de baixo potencial de produção. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n. 7, p. 1217–1222, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-204X1999000700014>. Acesso em: 21 nov. 2024.

PEDRO-ESCHER, J. *et al.* Sugarcane Vinasse, a Residue of Ethanol Industry: Toxic, Cytotoxic and Genotoxic Potential Using the Allium cepa Test. **Journal of Environmental Protection**, v. 7, p. 602–612, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/jep.2016.75054>. Acesso em: 19 jan. 2021.

PINTO, Thandy Junio da Silva *et al.* Functional responses of *Hyalella meinerti* after exposure to environmentally realistic concentrations of 2,4-D, fipronil, and vinasse (individually and in mixture). **Aquatic Toxicology**, v. 231, n. December 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2020.105712>

QIAN, Yu *et al.* Risk assessment and interpretation of heavy metal contaminated soils on an urban brownfield site in New York metropolitan area. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 30, p. 23549–23558, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9918-0>

RADOMIROVIĆ, Milena *et al.* Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Soil at a Former Painting Industry Facility. **Frontiers in Environmental Science**, v. 8, p. 177, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/FENV.2020.560415/BIBTEX>

SILES, J. A. *et al.* Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, p. 247–253, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.01.096>

SOLIMAN, Naglaa Farag; NASR, Samir Mahmoud; OKBAH, Mohamed Abdelaziz. Potential ecological risk of heavy metals in sediments from the Mediterranean coast, Egypt. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 1–12, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/S40201-015-0223-X/FIGURES/6>. Acesso em: 20 out. 2024.

RIBÉ, Veronica *et al.* Applying the Triad method in a risk assessment of a former surface treatment and metal industry site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207–208, p. 15–20, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.07.120>

RIBEIRO, Elizêne Veloso *et al.* Metais Pesados E Qualidade Da Agua Do Rio São Francisco No Segmento Entre Três Marias E Pirapora - Mg: Índice De Contaminação. **Geonomos**, v. 20, n. 1, p. 49–63, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.18285/geonomos.v20i1.27>

ROSA, Carlos Eduardo *et al.* Aplicação de subdoses de glifosato e características vegetativas e produtivas do algodoeiro. **Congresso Brasileiro de Algodão**, v. 8, p. 1228–1233, 2011.

RUDORFF, Bernardo Friedrich Theodor *et al.* Studies on the Rapid Expansion of Sugarcane for Ethanol Production in São Paulo State (Brazil) Using Landsat Data. **Remote Sensing**, v. 2, n. 4, p. 1057–1076, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/RS2041057>. Acesso em: 27 fev. 2024.

RULLI, MacArena M.; VILLEGAS, Liliana B.; COLIN, Verónica L. Treatment of sugarcane

vinasse using an autochthonous fungus from the northwest of Argentina and its potential application in fertigation practices. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104371, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104371>

SAHA, Bidyut; ORVIG, Chris. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23–24, p. 2959–2972, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2010.06.005>

SANTOS, A. L. F.; BORGES, L. O. S.; BOAVENTURA, G. R. Indicadores da Qualidade dos Sedimentos do Ribeirão Piancó, Anápolis–GO, e suas Implicações Ambientais. **Scientia Plena**, v. 8, p. 1–10, 2012. Disponível em: <http://www.scientiaplena.org.br/index.php/sp/article/view/953>

SANTOS, Fernando et al. By-products of the sugarcane industry. Sugarcane Biorefinery, **Technology and Perspectives**, p. 21–48, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814236-3.00002-0>

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 596–601, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2006.09.014>

SANTOS, M. A. P. F.; MELÃO, M. G. G.; LOMBARDI, A. T. The effects of humic substances on copper toxicity to *Ceriodaphnia silvestrii* Daday (Crustacea, Cladocera). **Ecotoxicology**, v. 17, n. 6, p. 449–454, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S10646-008-0196-Y>. Acesso em: 14 out. 2021.

SARDINHA, Diego de Souza et al. Avaliação da qualidade da água e autodepuração do ribeirão do meio, Leme (SP). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 3, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522008000300013>

SHI, Yongfeng et al. Occurrence, composition and biological risk of organophosphate esters (OPEs) in water of the Pearl River Estuary, South China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 13, p. 14852–14862, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S11356-020-08001-1/FIGURES/5>. Acesso em: 28 abr. 2024.

SILVA, Adilson Ferreira et al. Ecotoxicity of vinasse for fish tetra-serpae (*Hyphessobrycon eques*) and macrophyte duckweed (*Lemna minor*). **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 41, n. 3, p. 557–565, 2015.

SILVA, Filipe Viezzer. **Metodologias Utilizadas Em Estudos De Caso E Contaminadas No Brasil**. Universidade Federal de Santa Catarina. Tese de Mestrado. 2018.

SILVA, Filipe Viezzer; NUNES, Cristina Cardoso; CORSEUIL, Henry Xavier. Avaliação De Risco Ecológico De Água E Solo Ecological Risk Assessment of Petroleum-Contaminated. **XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, p. 1–8, 2017.

SILVA, Greicelene Jesus et al. Aptitude of areas planned for sugarcane cultivation expansion in the state of São Paulo, Brazil: a study based on climate change effects. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 305, p. 107164, 2021 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.107164>

SILVA, Laís C. M. et al. Lethal and sublethal toxicity of pesticides and vinasse used in sugarcane cultivation to *Ceriodaphnia silvestrii* (Crustacea: Cladocera). **Aquatic Toxicology**, v. 241, p. 106017, 2021 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2021.106017>

SILVA, Wellington P. et al. Monitoramento da salinidade de águas subterrâneas em várzea cultivada com cana-de-açúcar fertirrigada com vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 4, p. 394–401, 2014. Disponível em: <http://www.agriambi.com.br>. Acesso em: 22 jun. 2021.

SIQUEIRA, Gilmar Wanzeller et al. Avaliação Da Qualidade Ambiental Das Águas E Dos Sedimentos Da Bacia Hidrográfica Do Rio Aurá (Rmb) Entre Os Anos De 2002 a 2018. Educação, **Meio Ambiente e Território** 3, cap. 14. 2019.

SMANHOTTO, Adriana et al. Cobre e zinco no material percolado e no solo com a aplicação de água residuária de suinocultura em solo cultivado com soja. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 2, p. 347–357, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-69162010000200017>. Acesso em: 9 jul. 2024.

SODRÉ, Fernando Fabriz; DUTRA, Priscila Mendonça; DOS SANTOS, Viviane Portela. Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: a preliminary snapshot on environmental contamination and risks. **Eclética Química**, v. 43, n. 1SI, p. 22–34, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.26850/1678-4618EQJ.V43.1SI.2018.P22-34>. Acesso em: 28 abr. 2024.

SOUZA, Bruno Santos; SANTOS, Lúcio Vinícius Aragão. Diagnóstico ambiental e aplicação da análise de risco de um tributário do rio Poxim, Sergipe-Brasil. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. 1–17, 2020. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i11.9926> das

STAVI, Ilan; LAL, Rattan. Agroforestry and biochar to offset climate change: A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 33, n. 1, p. 81–96, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S13593-012-0081-1/FIGURES/5>. Acesso em: 7 abr. 2024.

SUTER, Glenn W. et al. Ecological risk assessment for contaminated sites. **CRC Press**, 2000.

TAN, Jing Fang; ANASTASI, Amie; CHANDRA, Shaneel. Electrochemical detection of nitrate, nitrite and ammonium for on-site water quality monitoring. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 32, p. 100926, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COEELEC.2021.100926>. Acesso em: 9 jan. 2022.

USEPA ECOTOX. **United States Environmental Protection Agency**. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ecotox/>

VELÁSQUEZ-RIANÑO, Möritz; MENESES-SÁNCHEZ, Juan Sebastián; ARIAS, Carel Elizabeth Carvajal. Evaluation of acute toxicity of vinasse by means of *Daphnia magna* and *Aliivibrio fischeri*: A comparative study. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 12, n. 3, p. 143–148, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2478/INTOX-2019-0017>

VERDADE, Luciano M. et al. The Impacts of Sugarcane Expansion on Wildlife in the State of Sao Paulo, Brazil. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, v. 02, n. 04, p. 138–144, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/jsbs.2012.24020>. Acesso em: 10 abr. 2021.

WANG, Jing; CHEN, Shang; XIA, Tao. Environmental risk assessment of heavy metals in Bohai Sea, North China. **Procedia Environmental Sciences**, v.2, p. 1632–1642, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2010.10.174>

YEŞİLADA, E. Genotoxic activity of vinasse and its effect on fecundity and longevity of *Drosophila melanogaster*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 63, n. 5, p. 560–566, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S001289901017/METRICS>. Acesso em: 15 out. 2024.

YIN, Juan et al. Effects of Long-Term Application of Vinasse on Physicochemical Properties, Heavy Metals Content and Microbial Diversity in Sugarcane Field Soil. **Sugar Tech**, v. 21, n. 1, p. 62–70, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S12355-018-0630-2/FIGURES/3>. Acesso em: 15 out. 2024.

ZHANG, Yimei et al. A systemic ecological risk assessment based on spatial distribution and source apportionment in the abandoned lead acid battery plant zone, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 354, p. 170–179, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.04.054>

ZHAO, Xue Min et al. Distribution and ecological risk assessment of cadmium in water and sediment in Longjiang River, China: Implication on water quality management after pollution accident. **Chemosphere**, v. 194, p. 107–116, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.11.127>

ZHU, Hui Na et al. Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 6, p. 1470–1477, 2012. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61343-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61343-5)

APÊNDICES

Apêndice A – Tabela com os resultados analíticos de RQ para vinhaça bruta e cenários de diluição.

Vinhaça bruta (100%)					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Alumínio	16,59	0,66	1,00	0,66	25,03
Cromo	0,04	0,11	5,00	0,02	1,84
Cobre	0,44	0,02	2,00	0,01	37,08
Manganês	2,24	1,03	2,00	0,52	4,33
Zinco	0,73	0,08	2,00	0,04	17,65
Proporção de 50%					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Alumínio	8,29	0,66	1,00	0,66	12,52
Cromo	0,02	0,11	5,00	0,02	0,92
Cobre	0,22	0,02	2,00	0,01	18,54
Manganês	1,12	1,03	2,00	0,52	2,16
Zinco	0,37	0,08	2,00	0,04	8,83
Proporção de 25%					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Alumínio	4,15	0,66	1,00	0,66	6,26
Cromo	0,01	0,11	5,00	0,02	0,46
Cobre	0,11	0,02	2,00	0,01	9,27
Manganês	0,56	1,03	2,00	0,52	1,08
Zinco	0,18	0,08	2,00	0,04	4,41
Proporção de 12,5%					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Alumínio	2,07	0,66	1,00	0,66	3,13
Cromo	0,01	0,11	5,00	0,02	0,23
Cobre	0,05	0,02	2,00	0,01	4,63
Manganês	0,28	1,03	2,00	0,52	0,54
Zinco	0,09	0,08	2,00	0,04	2,21
Proporção de 6,25%					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Alumínio	1,04	0,66	1,00	0,66	1,56
Cromo	0,00	0,11	5,00	0,02	0,11
Cobre	0,03	0,02	2,00	0,01	2,32
Manganês	0,14	1,03	2,00	0,52	0,27

Zinco	0,05	0,08	2,00	0,04	1,10
Proporção de 3,125%					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Alumínio	0,52	0,66	1,00	0,66	0,78
Cromo	0,00	0,11	5,00	0,02	0,06
Cobre	0,01	0,02	2,00	0,01	1,16
Manganês	0,07	1,03	2,00	0,52	0,14
Zinco	0,02	0,08	2,00	0,04	0,55
Proporção de 3,125%					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Alumínio	0,26	0,66	1,00	0,66	0,39
Cromo	0,00	0,11	5,00	0,02	0,03
Cobre	0,01	0,02	2,00	0,01	0,58
Manganês	0,03	1,03	2,00	0,52	0,07
Zinco	0,01	0,08	2,00	0,04	0,28

Fonte: Elaboração própria (2024).

Apêndice B – Resultados analíticos de Cf, PLI e RI para vinhaça bruta e cenários de diluição.

Vinhaça bruta (100%)						
	$C_{amostra} (mg L^{-1})$	$C_{background} (mg L^{-1})$	Cf	PLI	Tr	RI
Alumínio	16,59	0,10	165,87		5,00	
Cromo	0,04	0,05	0,82		2,00	
Cobre	0,44	0,01	48,67		5,00	
Manganês	2,24	0,10	22,39		5,00	
Zinco	0,73	0,18	4,06		5,00	
				14,32		1206,58
Proporção de 50%						
	$C_{amostra} (mg L^{-1})$	$C_{background} (mg L^{-1})$	Cf	PLI	Tr	RI
Alumínio	8,29	0,10	82,94		5,00	
Cromo	0,02	0,05	0,41		2,00	
Cobre	0,22	0,01	24,33		5,00	
Manganês	1,12	0,10	11,20		5,00	
Zinco	0,37	0,18	2,03		5,00	
				7,16		603,29
Proporção de 25%						
	$C_{amostra} (mg L^{-1})$	$C_{background} (mg L^{-1})$	Cf	PLI	Tr	RI
Alumínio	4,15	0,10	41,47		5,00	
Cromo	0,01	0,05	0,21		2,00	
Cobre	0,11	0,01	12,17		5,00	
Manganês	0,56	0,10	5,60		5,00	
Zinco	0,18	0,18	1,02		5,00	
				3,58		301,64
Proporção de 12,5%						
	$C_{amostra} (mg L^{-1})$	$C_{background} (mg L^{-1})$	Cf	PLI	Tr	RI
Alumínio	2,07	0,10	20,73		5,00	
Cromo	0,01	0,05	0,10		2,00	
Cobre	0,05	0,01	6,08		5,00	
Manganês	0,28	0,10	2,80		5,00	
Zinco	0,09	0,18	0,51		5,00	
				1,79		150,82
Proporção de 6,25%						
	$C_{amostra} (mg L^{-1})$	$C_{background} (mg L^{-1})$	Cf	PLI	Tr	RI
Alumínio	1,04	0,10	10,37		5,00	
Cromo	0,00	0,05	0,05		2,00	
Cobre	0,03	0,01	3,04		5,00	
Manganês	0,14	0,10	1,40		5,00	
Zinco	0,05	0,18	0,25		5,00	
				0,89		75,41
Proporção de 3,125%						
	$C_{amostra} (mg L^{-1})$	$C_{background} (mg L^{-1})$	Cf	PLI	Tr	RI
Alumínio	0,52	0,10	5,18		5,00	
Cromo	0,00	0,05	0,03		2,00	
Cobre	0,01	0,01	1,52		5,00	
Manganês	0,07	0,10	0,70		5,00	

Zinco	0,02	0,18	0,13		5,00	
				0,45		37,71
Proporção de 1,563%						
	C _{amostra} (mg L ⁻¹)	C _{background} (mg L ⁻¹)	Cf	PLI	Tr	RI
Alumínio	0,26	0,10	2,59		5,00	
Cromo	0,00	0,05	0,01		2,00	
Cobre	0,01	0,01	0,76		5,00	
Manganês	0,03	0,10	0,35		5,00	
Zinco	0,01	0,18	0,06		5,00	
				0,22		18,86

Fonte: Elaboração própria (2024).

Apêndice C – Resultados analíticos de RQ para as vinhaças referências.

Vinhaça de estudo					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Alumínio	16,59	0,66	1,00	0,66	25,03
Cromo	0,04	0,11	5,00	0,02	1,84
Cobre	0,44	0,02	2,00	0,01	37,08
Manganês	2,24	1,03	2,00	0,52	4,33
Zinco	0,73	0,08	2,00	0,04	17,65
V1					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Alumínio	500,00	0,66	1,00	0,66	754,60
Cromo	0,21	0,11	5,00	0,02	9,29
Cobre	3,00	0,02	2,00	0,01	253,97
Manganês	6,24	1,03	2,00	0,52	12,06
Zinco	1,23	0,08	2,00	0,04	29,71
V2					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Cromo	0,30	0,11	5,00	0,02	13,46
Cobre	1,10	0,02	2,00	0,01	93,12
Manganês	3,40	1,03	2,00	0,52	6,57
V3					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Cromo	0,36	0,11	5,00	0,02	15,97
Cobre	0,76	0,02	2,00	0,01	64,34
V4					
Parâmetro avaliado	PEC (mg L ⁻¹)	Mediana HC ₅ (mg L ⁻¹)	Fator de avaliação	PNEC	RQ
Cobre	1,00	0,02	2,00	0,01	84,66
Manganês	6,00	1,03	2,00	0,52	11,60
Zinco	1,00	0,08	2,00	0,04	24,15

Fonte: Elaboração própria (2024).

Apêndice D – Resultados analíticos de Cf e PLI e RI para as vinhaças referências.

Vinhaça de estudo						
Parâmetro avaliado	C _{amostra} (mg L ⁻¹)	C _{background} (mg L ⁻¹)	Cf	PLI	Tr	RI
Alumínio	16,59	0,10	165,87		5,00	
Cromo	0,04	0,05	0,82		2,00	
Cobre	0,44	0,01	48,67		5,00	
Manganês	2,24	0,10	22,39		5,00	
Zinco	0,73	0,18	4,06		5,00	
				14,32		1206,58
V1						
Parâmetro avaliado	C _{amostra} (mg L ⁻¹)	C _{background} (mg L ⁻¹)	Cf	PLI	Tr	RI
Alumínio	500,00	0,10	5000,00		5,00	
Cromo	0,21	0,05	4,14		2,00	
Cobre	3,00	0,01	333,33		5,00	
Manganês	6,24	0,10	62,40		5,00	
Zinco	1,23	0,18	6,83		5,00	
				78,29		27021,11
V2						
Parâmetro avaliado	C _{amostra} (mg L ⁻¹)	C _{background} (mg L ⁻¹)	Cf	PLI	Tr	RI
Cromo	0,30	0,05	6,00		2,00	
Cobre	1,10	0,01	122,22		5,00	
Manganês	3,40	0,10	34,00		5,00	
				29,21		793,11
V3						
Parâmetro avaliado	C _{amostra} (mg L ⁻¹)	C _{background} (mg L ⁻¹)	Cf	PLI	Tr	RI
Cromo	0,36	0,05	7,12		2,00	
Cobre	0,76	0,01	84,44		5,00	
				24,52		436,46
V4						
Parâmetro avaliado	C _{amostra} (mg L ⁻¹)	C _{background} (mg L ⁻¹)	Cf	PLI	Tr	RI
Cobre	1,00	0,01	111,11		5,00	
Manganês	6,00	0,10	60,00		5,00	
Zinco	1,00	0,18	5,56		5,00	
				33,33		883,33

Fonte: Elaboração própria (2024).

Apêndice E – Resultados analíticos da LEQ.

Linha de evidência química					
Concentrações (%)	0,060	0,125	0,250	0,500	1,000
R1 Alumínio (mg L ⁻¹)	0,010	0,021	0,041	0,083	0,166
R1 Cromo (mg L ⁻¹)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
R1 Cobre (mg L ⁻¹)	0,000	0,001	0,001	0,002	0,004
R1 Manganês (mg L ⁻¹)	0,001	0,003	0,006	0,011	0,022
R1 Zinco (mg L ⁻¹)	0,000	0,001	0,002	0,004	0,007
R2 Alumínio (mg L ⁻¹)	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
R2 Cromo (mg L ⁻¹)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
R2 Cobre (mg L ⁻¹)	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
R2 Manganês (mg L ⁻¹)	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
R2 Zinco (mg L ⁻¹)	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180
R3 Alumínio	0,052	0,104	0,207	0,415	0,829
R3 Cromo	0,001	0,001	0,002	0,004	0,008
R3 Cobre	0,015	0,030	0,061	0,122	0,243
R3 Manganês	0,007	0,014	0,028	0,056	0,112
R3 Zinco	0,001	0,003	0,005	0,010	0,020
R4 Alumínio	0,050	0,094	0,172	0,293	0,453
R4 Cromo	0,001	0,001	0,002	0,004	0,008
R4 Cobre	0,015	0,030	0,057	0,108	0,196
R4 Manganês	0,007	0,014	0,027	0,053	0,101
R4 Zinco	0,001	0,003	0,005	0,010	0,020
R5 Alumínio	0,050	0,094	0,172	0,293	0,453
R5 Cromo	0,001	0,001	0,002	0,004	0,008
R5 Cobre	0,015	0,030	0,057	0,108	0,196
R5 Manganês	0,007	0,014	0,027	0,053	0,101
R5 Zinco	0,001	0,003	0,005	0,010	0,020
R6 (risco combinado)	0,072	0,136	0,246	0,412	0,616

Fonte: Elaboração própria (2024).

Apêndice F – Resultados analíticos da LEF.

Linha de evidência físico-química					
Concentrações (%)	0,06	0,13	0,25	0,50	1,00
R1 DBO (mg L ⁻¹)	23,625	46,875	93,750	187,500	375,000
R1 SSTs (mg L ⁻¹)	2,300	4,563	9,125	18,250	36,500
R2 DBO (mg L ⁻¹)	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
R2 SSTs (mg L ⁻¹)	500,000	500,000	500,000	500,000	500,000
R3 DBO	4,725	9,375	18,750	37,500	75,000
R3 SSTs	0,005	0,009	0,018	0,037	0,073
R4 DBO	0,825	0,904	0,949	0,974	0,987
R4 SSTs	0,005	0,009	0,018	0,035	0,068
R5 DBO	0,825	0,904	0,949	0,974	0,987
R5 SSTs	0,005	0,009	0,018	0,035	0,068
R6 (risco combinado)	0,826	0,904	0,950	0,975	0,988

Fonte: Elaboração própria (2024).

Apêndice G – Resultados analíticos da LEE.

Linha de evidência ecotoxicológica					
Dados <i>C. Silvestrii</i>	0,060%	0,125%	0,250%	0,500%	1,000%
Sobrevivência (%)	60,000	25,000	40,000	25,000	0,000
Neonatos	15,000	5,000	3,000	1,250	0,250
R1 (sobrevivência)	0,632	0,263	0,421	0,263	0,000
R1 (neonatos)	0,366	0,122	0,073	0,030	0,006
R2 (sobrevivência)	-0,200	-0,580	-0,376	-0,580	-
R2 (neonatos)	-0,437	-0,914	-1,136	-1,516	-2,215
Dados <i>A. inaequalis</i>	0,060%	0,125%	0,250%	0,500%	1,000%
Sobrevivência (%)	100,000	90,000	85,000	85,000	80,000
Neonatos (n)	28,000	33,000	21,250	21,500	17,000
R1 (sobrevivência)	1,053	0,947	0,895	0,895	0,842
R1 (neonatos)	0,683	0,805	0,518	0,524	0,415
R2 (sobrevivência)	0,022	-0,023	-0,048	-0,048	-0,075
R2 (neonatos)	-0,166	-0,094	-0,285	-0,280	-0,382
R3	0,780	1,611	1,845	2,424	2,672
R4 (número de <i>endpoints</i>)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
BKX	0,592	0,844	0,880	0,939	0,954

Fonte: Elaboração própria (2024).

Apêndice H – Resultados analíticos da integração das linhas de evidência.

Integração das linhas de evidência					
Concentrações (%)	0,060	0,125	0,250	0,500	1,000
X LEF	0,826	0,904	0,950	0,975	0,988
X LEQ	0,072	0,136	0,246	0,412	0,616
X LEE	0,592	0,844	0,880	0,939	0,954
R1 LEF	-0,760	-1,020	-1,303	-1,601	-1,911
R1 LEQ	-0,033	-0,063	-0,123	-0,230	-0,415
R1 LEE	-0,390	-0,806	-0,923	-1,212	-1,336
R2	-0,390	-0,806	-0,923	-1,212	-1,336
R3	0,592	0,844	0,880	0,939	0,954

Fonte: Elaboração própria (2024).