

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Aplicação do Modelo do Ligante Biótico – BLM – para a predição da
biodisponibilidade de zinco nas águas do Rio São Francisco”

Autor: Débora Fernandes Almeida
Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins

Março 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Débora Fernandes Almeida

APLICAÇÃO DO MODELO DO LIGANTE BIÓTICO – BLM – PARA A
PREDIÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE ZINCO NAS ÁGUAS DO RIO SÃO
FRANCISCO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2007

DEDICAÇÃO

À minha filha, Marina.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que colaboraram para a elaboração dessa dissertação, em especial à Votorantim Metais, que viabilizou o trabalho experimental. Ao Ricardo Barbosa, gerente de meio ambiente, pelo apoio e pela motivação sem os quais eu não teria conseguido concluir esse trabalho. A toda a equipe de meio ambiente da Unidade de Três Marias, muito obrigada.

Agradeço aos professores, funcionários e colaboradores da Universidade Federal de Minas Gerais pelo aprendizado. Especialmente ao meu orientador, Afonso Martins, pela disponibilidade, pelo equilíbrio e pela sabedoria que me inspiraram e me conduziram durante todo o mestrado.

Agradeço à equipe da Golder Associates Brasil pelo incentivo, especialmente ao Flávio Vasconcelos, meu co-orientador, por todas as aulas de geoquímica.

Ao Cláudio Araki, colega e amigo de tantos anos, agradeço por toda a ajuda dispensada, principalmente na elaboração dos diagramas de Pourbaix.

Agradeço a todos os colegas, amigos e familiares que me inspiraram e me apoiaram durante todo esse período. À Marina, minha filha, pela paciência e compreensão que me permitiram dedicar noites, finais de semana e férias à execução desse trabalho. À minha mãe, Fernanda, pelo eterno apoio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. JUSTIFICATIVA.....	4
4. RELEVÂNCIA.....	5
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
5.1. Caracterização Ambiental da Região de Três Marias.....	6
5.1.1 Represa de Três Marias.....	7
5.1.2 Rio São Francisco: da Represa de Três Marias ao Rio Abaeté.....	10
5.1.3 Produção de zinco e passivos ambientais.....	14
5.2. Zinco em Ambiente Aquático.....	19
5.2.1 Características físico-químicas do zinco.....	20
5.2.2 Especiação do zinco.....	21
5.2.3 Interação do zinco com complexos orgânicos.....	25
5.2.4 Fisiologia de organismos aquáticos.....	25
5.2.5 Toxicidade do zinco.....	27
5.3. Estudos de Avaliação de Impacto Ambiental.....	32
5.3.1 Qualidade das águas do Rio São Francisco.....	34
5.3.2 Potencial de biodisponibilidade de metal nos sedimentos.....	39
5.4. Modelamento da Biodisponibilidade de Zinco em Água.....	46
5.4.1 O Modelo do Ligante Biótico - BLM.....	50
5.4.2 Conceitos da predição da especiação no BLM.....	51
5.4.3 Conceitos da predição da toxicidade no BLM.....	53
5.4.4 Dados de entrada do BLM.....	54
5.4.5 Dados de saída do BLM.....	56
5.4.6 Limitações do BLM.....	57

6. METODOLOGIA	60
6.1. Coleta e preservação de amostras	60
6.1.1 Pontos de coleta	60
6.1.2 Equipamentos de coleta	64
6.2. Análises físico-químicas	65
6.3. Análises ecotoxicológicas	66
6.4. Utilização do programa de computador do modelo BLM	67
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
7.1. Parâmetros físico-químicos	69
7.1.1 Especiação do zinco	71
7.1.2 Matéria orgânica	74
7.2. Ensaio ecotoxicológico	75
7.3. Modelamento da biodisponibilidade.....	78
7.3.1 Especiação e toxicidade do zinco à <i>Daphnia magna</i>	78
7.3.2 Calibração do Modelo BLM para <i>Ceriodaphnia dubia</i>	80
7.3.3 Toxicidade do zinco à <i>Ceriodaphnia dubia</i>	81
8. CONCLUSÕES	86
9. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
ANEXO I - FOTOS DA CAMPANHA DE COLETA.....	101
ANEXO II - LAUDOS DAS ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS.....	105
ANEXO III - LAUDOS DOS ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1: Representação esquemática de fontes de impacto no Rio São Francisco.....	7
Figura 5.2: Perfis verticais de pH, condutividade, turbidez, oxigênio dissolvido, temperatura e potencial redox (ORP) nos Pontos 1 e 2.....	9
Figura 5.3: Concentração em água de pesticidas e outros orgânicos no Rio São Francisco, da Represa de Três Marias e o Rio Abaeté.....	12
Figura 5.4: Concentração em sedimentos de pesticidas e outros orgânicos no Rio São Francisco, da Represa de Três Marias e o Rio Abaeté.....	13
Figura 5.5: Imagem de satélite <i>Quickbird</i> da área industrial da Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias.....	16
Figura 5.6: Foto do aterro industrial e Dique de Segurança, da Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias.....	17
Figura 5.7: Foto da Barragem Lavagem.....	17
Figura 5.8: Representação esquemática da interação entre química, fisiologia e toxicologia.	20
Figura 5.9: Esquema de possível especiação do zinco em sistema aquático.....	22
Figura 5.10: Diagrama Eh-pH para o zinco (concentração igual a 0,10mg/L) na presença dos elementos: C, S e Si (concentrações de 10mg/L), em temperatura de 25°C e pressão atmosférica.....	24
Figura 5.11: Diagrama Eh-pH para o zinco (concentração igual a 0,10mg/L) na presença dos elementos: C e Si (concentrações de 10mg/L), em temperatura de 25°C e pressão atmosférica.....	24
Figura 5.12: Especiação do Cobre em presença de carbono orgânico dissolvido	30
Figura 5.13: Efeito da dureza da água na toxicidade do cobre.	31
Figura 5.14: Ilustração dos estudos em desenvolvimento pela Votorantim: Diagnóstico e avaliação de risco ambiental.	32

Figura 5.15: Concentração de Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e Na^+ na água superficial do Rio São Francisco e afluentes (córregos: Barreiro Grande, Consciência, Espírito Santo e Lavagem).	37
Figura 5.16: Concentração de Cl^- e SO_4^{-2} na água superficial do Rio São Francisco e afluentes.	38
Figura 5.17: Concentração de matéria orgânica dissolvida no Rio São Francisco e afluentes.	38
Figura 5.18: Modelo conceitual da formação de sulfetos secundários próximos as principais áreas fontes de contaminação de sulfato e metais no Rio São Francisco.	45
Figura 5.19: Resultados do procedimento de teste estático de ecotoxicidade.	47
Figura 5.20: Influência da concentração de cobre sobre a mortalidade <i>C. Dúbia</i> ao cobre.	47
Figura 5.21: Gráfico de correlação entre LC50 previsto pelo BLM e medido em ensaio com <i>Daphnia magna</i>	54
Figura 6.1: Mapa com a localização dos pontos amostrados para análise de biodisponibilidade de zinco em água.	63
Figura 6.2: Tela do programa de computador do modelo BLM, com os dados de parâmetros físico-químicos inseridos.	67
Figura 7.1: Gráficos das especiações de zinco, em função do pH, nas condições físico-químicas das amostras PSF1-MD, PSF4-MD, PSF6-MD e PSF7-MD.	72
Figura 7.2: Gráficos das especiações de zinco, em função do pH, nas condições físico-químicas das amostras PSF8-MD, PLV2-Centro e PCS1-MD.	73
Figura 7.3: Gráfico das respostas dos organismos <i>C. dubia</i> em função do acréscimo de zinco às amostras PSF6-MD, PLV2-Centro e PCS1-MD (diluída).	77
Figura 7.4: Gráficos de correlação entre LC50 previsto pelo BLM versus LC50 medido em laboratório para cada calibração realizada.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Descrição dos pontos de amostragem na Represa de Três Marias para avaliação de qualidade de água.....	8
Tabela 5.2: Toxicidade aguda do zinco em água, de acordo com testes realizados em espécies de crustáceos, por 48 horas	28
Tabela 5.3: Pontos de amostragem no Rio São Francisco e afluentes para avaliação de qualidade de água (trecho entre Represa de Três Marias e Rio Abaeté).....	35
Tabela 5.4: Concentração de zinco na água do Rio São Francisco e afluentes (córregos Consciência e Barreiro Grande).....	36
Tabela 5.5: Valores de sulfetos (AVS) e metais pesados simultaneamente extraídos (SEM) em sedimentos do Rio São Francisco e afluente.. ..	42
Tabela 5.6: Sumário das constantes de ligação condicional ($\log K'$) retiradas de diversas versões do BLM para toxicidade do zinco às espécies <i>Daphnia magna</i> , <i>Pseudokirchneriella Subcapitata</i> e <i>Oncorhynchus mykiss</i>	52
Tabela 6.1: Valores orientadores para qualidade de sedimento (CONAMA, 2004)	61
Tabela 6.2: Localização e identificação dos pontos de coleta de amostras de água para aplicação do modelo BLM.....	62
Tabela 6.3: Constantes de ligação de acordo com HEIJERICK <i>et al</i> (2002) <i>apud</i> PAQUIN <i>et al</i> (2002)	68
Tabela 7.1: Parâmetros físico-químicos medidos <i>in situ</i> em amostras de águas do Rio São Francisco e afluentes.....	69
Tabela 7.2: Parâmetros físico-químicos das amostras de águas do Rio São Francisco e de alguns afluentes.	70
Tabela 7.3: Resultados das análises de carbono orgânico dissolvido (DOC).....	75
Tabela 7.4: Resposta dos ensaios realizados com <i>Ceriodaphnia dubia</i> ao acréscimo de zinco nas amostras do Rio São Francisco e afluentes, após 48h de exposição.....	76
Tabela 7.5: Especificação do Zn para as amostras do Rio São Francisco e afluentes e previsão da toxicidade do Zn (EC50) para <i>Daphnia magna</i> nas condições amostradas.	78

Tabela 7.6: Especificação do zinco nas condições da amostra PLV2-Centro, para uma concentração de zinco dissolvido igual a EC50.....	79
Tabela 7.7: Concentrações críticas de zinco adsorvido ao ligante biótico, LA50, a partir de dados de LC50 de diferentes amostras	80
Tabela 7.8: Previsão de toxicidade do zinco para a <i>Ceriodaphnia dubia</i> , para as condições dos pontos analisados, a partir da calibração do BLM com os dados das amostras PSF6-MD, PLV2-Centro e PCS1-MD	81

RESUMO

O Rio São Francisco vem tendo a qualidade de suas águas alterada por atividades tais como: geração de energia, indústria, lançamento de esgoto e agricultura. Dentre essas atividades, apresenta-se uma indústria metalúrgica de zinco instalada às margens do Rio São Francisco, em Três Marias, da Votorantim Metais Zinco S.A..

Interessada em conhecer a influência de suas atividades de produção de zinco sobre a qualidade das águas do rio, a Votorantim Metais vem desenvolvendo estudos ambientais, dentre os quais está uma avaliação de risco ambiental ecológico – ARE – que visa a quantificar os impactos ambientais relacionados às suas atividades. Para uma avaliação mais representativa, propôs-se estudar pela primeira vez no país a questão da biodisponibilidade de zinco nas águas do Rio São Francisco e afluentes sob influência da empresa e a sua toxicidade a organismos aquáticos, que dependem de características físico-químicas de qualidade de água tais como: pH, Eh, alcalinidade, dureza e concentração de matéria orgânica dissolvida.

Nesse sentido, a ferramenta computacional Modelo do Ligante Biótico – BLM – contribuiu para esse estudo. O BLM simulou a especiação do zinco em água, com determinação da fração iônica, ou biodisponível. Verificou-se, a partir da simulação, uma maior presença de zinco biodisponível à jusante do lançamento de efluentes da Votorantim Metais (PSF6-MD) e a jusante do Córrego Consciência (PSF7-MD), afluente da margem direita do Rio São Francisco. Simulou-se também a toxicidade do zinco a organismos aquáticos (*Daphnia magna* e *Ceriodaphnia dubia*) sob condições específicas de qualidade de água, em que se previu toxicidade na amostra coletada a jusante do Córrego Consciência (PSF7-MD) à *Ceriodaphnia dubia*.

Os valores previstos pelo BLM, de uma forma geral, estiveram consistentes com os valores encontrados a partir de ensaio de laboratório (Lançamento de efluentes (PSF6-MD): $LC50_{\text{previsto}}=LC50_{\text{medido}}=0,161\text{mgZn/L}$; Córrego Consciência (PCS1-MD): $LC50_{\text{medido}}=0,094\text{mgZn/L}$; $LC50_{\text{previsto}}=0,171\text{mgZn/L}$). No Córrego Lavagem (PLV2-Centro), entretanto, a predição de toxicidade esteve bastante inferior ao constatado em laboratório ($LC50_{\text{previsto}}=0,557\text{mgZn/L}$; $LC50_{\text{medido}}=0,101\text{mgZn/L}$).

ABSTRACT

The *São Francisco* River, in Brazil, has been impacted by many activities located along its watershed, such as: electricity generation, industry, sewer discharge, agriculture. A zinc metallurgical plant that belongs to Votorantim Metais Zinco S.A., located aside *São Francisco* bank, in the city of *Três Marias* (*Minas Gerais* State) has been studying the influence of its zinc production activities upon the aquatic system.

Among the many studies developed by Votorantim there is an Environmental Risk Assessment – ERA – for the quantification of the environmental impacts related to its activities. For a better environmental impact assessment, it was proposed to study the bioavailability of zinc in the waters of *São Francisco* River and affluents under the influence of the company, and also zinc toxicity to aquatic organisms, which depend on the water quality parameters such as: pH, Eh, alkalinity, hardness and concentration of dissolved organic matter.

To enhance this assessment, the Biotic Ligand Model – BLM – was used, to predict the speciation of zinc in water and most of the bioavailable zinc was most found near the effluent discharge to the *São Francisco* River (PSF6-MD) and also near the *Consciência* Creek confluence with *São Francisco* River (PSF7-MD). The zinc toxicity to aquatic livings (*Daphnia magna* e *Ceriodaphnia dubia*) was also predicted to the studied sites, in which PSF7-MD was found to be toxic to *C. dubia*.

In general, the values predicted by the BLM were consistent with the bioassays (Effluent discharge (PSF6-MD): $LC50_{\text{predicted}}=LC50_{\text{measured}}=0,161\text{mgZn/L}$; *Consciência* Creek (PCS1-MD): $LC50_{\text{measured}}=0,094\text{mgZn/L}$; $LC50_{\text{predicted}}=0,171\text{mgZn/L}$). In the other hand, the zinc toxicity predicted by the BLM to *Lavagem* Creek (PLV2-Centro) was much lower than the toxicity measured by the bioessay ($LC50_{\text{predicted}}=0,557\text{mgZn/L}$; $LC50_{\text{measured}}=0,101\text{mgZn/L}$).

1. INTRODUÇÃO

O Rio São Francisco nasce no Estado de Minas Gerais, na serra da Canastra, e atravessa os estados da Bahia, Pernambuco, Alagoas e Sergipe. O rio vem sendo impactado por atividades antrópicas há décadas, tais como geração de energia elétrica, lançamento de esgotos brutos e efluentes industriais e supressão de sua mata ciliar. Nesse rio ocorrem conflitos de usos múltiplos, tendo como mais atual exemplo o projeto de transposição de suas águas. Devido à sua importância política, econômica e social, o Rio São Francisco atrai o interesse de cientistas, ambientalistas e da sociedade civil.

O trecho localizado entre a Usina Hidrelétrica de Três Marias e o Rio Abaeté, no estado de Minas Gerais, vem sofrendo impactos desde a década de 60, quando se implantaram na cidade de Três Marias uma barragem para geração de energia elétrica e uma indústria de metalurgia extrativa de zinco. Nasceu, então, um conflito entre essas atividades e a atividade pesqueira, bastante praticada nessa região por moradores ribeirinhos e turistas.

Esse trecho do rio tem sido objeto de diversas pesquisas e projetos por parte de universidades, indústrias, poder público e sociedade civil. Tais estudos pretendem quantificar os diversos impactos ambientais existentes até a presente data e encontrar possíveis formas de gerenciá-los. Dentre os objetos de estudo estão os metais, devido à presença da planta metalúrgica de zinco instalada às margens do Rio São Francisco. Mas o efeito individualizado dos metais e sua especiação química no ambiente aquático são de difícil avaliação, tendo em vista que eles normalmente aparecem combinados entre si e a outros elementos, podendo estar sujeitos a efeitos sinérgicos ou antagônicos.

Faz-se importante entender, que a biodisponibilidade e a toxicidade dos metais (Zn, Cd, Pb etc.) dependem da forma em que se apresentam (especiação), da composição química da água (presença de outros ligantes) e também dos organismos biológicos que apresentam comportamento diferente sob uma mesma condição ambiental (ZITKO *et al.*, 1973, ZITKO, 1976, PAGENKOPF *et al.*, 1974). A simples determinação da concentração do metal total, portanto, não é suficiente para prever seu efeito adverso sobre a biota. Com o objetivo de simplificar o estudo do efeito dos metais sobre os organismos aquáticos, alguns modelos numéricos, conforme se verá mais adiante, podem ser utilizados.

Interessada em conhecer a influência de suas atividades de produção de zinco sobre a qualidade das águas do Rio São Francisco, a Votorantim Metais Zinco S.A., instalada em Três Marias, vem desenvolvendo diversos estudos ambientais, inclusive uma avaliação de risco ecológico – ARE – para entender se os metais associados às suas atividades ofereciam risco à biota aquática. Entretanto, para realizar essa avaliação, a empresa utilizou dados de concentração de metal total (Zn, Cd, Pb, Cu, Co, dentre outros), que estavam disponíveis na época, não levando em conta a questão da biodisponibilidade desses elementos. Uma das alternativas para melhor subsidiar uma ARE mais representativa é a determinação da biodisponibilidade e da toxicidade dos metais estudados, que pode ser realizada com a utilização de modelos disponíveis no mercado.

O Modelo do Ligante Biótico – BLM – tem sido utilizado internacionalmente como uma ferramenta para se avaliar quantitativamente a maneira na qual a composição química da água afeta a especiação e, conseqüentemente, a biodisponibilidade de alguns metais (Cu, Ag, Zn, Cd) em sistemas aquáticos (PAQUIN *et al.*, 1999, DI TORO *et al.*, 2000, SANTORE *et al.*, 2001, HEIJERICK *et al.*, 2002).. Inclusive, o órgão ambiental americano (*Environmental Protection Agency* - EPA) reconhece o BLM para ajuste do critério de qualidade de água, no que se refere à concentração do metal cobre, às especificidades de uma determinada região (USEPA, 2007).

Na intenção de atender a uma demanda da Votorantim, optou-se por desenvolver um trabalho experimental de dissertação de mestrado que utilizasse o BLM para a predição da biodisponibilidade de zinco em água na região de interesse.

Com base no trabalho desenvolvido, prevê-se uma melhoria dos estudos de avaliação de risco ecológico para metais em sistemas aquáticos, desenvolvidos pela Votorantim Metais. Os resultados aqui obtidos serão incorporados em um balanço de evidências juntamente com as várias linhas que suportam (ou não) a hipótese de efeitos a receptores ecológicos que habitam ou utilizam recursos do Rio São Francisco. Considerar-se-á evidências físico-químicas (especiação e biodisponibilidade de zinco), evidências toxicológicas (ensaios ecotoxicológicos) e evidências de efeitos (biomonitoramentos).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho experimental associado a essa dissertação de mestrado foi determinar a biodisponibilidade de zinco em água, a partir da utilização do Modelo do Ligante Biótico – BLM, em amostras coletadas em alguns locais do Rio São Francisco compreendidos entre a Represa de Três Marias e o Rio Abaeté, no estado de Minas Gerais. Foi também possível prever a toxicidade do zinco para as amostras estudadas, tendo em vista as características de qualidade de água distintas.

Para utilização do modelo BLM fez-se necessária a caracterização físico-química do ambiente aquático a partir da determinação de: pH, Eh, alcalinidade e composição química, especialmente concentração de matéria orgânica dissolvida, sulfetos e cloretos; e realização de ensaios ecotoxicológicos com *Ceriodaphnia dubia* (pulga d'água).

Os resultados desse trabalho contribuirão para uma avaliação de risco ecológico – ARE – mais representativa das condições específicas do Rio São Francisco, no trecho sob influência das atividades da Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias.

3. JUSTIFICATIVA

A Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias vem estudando a influência de suas atividades de produção de zinco sobre as águas do Rio São Francisco, no trecho em que atua, tendo realizado estudos de avaliação de risco ecológico – ARE – com base em concentração de metal total, não levando em consideração o fato de que nem todo metal presente em água se encontra biodisponível ou acessível aos organismos aquáticos.

Para viabilizar um estudo mais representativo sobre o efeito adverso do zinco à biota aquática e propor soluções de remediação mais eficientes, justificou-se a realização deste trabalho experimental associado a essa dissertação de mestrado, que permitiu a avaliação da fração de zinco biodisponível nas condições físico-químicas do Rio São Francisco, no trecho de interesse, a partir do Modelo do Ligante Biótico – BLM.

4. RELEVÂNCIA

O Modelo do Ligante Biótico – BLM – foi desenvolvido no final na década de 90 para se determinar a biodisponibilidade dos metais cobre e prata em água (PAQUIN *et al.*, 1999, DI TORO *et al.*, 2000, SANTORE *et al.*, 2001). O órgão ambiental americano (*Environmental Protection Agency* - EPA) atualmente reconhece o modelo BLM para ajuste do critério de qualidade de água (*water effect ratio*) no que se refere ao metal cobre (USEPA, 2007). Existem diversas publicações sobre uso do modelo para cobre e prata (PAQUIN *et al.*, 1999, PAQUIN *et al.*, 2000, PAQUIN *et al.*, 2002, DI TORO *et al.*, 2000, SANTORE *et al.*, 2001).

Para o metal zinco, entretanto, ainda não há ampla aplicação do modelo BLM em nível mundial. A ferramenta passou a ser utilizada para os metais cádmio e zinco a partir de 2002 (HEIJERICK *et al.*, 2002), mas literatura internacional disponível sobre aplicação do BLM para o metal zinco ainda é escassa.

No Brasil, até onde se conhece, não há aplicação da ferramenta para nenhum metal. Não se encontra estudos publicados sobre o BLM no Brasil. Portanto, esse representa o primeiro estudo acadêmico sobre o BLM realizado no país. Importante destacar ainda que, até a realização do trabalho experimental associado a essa dissertação de mestrado, não se tinha informações sobre a biodisponibilidade de metais no Rio São Francisco.

A relevância do trabalho, portanto, está associada à geração de dados inéditos sobre a biodisponibilidade de zinco nas águas do Rio São Francisco, no trecho estudado, além do fornecimento de informações sobre a aplicação do BLM no Brasil, em nível acadêmico.

No que tange à aplicação do BLM para o metal zinco, esse trabalho trouxe uma inovação que foi o uso de *Ceriodaphnia dubia* (pulga d'água) como organismo de interesse. O BLM para o metal zinco atualmente está calibrado para espécies endêmicas de país temperado: *Pimephales promelas* (*fathead minnow*), *Oncorhynchus mykiss* (truta arco-íris) e *Daphnia magna* (pulga d'água). (HYDROQUAL, 2005).

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. Caracterização Ambiental da Região de Três Marias

O Rio São Francisco, especificamente no trecho entre a Represa de Três Marias (MG) e a confluência com o Rio Abaeté (MG), vem sendo submetido a impactos diversos de origem antropogênica que acarretam na alteração da qualidade de suas águas e conseqüentemente da fauna e flora ali instaladas.

Nessa região desenvolvem-se algumas atividades responsáveis, em menor ou maior grau, por esses impactos. As principais atividades presentes na região se instalaram em meados do século XX, por volta da década de 60, e abrangem: geração de energia elétrica, produção metalúrgica de zinco e derivados, cultivo de eucaliptos, agricultura, urbanização (inclusive lançamento de esgotos bruto) e garimpo (exploração de diamante na região de São Gonçalo do Abaeté). Essas atividades conjugadas interferem no ciclo hidrológico do Rio São Francisco, promovem aumento de carga metálica, orgânica, de nutrientes, substâncias tóxicas diversas e sedimentos. Esses impactos são constatados em avaliações de qualidade de água e sedimentos de corrente do Rio São Francisco e afluentes.

Além do impacto ambiental, a influência sobre peixes e estoque pesqueiro causa um impacto social, tendo em vista que nessa região muitas famílias dependem da pesca como fonte de renda. Importante citar que a pesca por si só também contribui para diminuição do estoque pesqueiro, quando realizada excessivamente e desrespeitando-se os períodos de piracema e desova. Um estudo feito em Pirapora (MG), em 1986, monitorou a pesca local por seis meses. Cada pescador conseguia então a média de 12 kg por dia, com 86% de participação do surubim. Em 1999, a pesagem foi repetida. O volume médio caiu para 3 kg por dia, sendo inexpressiva a presença do surubim. (SUASSUNA, 2001)

A Figura 5.1 apresenta uma representação esquemática que ilustra as fontes de contaminação que causam impacto às águas do Rio São Francisco, no trecho entre a Represa e o Rio Abaeté.

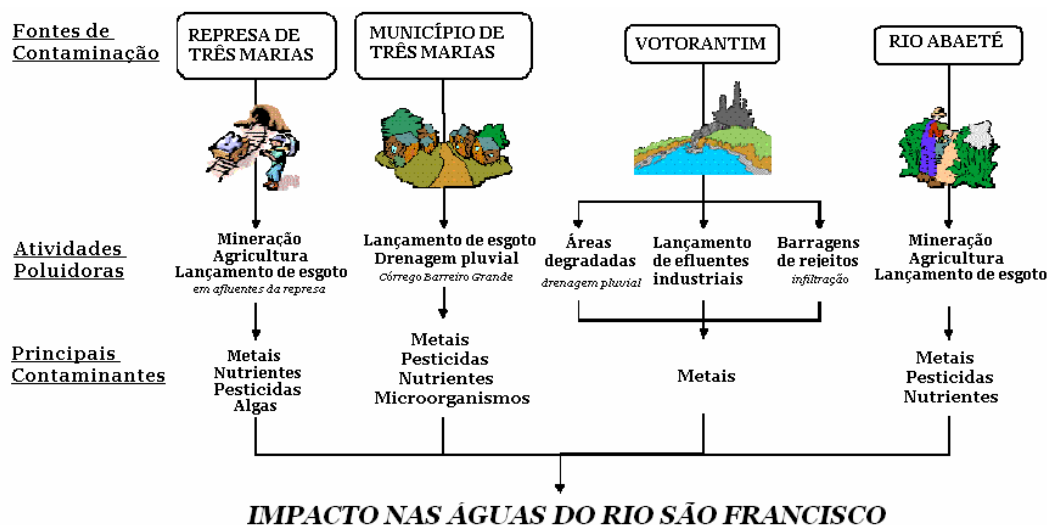


Figura 5.1: Representação esquemática de fontes de impacto no Rio São Francisco (Adaptado de GOLDER^c, 2006)

5.1.1 Represa de Três Marias

No início da década de 60 instalou-se na cidade de Três Marias a represa para geração de energia elétrica, hoje operada pela Companhia Energética de Minas Gerais - CEMIG. A instalação da represa provocou variados impactos no rio e no ecossistema de entorno. Os impactos primários foram: a inundação de uma área vasta, com conseqüente supressão da vegetação e perda de biodiversidade a montante da barragem; e alteração no sistema hidrológico do rio, tanto a montante quanto a jusante da barragem, que é causa de outros impactos.

Como todo reservatório, desde a sua instalação a represa concentra em seu lago todos os resíduos e poluentes provenientes dos córregos afluentes assim como do próprio Rio São Francisco. Como a maioria das cidades a montante da represa lança esgoto bruto diretamente nos córregos, há grande aporte de matéria orgânica e nutriente para o lago,

com conseqüente impacto sobre a qualidade dos sedimentos e das águas, principalmente de fundo. Os sedimentos funcionam como sumidouro, mas, quando a capacidade de acumulação dos sedimentos é exaurida, pode haver liberação de poluentes para as águas (TUNDISI *et al.*, 2000, STUMM, 1996, LANGMUIR *et al.*, 1997). Esse processo também pode ocorrer quando houver oscilações significativas das condições físico-químicas da água.

O Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental – IIEGA, contratado pela Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias, analisou a qualidade da água em alguns pontos da represa e fez uma avaliação das condições limnológicas.

A descrição dos pontos monitorados na Represa de Três Marias encontra-se na Tabela abaixo. A coleta de dados e informações ocorreu em agosto de 2005.

Tabela 5.1: Descrição dos pontos de amostragem na Represa de Três Marias para avaliação de qualidade de água

<i>Ponto de coleta</i>	<i>Localização</i>	<i>Caracterização</i>
Ponto 1 - Represa de Três Marias / Corpo Central	Lat: S18°14'27,8" Long: W45°16'11,8"	Represa de Três Marias a montante da barragem
Ponto 2 - Represa de Três Marias	Lat: S18° 13' 03,2" Long: W45°15'44,0"	Represa de Três Marias a montante da barragem, próximo a saída de água

Na Figura 5.2 estão ilustrados os resultados de qualidade de água para os pontos 1 e 2.

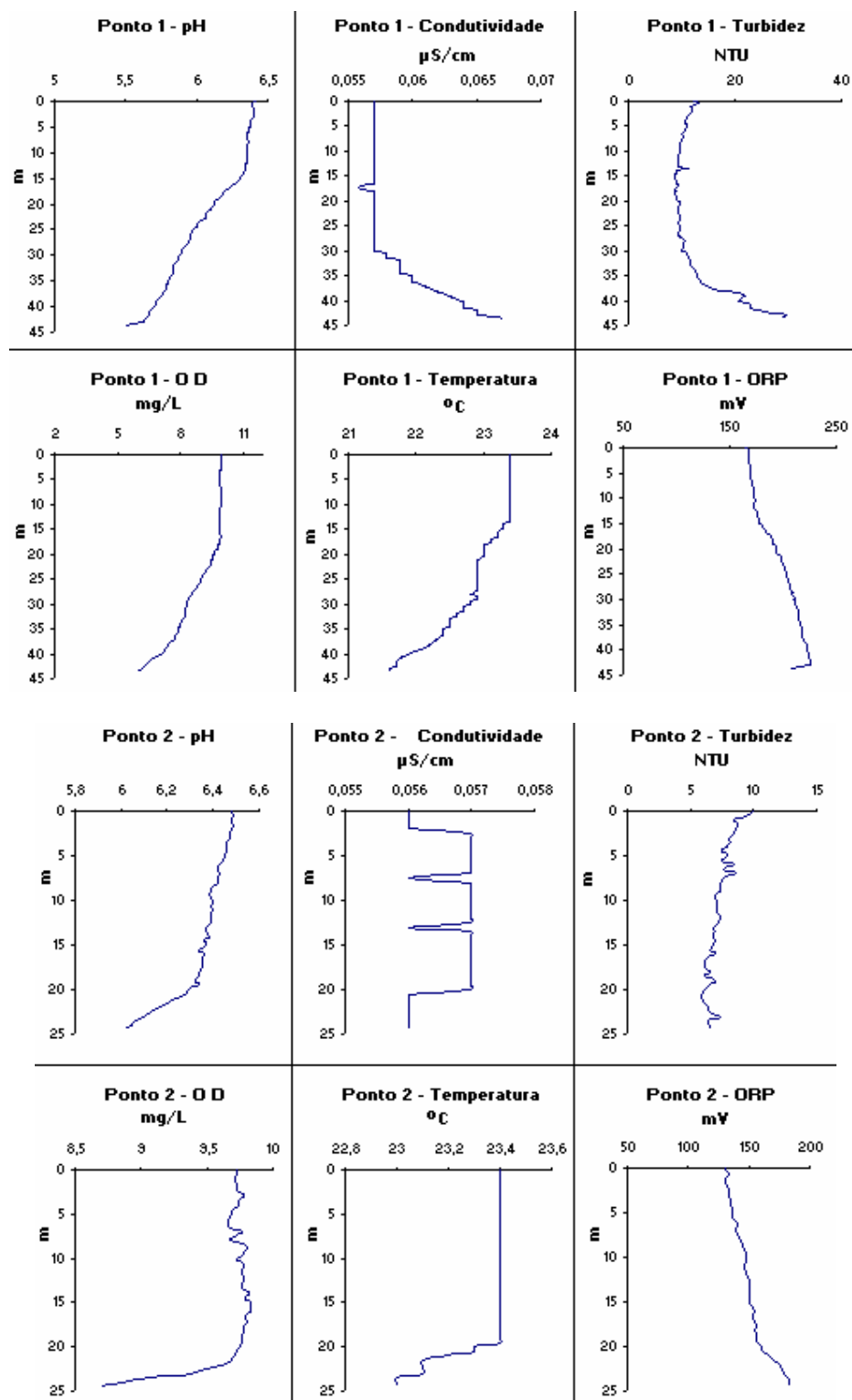


Figura 5.2: Perfis verticais de pH, condutividade, turbidez, oxigênio dissolvido, temperatura e potencial redox (ORP) nos Pontos 1 e 2.

A partir da observação dos dados da Figura 5.2 verifica-se que as águas do fundo do lago apresentam qualidade inferior às águas de superfície: temperatura mais baixa, pH mais baixo, menor quantidade de oxigênio dissolvido, condutividade e turbidez mais altos. Embora inferior, não se pode afirmar com esses dados que a qualidade da água da represa em profundidade seja ruim, apenas se atesta que há tendência de deterioração. Ressalvam-se turbidez, condutividade e potencial redox no ponto 2, que apresentaram tendências semelhantes na superfície e no fundo.

A qualidade das águas de fundo, especialmente aquela encontrada próximo à barragem - Ponto 2, reflete diretamente na qualidade do Rio São Francisco a jusante da barragem. Afinal, a água que alimenta as turbinas provém do fundo do lago. São essas águas que mantêm a vazão do rio.

5.1.2 Rio São Francisco: da Represa de Três Marias ao Rio Abaeté

O Rio São Francisco, entre a Represa de Três Marias e o Rio Abaeté, é sujeito a múltiplos impactos: mudança do regime hidrológico, lançamento de esgotos domésticos, lançamento de efluentes industriais, assoreamento por uso inadequado do solo, contaminação por pesticidas, herbicidas e outras substâncias tóxicas.

Esses impactos podem estar agravando o declínio do estoque pesqueiro da região. De um lado, a operação da usina hidrelétrica, ao promover controle e regularização da vazão do rio, evita as cheias e inviabiliza a manutenção das lagoas marginais, que são importantes para muitas espécies de peixes que desovam ou que nelas se desenvolvem (Ligon *et al.*, 1995 *apud* GODINHO, 2003). Além disso, também por interferência da usina hidrelétrica, cuja tomada de água para geração de energia ocorre a uma profundidade de cerca de 20 metros, alimentando o rio com águas mais frias, a reprodução de peixes é prejudicada, pois a desova está associada à elevação da temperatura da água (PARKINSON, 1999 *apud* GODINHO, 2003). Dessa forma, os peixes de piracema preferem desovar na cabeceira do Rio Abaeté, que apresenta

temperaturas mais elevadas na maior parte do ano do que o Rio São Francisco (GODINHO, 2003).

O Rio Abaeté, de outro lado, apresenta elevada turbidez e elevadas concentrações de pesticidas e herbicidas em sua região de confluência com o Rio São Francisco (IIEGA, 2005). A elevada turbidez provavelmente é resultado dos garimpos de diamantes existentes na região de São Gonçalo do Abaeté que provocam suspensão de material por meio de dragas. O Rio Abaeté também é impactado por atividades de agricultura, portanto, pode ser considerado um dos concentradores de materiais tóxicos no Rio São Francisco, especialmente pesticidas e organoclorados (IIEGA, 2005).

O Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental – IIEGA, contratado pela Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias, analisou a qualidade da água e sedimentos entre a Represa de Três Marias e o Rio Abaeté. Os resultados referente às coletas de junho de 2006, reproduzido na Figura 5.3 e Figura 5.4, a seguir, confirmam a presença de pesticidas e outros orgânicos em amostras de sedimentos e água coletados ao longo do Rio São Francisco, incluindo locais a jusante dos córregos Barreiro Grande, Consciência e Espírito Santo e a montante do Rio Abaeté. A contribuição de pesticidas para o Rio São Francisco, portanto, não vem apenas do Rio Abaeté.

Parâmetros	Critério para Preservação das Comunidades Aquáticas (µg/L) ^a	Pontos de Amostragem de Água / Data de coleta / Concentração (µg/L)										
		Montante da VM- TM			Jusante da VM- TM							Jusante da Confluência com o Abaeté
		Ponto 09 TM	Ponto 07 TM	Ponto 08 BC	Ponto 10 TM	Ponto 06 C	Ponto 05 SF	Ponto 04 SF	Ponto 03 SF	Ponto 01	Ponto 02 SF	
		20/06/2006	20/06/2006	20/06/2006	20/06/2006	20/06/2006	19/06/2006	19/06/2006	19/06/2006	19/06/2006	19/06/2006	
Aldrin e Dieldrin	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	6	2	4	51	
Benzeno	5	<0,001	<0,001	0,027	0,023	0,024	0,028	0,023	0,026	0,087	0,061	
Benzo(a)antraceno	0,05	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	1,39	<0,002	<0,002	95,65	7,56	125	
Benzo(a)pireno	0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	5,82	9,35	4,05	25,97	
Benzo(b)fluoranteno	0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	4,71	<0,001	716,2	
Benzo(k)fluoranteno	0,05	<0,001	3,2	<0,001	<0,001	0,042	<0,001	<0,001	9,03	<0,001	391,5	
Criseno	0,05	<0,005	0,85	<0,005	<0,005	0,85	0,85	<0,001	0,94	0,85	60,23	
Dibenzeno(a,h)antraceno	0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	11	5,9	41	<0,001	0,28	256	
Endossulfan (isômeros)	0,056	<0,001	<0,001	<0,001	8	<0,001	<0,001	<0,001	7	7	<0,001	
Endrin	0,004	3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	1	38	3	2	
Heptacloro Total	0,01	<0,002	0,46	1	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	7	11	51,15	
Hexaclorobenzeno	0,0065	<0,001	4	2	5	<0,001	<0,001	22	10	3	15	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	3	<0,001	129	55	15,6	52	

Coletas realizadas em 19 e 20 de junho 2006 (IIEGA)

Ponto 1 – Confluência com o rio Abaeté

Ponto 2 – 6 km abaixo da confluência com o rio Abaeté

Ponto 3 – 2 km a montante da confluência com o Abaeté

Ponto 4 – 5 Km a montante da confluência com o Abaeté

Ponto 5 – Rio São Francisco na Aldeia dos Dourados

Ponto 6 – Córrego Consciência com o rio São Francisco

Ponto 7 – Rio São Francisco na ponte da BR 040

Ponto 8 – Córrego Baneiro Grande com o São Francisco

Ponto 9 – Rio São Francisco a jusante da Barragem da CEMIG

Ponto 10 – Rio São Francisco na saída do lançamento de Efluentes da VM

Valores superiores ao critério para preservação de comunidades aquáticas

a. CONAMA 357(2005) - Classe 1, classificação de águas doces para o enquadramento dos corpos de água superficiais

Figura 5.3: Concentração em água de pesticidas e outros orgânicos no Rio São Francisco, da Represa de Três Marias e o Rio Abaeté.

Parâmetros	Valor de Toxicidade de Referência - Nível 1 (b)		Amostra / Localização / Data de coleta / Concentração (µg/kg)								
			Montante da VM-TM			Jusante da VM-TM					Jusante da Confluência com o Abaeté
	Valor (µg/kg - Peso Seco)	Referência	Ponto 9 TM	Ponto 7 TM	Ponto 8 TM	Ponto 6 TM	Ponto 5 SF	Ponto 4 SF	Ponto 3 SF	Ponto 1SF	Ponto 2 SF
Aldrin e Dieldrin	2,67	EPA Region 5 (2003)	<0,001	<0,001	2,26	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	2,36	<0,001
Benzeno	142	EPA Region 5 (2003)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,00	0,03	<0,001
Benzo(a)antraceno	31,7	CCME 2002	<0,002	0,28	0,25	<0,002	<0,002	0,35	<0,002	0,30	0,24
Benzo(a)pireno	31,9	CCME 2002	<0,001	0,91	0,15	0,08	0,14	0,12	0,04	0,16	<0,001
Benzo(b)fluoranteno	31,9	CCME 2002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	<0,001
Benzo(k)fluoranteno	27,2	NOAAA	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,02	<0,001
Criseno	57,1	NOAAA	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,20	<0,005
Dibenzeno(a,h)antraceno	6,22	NOAAA	0,55	0,88	0,69	0,94	1,13	0,90	0,63	<0,001	0,84
DDT (isômeros)	1,19	CONAMA 344/04	7,64	<0,001	<0,001	3,77	<0,001	0,70	<0,001	<0,001	<0,001
Endossulfan (isômeros)	1,94	EPA Region 5 (2003)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,68	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Heptacloro Total	0,6	CCME 2002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	1,72	<0,002	<0,002	1,45
Hexaclorobenzeno	20	EPA Region 5 (2003)	0,71	<0,001	1,18	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Indeno(1,2,3-cd)pireno	17,32	NOAAA	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	3,84	<0,001

Coletas realizadas em 19 e 20 de junho 2006 (IEGA)

Ponto 1 – Confluência com o rio Abaeté

Ponto 2 – 6 km abaixo da confluência com o rio Abaeté

Ponto 3 – 2 km a montante da confluência com o Abaeté

Ponto 4 – 5 Km a montante da confluência com o Abaeté

Ponto 5 – Rio São Francisco na Aldeia dos Dourados

Ponto 6 – Córrego Consciência com o rio São Francisco

Ponto 7 – Rio São Francisco na ponte da BR 040

Ponto 8 – Córrego Baneiro Grande com o São Francisco

Ponto 9 – Rio São Francisco a jusante da Barragem da CEMIG

Ponto 10 – Rio São Francisco na saída do lançamento de Efluentes da VM

Valores superiores ao critério para preservação de comunidades aquáticas

b) Nível 1: limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota
(Resolução CONAMA No. 344 de 125 de março de 2005)

Figura 5.4: Concentração em sedimentos de pesticidas e outros orgânicos no Rio São Francisco, da Represa de Três Marias e o Rio Abaeté.

Os resultados indicam a presença de vários orgânicos acima dos padrões CONAMA para preservação das comunidades aquáticas, principalmente a montante da confluência com o Abaeté. Nos sedimentos, as substâncias DDT e Heptacloro total ficaram acima do Nível 1 da Resolução CONAMA N° 344 de 25 de março de 2004. Concentrações abaixo desse nível são classificadas como de baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.

O Rio São Francisco também está sob influência das atividades da Votorantim Metais - VM, que produz zinco na região desde 1969. O principal impacto provocado pela VM está relacionado com algumas ações do passado, como disposição inadequada de resíduos, que ainda contribuem para alteração da qualidade das águas do Rio São Francisco próximo à planta e afluentes (córregos Consciência, Barreiro Grande, Retiro Velho e Lavagem). Observa-se nos sedimentos dos leitos do rio e córregos a presença de diversos metais provenientes do processo de produção de zinco: Zn (zinco), Cd (cádmio), Pb (chumbo), Cu (cobre) e Co (cobalto). Desde 2005, a Empresa vem realizando diversos estudos (IIEGA, 2006, GOLDER^{a,b,c,d}, 2006, GOLDER, 2007) visando a conhecer a verdadeira extensão de seus passivos ambientais e a entender a relação desses passivos com a qualidade do Rio São Francisco e sua biodiversidade. Esses estudos estão citados no item 5.3. deste trabalho.

O efeito acumulado de todas essas atividades contribui para a degradação da qualidade do Rio São Francisco e de sua biodiversidade. Não significa, entretanto, que provoque a morte de peixes.

5.1.3 Produção de zinco e passivos ambientais

O minério de zinco apresenta-se na natureza principalmente sob as formas:

- minério sulfetado: a esfarelita (ZnS) é a principal espécie mineralógica de zinco e apresenta-se muitas vezes associada a sulfetos de chumbo, cobre e ferro. Os minérios sulfetados são ocorrências primárias de zinco sendo responsáveis pela maior parte da produção mundial de concentrado.

- Minério oxidado: constitui-se de calamina ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e willemita (Zn_2SiO_4), associadas a carbonato de zinco. Os minérios oxidados são encontrados em depósitos superficiais sendo resultantes da alteração do minério sulfetado.

Após a lavra, o minério de zinco é beneficiado por meio de britagem e moagem, passando posteriormente pelo processo de flotação para separação do zinco dos outros minerais. O zinco concentrado é encaminhado para usinas metalúrgicas (ou *smelters*) para continuidade do beneficiamento e produção de ligas de zinco ou produtos associados (pó de zinco e óxido de zinco).

A Votorantim Metais Zinco S/A é atualmente composta por duas mineradoras de zinco, em Paracatu (minério sulfetado associado a chumbo) e Vazante (minério oxidado), e três usinas metalúrgicas, sendo duas delas no Brasil, Juiz de Fora e Três Marias. A Unidade de Três Marias iniciou sua produção em 1969, beneficiando os minérios provenientes das minas próprias. A Votorantim Metais Zinco Três Marias é a única no mundo a beneficiar minérios sulfetado e oxidado juntos, tendo desenvolvido sua própria rota tecnológica.

Nessa época, a empresa iniciou a sua disposição de rejeitos ao lado da planta, próximo ao Rio São Francisco, o que hoje constitui um grande passivo ambiental da empresa. Em 1982, foi construído um dique para contenção dos sedimentos que até então eram carreados para o leito do Rio São Francisco, denominado Dique de Segurança, ou Barragem Velha. Essa barragem operou durante 20 anos, até 2002, quando a Barragem da Lavagem, ou Barragem Nova, iniciou sua operação.

Até 1992, a empresa dispôs seus resíduos e matérias-primas em áreas de entorno, sem contenção, tendo, dessa forma, impactado as bacias dos córregos Consciência e Barreiro Grande. Entre 1992 e 2000, a empresa promoveu a retirada e adequada destinação desses resíduos e iniciou a recuperação das bacias impactadas. Para obtenção de sua Licença Ambiental em 2000, teve de fazer outras adequações: implantou sistema de coleta e tratamento de esgoto e águas pluviais; otimizou o tratamento de águas residuárias; realizou pavimentação para evitar poeira fugitiva; e implantou sistema de

drenagem no entorno do Dique de Segurança, para minimizar percolação de metais para o rio.

Após início da operação da Barragem da Lavagem, constatou-se infiltração de água contendo zinco, proveniente do rejeito depositado em seu interior. Embora os estudos apontassem para uma impermeabilização natural do terreno, o maciço não se comportou como tal. Adotou-se medidas de mitigação, visando a minimizar percolação de metais solúveis, que não foi suficiente para solucionar a contaminação.

Em síntese, os passivos ambientais da Votorantim abrangem: aterro industrial às margens do Rio São Francisco e Dique de Segurança, que provocam contaminação do aquífero da área da planta de zinco e emissões atmosféricas; Barragem da Lavagem, que provoca contaminação do aquífero da bacia do Córrego da Lavagem; sedimentos nos córregos Consciência, Barreiro Grande e Rio São Francisco; as antigas áreas de disposição de resíduos (bacias dos córregos Consciência, Barreiro Grande e Retiro Velho) e a própria área industrial.

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram as áreas da Empresa seus respectivos passivos ambientais. A Figura 5.5 mostra uma imagem de satélite da área industrial e entorno imediato, abrange o aterro industrial e Dique de Segurança. A Figura 5.6 apresenta uma foto do aterro e Dique de Segurança.

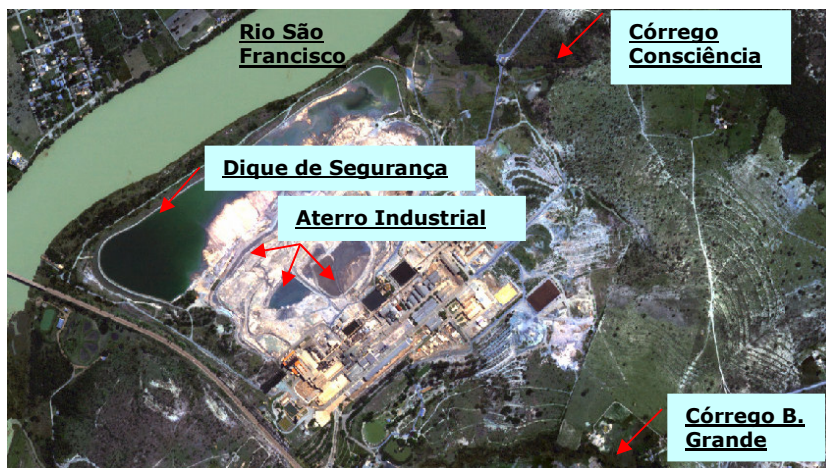


Figura 5.5: Imagem de satélite *Quickbird* da área industrial da Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias.



Figura 5.6: Foto do aterro industrial e Dique de Segurança, da Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias.

A Figura 5.7 mostra uma foto da visão aérea da Barragem da Lavagem, na Fazenda Lavagem, fora da área industrial, onde atualmente são dispostos os rejeitos do processo de fabricação do zinco.



Figura 5.7: Foto da Barragem Lavagem.

Visando a uma avaliação de impacto ambiental de seus passivos ambientais e das áreas contaminadas, e uma possível proposição de soluções de remediação ambiental, a Votorantim Metais vem desenvolvendo estudos geoquímicos, limnológicos e ecotoxicológicos. A empresa desenvolveu também uma avaliação de risco ecológico – ARE – para investigar e estimar se os metais associados às suas atividades ofereciam risco à biota aquática. Entretanto, para realizar essa avaliação, a empresa utilizou dados de concentração de metal total, que estavam disponíveis na época, não levando em conta o aspecto da sua biodisponibilidade.

A concentração de metal total não necessariamente reflete a sua biodisponibilidade na água ou a sua toxicidade a organismos aquáticos, mas depende de sua especiação, que por sua vez depende de características de qualidade de água tais como: pH, Eh, alcalinidade e composição química, especialmente concentração de matéria orgânica dissolvida, sulfetos e cloretos (ZITKO *et al.*, 1973; ZITKO, 1976; PAGENKOPF *et al.*, 1974; PAGENKOPF, 1983; SPRAGUE, 1985; HUNT, 1987; CAMPBELL, 1995; ALLEN *et al.*, 1996; PAQUIN *et al.*, 2002). Uma ARE mais representativa, portanto, deve ser feita a partir de estudos mais detalhados dos metais e do ambiente em que se encontram, o que está sendo parcialmente suprido pelo presente trabalho.

No capítulo 5.3. desta dissertação estão apresentados alguns estudos relevantes para uma interpretação sistêmica dos dados resultantes desse trabalho experimental.

5.2. Zinco em Ambiente Aquático

O zinco é um elemento essencial, que apresenta papéis enzimático, estrutural e regulatório em muitos organismos biológicos. O zinco é cofator indispensável para o correto funcionamento de várias enzimas como desidrogenases, aldolases, peptidases e fosfatases, portanto, é elemento vital para o bom desenvolvimento e manutenção da saúde dos animais (LALL, 1989 *apud* BARROS *et al.*, 2004). É absorvido pelo organismo humano principalmente através da ingestão. A deficiência em humanos pode resultar em crescimento retardado, anorexia, dermatite, depressão e sintomas neuropsiquiátricos. Recomenda-se uma ingestão diária entre 6,7 e 15mg/dia de Zn (adultos entre 19 e 50 anos). A dose recomendada para crianças é menor (até 10mg/dia), e para mulheres em fase de lactação é maior (até 19mg/dia). (WHO, 2001)

A absorção excessiva do metal ao organismo pode levar a um quadro de intoxicação, resultando em sintomas como vômitos, diarreias, cólicas, dano no pâncreas e anemia. A inalação de vapores de Zn causa grande irritabilidade e lesões ao sistema respiratório. (US DHHS, 2005)

Em ambiente aquático, o zinco é um micronutriente essencial, naturalmente encontrado em algas e tecidos de peixes e mariscos. Os peixes, em particular, conseguem absorver diretamente da água apenas parte do zinco de que necessitam para atender sua exigência nutricional (SPRY *et al.*, 1988 *apud* BARROS *et al.*, 2004). Os peixes, portanto, assim como os animais terrestres, também dependem da ingestão de zinco na dieta para manutenção adequada de seu nível orgânico (NRC, 1993 *apud* BARROS *et al.*, 2004).

Entretanto, em concentrações muito elevadas, pode se tornar tóxico, conforme se verá mais adiante (item 5.2.5, p. 27).

O estudo da toxicidade dos metais, inclusive zinco, a organismos aquáticos abrange estudos de química e fisiologia. Há de se compreender a química do zinco: características físico-química do meio, espécies químicas e interação entre as espécies químicas presentes no ambiente. Faz-se também necessária a compreensão da fisiologia

do peixe (ou de outro organismo aquático) e de como ele responde à presença do zinco. O entendimento sistêmico dessas disciplinas, que serão abordadas nesse capítulo, possibilita a compreensão do tema em questão.

A Figura 5.8 mostra uma representação esquemática da interação entre as três disciplinas que norteiam o estudo da toxicidade do zinco: química, fisiologia e a toxicologia. Nesse esquema é possível observar as diversas interações entre o metal e ligantes (orgânicos, inorgânicos e o ligante biótico) e ainda a competição dos metais e cátions, inclusive prótons, para reagirem com o ligante biótico.

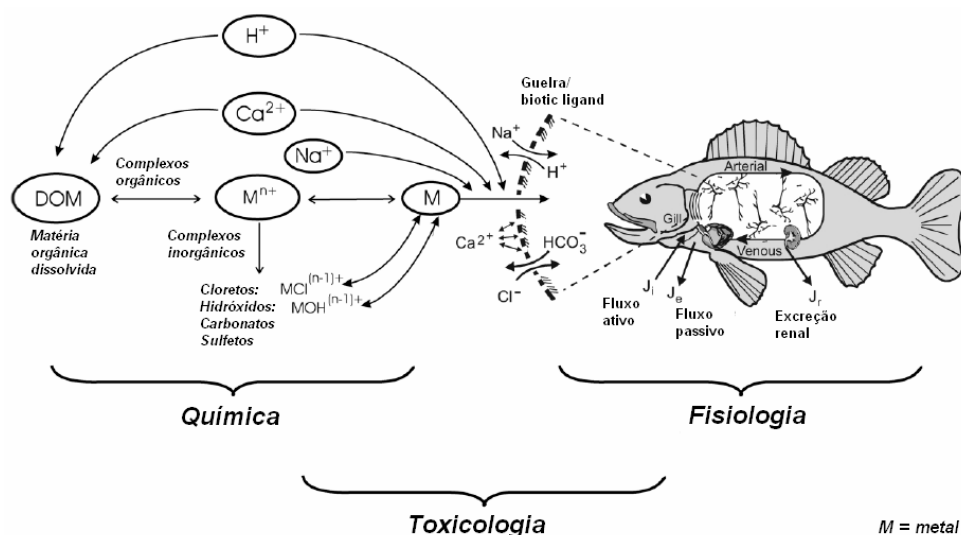


Figura 5.8: Representação esquemática da interação entre química, fisiologia e toxicologia.

(Adaptado de PAQUIN *et al.*, 2002)

5.2.1 Características físico-químicas do zinco

O zinco raramente ocorre naturalmente na forma de íon metálico livre Zn^{+2} . Apresenta densidade igual a 7.13g/cm^3 , sendo, portanto, considerado um metal pesado¹.

Concentrações naturais de zinco em solo, água e ar são determinadas por influências

¹ Não há definição clara do que seja um metal pesado; IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry – nunca definiu esse termo. Comumente se aceita o conceito de que sejam elementos químicos com densidade atômica maior que 5g/cm^3 . Mas se encontram outras definições na literatura.

geológicas e antrópicas. Concentrações naturais de referência variam de: 1 a 50µg/L em água superficial, 10 a 300mg/kg em solos e até 300ng/m³ no ar. Alimentos contêm zinco desde 2ppm (vegetais de folhas) até 29ppm (carne e peixe). (US DHHS, 2005)

O zinco reage fortemente com: oxigênio, enxofre, cloro, carbono e sílica. Devido ao seu caráter anfótero², o zinco forma diversos sais que são solúveis, não-condutores e não-magnéticos. É capaz de reduzir a maioria dos metais, exceto alumínio e magnésio ($E^{\circ}(\text{aq}) \text{Zn}/\text{Zn}^{+2} = 0,763\text{eV}$). O zinco forma complexos com ligantes polares (amônia, amina, cianeto e íons halogênio). Precipita-se como hidróxido em meio alcalino, mas, em meio excessivamente alcalino, re-dissolve para formar zincato, ZnO_2^{-2} , que é um hidroxocomplexo: $\text{M}^+[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $\text{M}_2^+[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$, $\text{M}_2^+[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-2}$. Os compostos de zinco apresentam propriedades diversas. Cloreto, clorato, sulfato e nitrato de zinco são sais solúveis em água. Óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos, sulfetos e complexos orgânicos são pouco solúveis ou insolúveis. Zinco halogenado é higroscópico³. Cloreto de zinco, por exemplo, forma hidrato que, em altas concentrações, reage como ácido forte: $\text{H}[\text{ZnCl}_2\text{OH}]$ e $\text{H}_2[\text{ZnCl}_2(\text{OH})_2]$. (WHO, 2001).

5.2.2 Especificação do zinco

Especiação de um elemento é definida pela IUPAC (TEMPOLENTON *et al.*, 2000) como a sua distribuição entre espécies químicas definidas em um sistema. A especificação de um metal é controlada por reações físico-químicas e bioquímicas, que alteram sua distribuição no sistema aquático: adsorção-dessorção, reações ácido-base, dissolução-precipitação, reações de oxi-redução, complexação e síntese microbiana. A especificação interfere na mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade de um metal. Efeitos adversos do metal à biota estão geralmente relacionados à atividade do íon livre (ZITKO *et al.*, 1973; ZITKO, 1976; PAGENKOPF *et al.*, 1974; SPRAGUE, 1985; HUNT, 1987; CAMPBELL, 1995; DI TORO *et al.*, 2000).

² Espécie química que pode se comportar como ácido e como base, dependendo das características do meio.

³ Possui alta capacidade de absorção de água.

O zinco pode ocorrer de diversas formas em um sistema aquático (ZAGATO *et al*, 2006).

- Material particulado (diâmetro > 450nm)
- Íon metálico hidratado simples (ex.: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ – diâmetro 0,8nm)
- Composto inorgânico solúvel (ex.: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^+$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ – diâmetro 1nm)
- Complexo orgânico solúvel (ex.: Zn-citrato, Zn-glicinato – diâmetro 1-2nm)
- Composto inorgânico estável (ex.: ZnS, ZnCO_3 , Zn_2SiO_4 – diâmetro 1-2nm)
- Complexo orgânico estável (ex.: Zn-humato, Zn-cisteinato – diâmetro 2-4nm)
- Adsorvido em colóides inorgânicos (ex.: $\text{Zn}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Zn}^{2+}\text{SiO}_2$ – diâmetro 100-500nm)
- Adsorvido em colóides orgânicos (ex.: Zn^{2+} -ácido húmico, Zn^{2+} - detrito orgânico – diâmetro 100-500nm).

A Figura 5.9 ilustra as várias formas em que o zinco pode ocorrer em meio aquático.

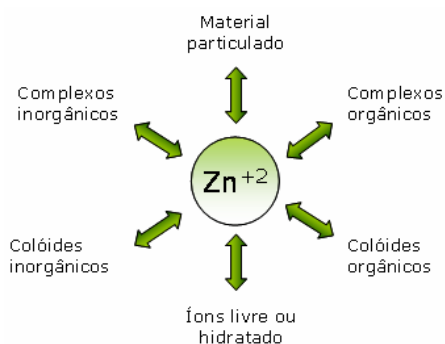


Figura 5.9: Esquema de possível especiação do zinco em sistema aquático.

As condições físico-químicas do meio, como pH, Eh e concentração de outras espécies, influenciam a especiação do zinco. Com o aumento do pH, ocorre diminuição da concentração de zinco iônico e aumento das demais espécies na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos e silicatos. Em ambientes anaeróbios (redutores), quando existem sulfetos, ocorre precipitação do zinco como ZnS, de mobilidade limitada em meio aquoso. Na ausência de sulfetos ocorre precipitação de zinco na forma de hidróxidos e óxidos. (US DHHS, 2005)

Tanto na forma iônica ou complexada, o zinco pode ser adsorvido em material suspenso: hidróxido de ferro, óxido de manganês, argilo-minerais e matéria orgânica. A eficiência de sorção depende da concentração de zinco e das características da água: pH, potencial redox (Eh), salinidade, natureza e concentração de ligantes e capacidade de troca catiônica.

A atividade biológica também afeta a mobilidade do zinco. Embora a biota não represente grande reserva de zinco, comparado a sedimentos, a decomposição da biota em água produz ligantes, como ácidos húmicos, que afetam a mobilidade do zinco no ambiente aquático através de precipitação e sorção. (US DHHS , 2005).

Análise de especiação é definida pela IUPAC (TEMPOLENTON *et al.*, 2000) como a identificação e medição da quantidade de espécies químicas em uma amostra através de atividades analíticas. A concentração das espécies químicas de um elemento pode ser difícil de determinar. É possível simular especiação química através de modelos baseado em parâmetros como: constante de formação e produtos de solubilidade.

A especiação do zinco em função das condições de Eh e pH está ilustrada nos diagramas a seguir (Figura 5.10 e Figura 5.11). Os diagramas de Eh-pH foram gerados pelo software HSC Chemistry (versão 4). Vale ressaltar que esses gráficos, elaborados exclusivamente para ilustrar a tendência de especiação do zinco, assemelham-se a outros gráficos encontrados na literatura. A Figura 5.10 representa um ambiente aquático hipotético contendo os elementos: Zn, C, Si e S. A Figura 5.11 representa um ambiente nas mesmas condições, porém sem sulfeto.

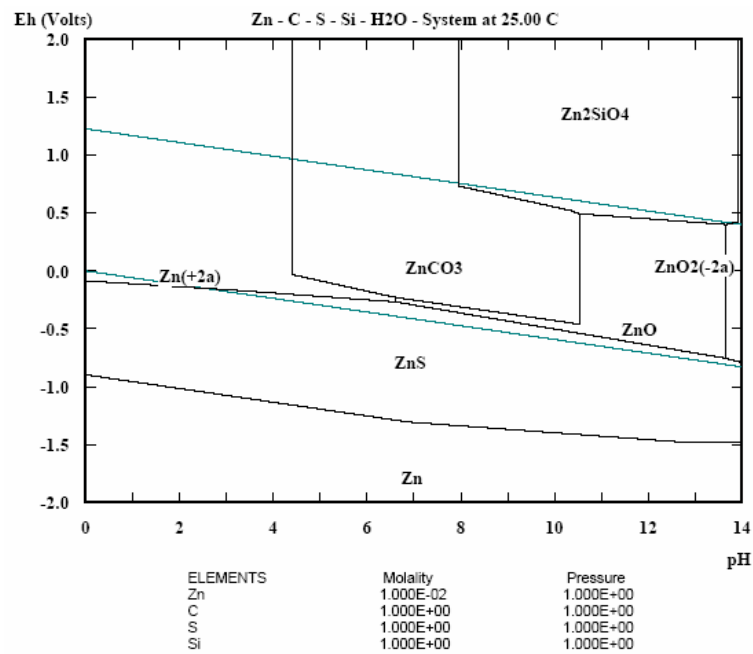


Figura 5.10: Diagrama Eh-pH para o zinco (concentração igual a 0,10mg/L) na presença dos elementos: C, S e Si (concentrações de 10mg/L), em temperatura de 25°C e pressão atmosférica.

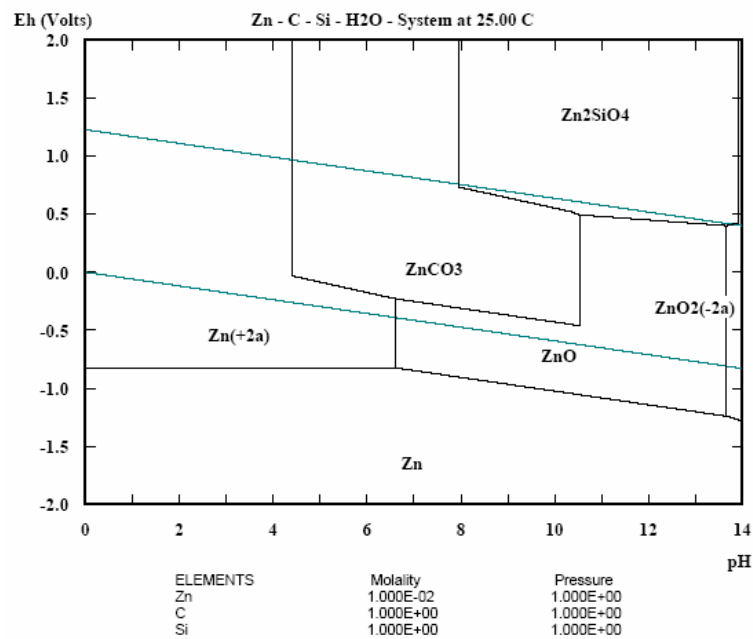


Figura 5.11: Diagrama Eh-pH para o zinco (concentração igual a 0,10mg/L) na presença dos elementos: C e Si (concentrações de 10mg/L), em temperatura de 25°C e pressão atmosférica.

Verifica-se, em pH baixo e condições oxidantes, predominância de íons livres (Zn^{+2}). Na medida em que o pH aumenta, formam-se óxidos, carbonatos e silicatos. Em condições redutoras (potencial redox próximo a zero ou negativo) formam-se sulfetos, independente de pH (Figura 5.10). Na ausência de sulfeto, os íons livres predominam em meio ácido e formam-se óxidos em meio alcalino (Figura 5.11).

5.2.3 Interação do zinco com complexos orgânicos

O carbono orgânico dissolvido que interage com os metais é principalmente constituído por duas espécies de compostos: uma gama de ácidos orgânicos com baixo peso molecular (fenóis, ácidos alifáticos, aminoácidos, ácidos cítricos, oxálico e málico) e uma série de ácidos fúlvicos e húmicos. A interação entre um metal e o material orgânico ocorre através de reações químicas, que ocorrem por atração eletrostática ou ligação covalente. A atração entre o metal e o material orgânico ocorre em menor ou maior grau de acordo com a afinidade química entre ambos.

PEARSON (1963) sugere uma forma complementar à hidrólise de se avaliar as interações entre íons metálicos e ligantes inorgânicos (ânions) e orgânicos: ácidos e bases moles e duros⁴ (do inglês, *hard* e *soft*). Com base nesse princípio, o íon Zn^{+2} se comporta como um ácido mole e se liga preferencialmente a bases moles: grupos funcionais orgânicos ligados a N, S e P. Outras bases moles são: cianeto, monóxido de carbono, iodo e grupo funcional tiol (-SH).

5.2.4 Fisiologia de organismos aquáticos

O entendimento da fisiologia dos organismos aquáticos, especialmente a maneira com que se comportam na presença de metais, é importante para o entendimento da toxicologia do zinco nesses organismos. A transferência de íons entre o ambiente

⁴ Ácidos moles são aqueles que preferem reagir com bases moles. O conceito mole indica baixa eletronegatividade, alta polaridade e raio iônico grande. Em contrapartida, ácidos duros preferem bases duras (alta eletronegatividade, baixa polaridade e raio iônico pequeno).

aquático e o interior dos organismos ocorre através das guelras, em sentido contrário ao gradiente de concentração. Ainda, quando um íon é absorvido, libera-se para o ambiente outro íon com a mesma carga elétrica, visando manutenção da neutralidade. Portanto, a química da água é importante para a regulação iônica dos organismos aquáticos, em especial: pH, concentração de Na^+ , Cl^- , HCO_3^- e Ca^+ . A maioria dos metais afeta os organismos aquáticos por interferirem em suas reservas iônicas, acarretando em conseqüências adversas, inclusive morte. (WOOD, 1997)

A guelra tem diversas funções fisiológicas, dentre elas: regular os íons ácido-base, troca gasosa e excreção de resíduo nitrogenado. Essas funções são mediadas por um complexo conjunto de proteínas carregadas negativamente, presentes na superfície das membranas, que se ligam a metais carregados positivamente. Portanto, exposição aguda a metal pode provocar: interferência da troca gasosa, acarretando em asfixia; interferência na regulação do equilíbrio iônico, promovendo perda excessiva de íons; ou ambos. (MALLATT, 1995)

Peixes expostos cronicamente a zinco geralmente se adaptam fisiologicamente, a partir da redução progressiva do fluxo de entrada de Zn^{+2} e restabelecimento das concentrações de cálcio. As guelras, portanto, são importantes para manter a homeostasia do cálcio sob exposição crônica ao zinco de peixes de água doce (NIYOGI *et al.*, 2006).

Os metais (incluindo cádmio, cobre, prata, zinco) tendem a se ligar às guelras, em locais bastante específicos. Portanto, guelra pode ser considerado como o sítio de ação tóxica primário em organismos de água doce durante uma exposição aguda. O mecanismo de intoxicação por metal pode ser dividido em três categorias (PAQUIN *et al.*, 2002):

- Metais monovalentes (Ag^+ , Cu^+): afetam transporte de Na^+
- Metais divalentes (Cd^{+2} e Zn^{+2}): rompem o metabolismo do Ca^{+2}
- Metais que atravessam as guelras e agem centralmente (Pb^{+2} e Hg^{+2}).

5.2.5 Toxicidade do zinco

O zinco está biodisponível no sistema aquático como cátion bivalente livre, que tem rota de absorção similar ao Ca^{+2} , ou seja, ambos se ligam às guelras dos peixes.

Aumento da concentração de zinco prejudica a absorção do Ca^{+2} pelas guelras e causa hipocalcemia, que pode causar morte. (HOGGSTRAND *et al.*, 1996 *apud* LIAO *et al.*, 2004; GALVES *et al.*, 1998 *apud* LIAO *et al.*, 2004; PAQUIN *et al.*, 2002; NIYOGI *et al.*, 2006; SANTORE *et al.* 2002)

O excesso de zinco também pode provocar inibição de apoptose⁵, viabilizando maior sobrevivência de células geneticamente modificadas e, portanto, maior risco de câncer na comunidade aquática exposta ao metal (CHUKHLOVIN *et al.*, 2001).

Há, ainda, alguns estudos sobre a influência da concentração de metais pesados na água, incluindo o zinco, na respiração e na excreção de amônia por organismos aquáticos. (GIARRATANO, *et al.*, 2007, CHEUNG, *et al.*, 1995).

Há alguns fatores hidrogeoquímicos que modificam a toxicidade de metais pesados (Cu, Ag, Zn, Pb e Cd) na água: pH, Eh (potencial redox), alcalinidade (íons CO_3^{-2} e OH^-), dureza da água (íons Mg^{+2} e Ca^{+2}) e a presença de outros ânions complexantes (Cl^- e SO_4^{-2}) e de outros cátions majoritários (Na^+ e K^+), além da presença de matéria orgânica dissolvida (DOM). Cátions majoritários protegem os organismos contra a toxicidade de metais por se ligarem ao sítio de ação tóxica do organismo (ex. guelras), competindo com o íons metálicos. Ânions e matéria orgânica dissolvida geralmente favorecem a complexação dos metais, diminuindo a quantidade de íons metálicos livres, ou seja, alterando a especiação e a biodisponibilidade do metal. (PAQUIN *et al.*, 2000, PAQUIN *et al.*, 2002, DI TORO *et al.*, 2000) Outros fatores importantes na especiação do metal são pH e Eh, explicado no item 5.2.2.

Importante mencionar que alguns agentes complexantes podem produzir complexos metálicos que também são biodisponíveis, podendo, inclusive, agravar a toxicidade do

⁵ Processo fisiológico de morte celular, necessária e totalmente regulada para a manutenção da saúde do organismo.

metal. Por exemplo, agentes complexantes lipofílicos podem facilitar a assimilação dos metais por permitirem difusão direta através da membrana lipídica do organismo. Esses complexos são extremamente tóxicos (BORGSMANN, 2000).

O efeito da química da água na toxicidade do metal depende do metal e do organismo envolvido. No caso do Zn, HEIJERICK *et al.* (2002) mostraram que prótons (H^+) amenizam a toxicidade do zinco sobre algas, mas exerce o efeito oposto em *Daphnia*. As diferentes constantes de ligação condicional para o mesmo metal em diferentes organismos sugerem que o mecanismo de ligação é similar em todos os organismos. Entretanto, o fato de H^+ não mitigar toxicidade em alguns organismos pode sugerir que o mecanismo de toxicidade (e não de ligação) é que varia em cada organismo. Mais interessante, e que merece melhor investigação, é que o aumento da atividade de prótons (e conseqüente diminuição do pH) ameniza a toxicidade do zinco em *Daphnia* quando submetida à exposição crônica ao zinco (HEIJERICK *et al.*, 2005). Apesar de favorecer a solubilidade do zinco, os prótons competem com o zinco para se ligarem ao ligante biótico. O efeito do pH sobre a toxicidade do zinco merece melhor investigação.

MUYSSSEN *et al* (2005) realizaram ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia magna* e *Ceriodaphnia dubia*, demonstrando que esta é mais sensível ao zinco que a primeira (Tabela 5.2). Ainda, demonstrou-se que os clones de laboratório das espécies *D. magna* e *C. dubia* são geralmente mais sensíveis que outras espécies do mesmo gênero, de ambientes naturais.

Tabela 5.2: Toxicidade aguda do zinco em água, de acordo com testes realizados em espécies de crustáceos, por 48 horas

<i>Espécie de crustáceo</i>	<i>Concentração de Zn dissolvido (em mg/L)</i>		
	EC50; 48h	SD	N
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	0,416	0,086	3
<i>Daphnia magna</i>	1,833	0,076	3

SD = desvio padrão; N = número de ensaios

Fonte: Adaptado de MUYSSSEN *et al* (2005)

A partir da Tabela 5.2, observa-se adicionalmente que os valores de EC50 encontram-se acima dos valores previstos pela legislação ambiental vigente no Estado de Minas Gerais, em que o limite para Zn é de 0,18mg/L (COPAM, 1986, CONAMA, 2005).

Influência da matéria orgânica

ZITKO *et al.* (1973) *apud* PAQUIN *et al.* (2002) demonstraram a importância da matéria orgânica na mitigação da toxicidade do metal em peixes e proveu uma das primeiras demonstrações de que íon metálico livre era melhor indicador de potencial de toxicidade que a concentração de metal dissolvido.

TSIRIDIS *et al.* (2006) estudaram a influência de ácidos húmicos (matéria orgânica dissolvida) sobre a toxicidade de metais (Zn, Cu e Pb) e a interação entre eles. A toxicidade foi medida a partir de bactéria *Vibrio Fischeri*, em teste denominado Microtox. Os testes permitiram algumas observações importantes.

- 1) Os valores de toxicidade encontrados foram significativamente maiores que os valores teoricamente estimados para soluções contendo dois metais (Zn/Pb e Zn/Cu), demonstrando o efeito sinérgico entre esses metais;
- 2) Individualmente, o zinco é menos tóxico que o chumbo ou o cobre.
- 3) A presença de ácido húmico exerce significativa redução no efeito tóxico das soluções binárias (Zn/Pb e Zn/Cu) após 3 horas de contato.
- 4) Individualmente, o efeito tóxico do Zn não sofre alteração na presença de ácido húmico. Percebe-se diminuição da toxicidade do Cu e aumento da toxicidade do Pb em presença de ácido húmico. O Cu tem maior eficiência de ligação que o Zn. O Pb forma complexos que são transportados pela membrana biológica, tornando-se mais tóxico que o íon livre.

Os testes realizados por TSIRIDIS *et al.* (2006) ratificam a teoria de que a qualidade físico química da água influencia na toxicidade de metais. Matéria orgânica, ao complexar com metais, altera sua biodisponibilidade; seja por diminuição de íons livres e conseqüente diminuição da biodisponibilidade (o caso do Cu) ou por formação de complexos mais biodisponíveis (o caso do Pb).

A Figura 5.12 ilustra a significativa interferência de matéria orgânica na especiação do metal cobre, resultado de um trabalho publicado em DI TORO *et al.* (2000).

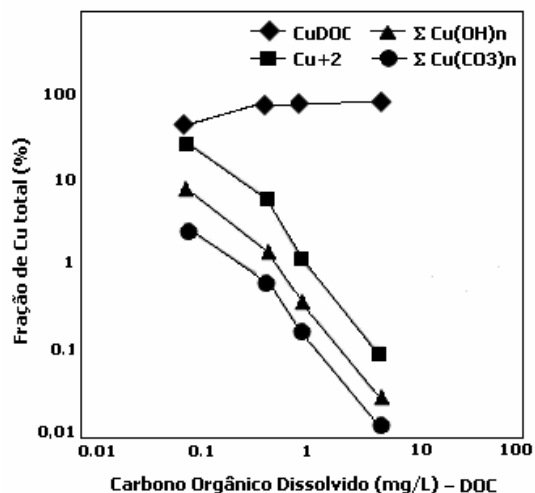


Figura 5.12: Especiação do Cobre em presença de carbono orgânico dissolvido (Adaptado de: DI TORO *et al.*, 2000)

Influência dos cátions majoritários

HEIJERICK *et al.* (2002) estudaram o efeito individual do cálcio, magnésio, potássio, sódio e pH na toxicidade do zinco para alga verde *P. subcapitata* e derivou as constantes de estabilidade para a ligação com zinco e competição com cátions e prótons. Observou-se que os íons Ca^{+2} , Mg^{+2} e Na^{+} diminuem a toxicidade do zinco, enquanto o K^{+} não provocou alteração significativa. Os testes de ecotoxicidade indicaram possível competição entre H^{+} e Zn^{+2} no ligante biótico estudado. A conclusão de que prótons também competem com o metal veio da observação de que acidez afeta não apenas o equilíbrio de complexação metálica em solução, mas também a interação em superfícies biológicas. Ressalta-se aqui que os prótons exercem efeitos diferentes em organismos diferentes e em mecanismos de exposição distintos (crônico ou agudo), conforme explicado anteriormente.

A presença de Ca^{+2} no ambiente mitiga a toxicidade do Zn não apenas por competir por ligação no ligante biótico, mas também por compensar a perda de Ca^{+2} pelo organismo.

O cálcio produz um efeito protetor contra a toxicidade do zinco, podendo ser mais protetor que o magnésio. Um aumento na concentração de cálcio tem um benefício adicional de facilitar a assimilação do cálcio quando um processo saturável está operando abaixo da taxa máxima. (SANTORE, *et al.*, 2002; HEIJERICK *et al.*, 2005) O efeito da dureza da água (íons Ca^{+2} , Mg^{+2}) sobre a toxicidade de um metal pode ser observado na Figura 5.13, que confirma um aumento no valor de LC50 à medida em que a dureza da água aumenta (medida como a concentração de CaCO_3).

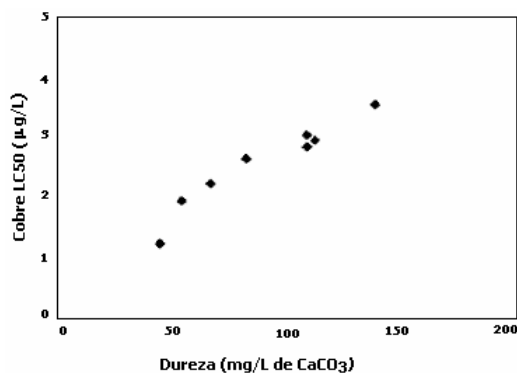


Figura 5.13: Efeito da dureza da água na toxicidade do cobre.

(Adaptado de: DI TORO *et al.*, 2000).

Toxicidade crônica

Em estudos conduzidos por HEIJERICK *et al.* (2005) e MUYSSSEN *et al.* (2006), observou-se que efeitos produzidos por cátions majoritários sobre a toxicidade crônica do zinco são similares àqueles observados sobre toxicidade aguda, mudando apenas a magnitude do efeito. Cálcio e magnésio amenizam a toxicidade do zinco mais que o sódio. Pelo contrário, o sódio causa estresse adicional, tornando o organismo mais sensível ao zinco.

Uma diferença maior se observou no efeito do pH sobre a toxicidade do zinco (HEIJERICK *et al.*, 2005). Na exposição aguda, o pH afeta principalmente a especiação. Não se observa uma atenuação da toxicidade do zinco em função da competição dos prótons com o metal. Na exposição crônica, há clara competição com prótons e menor influência da especiação sobre a toxicidade do zinco. Portanto, em valores de pH menores, o zinco é menos tóxico. Estudo em algas (HEIJERICK *et al.*, 2002) demonstrou o mesmo comportamento sob diferentes condições de pH.

5.3. Estudos de Avaliação de Impacto Ambiental

A Votorantim Metais vem desenvolvendo estudos geoquímicos, limnológicos e ecotoxicológicos visando à avaliação de impacto ambiental de seus passivos ambientais e das áreas contaminadas para propor soluções de remediação ambiental. O impacto ambiental dos metais sobre o meio ambiente pode ser inferido pelo método de avaliação de risco ambiental (à saúde humana e ecológico) com base na qual as ações de remediação, se necessário, serão propostas.

A Figura 5.14 ilustra os estudos em desenvolvimento pela Votorantim que visam a subsidiar o diagnóstico dos passivos ambientais em sua área de influência.

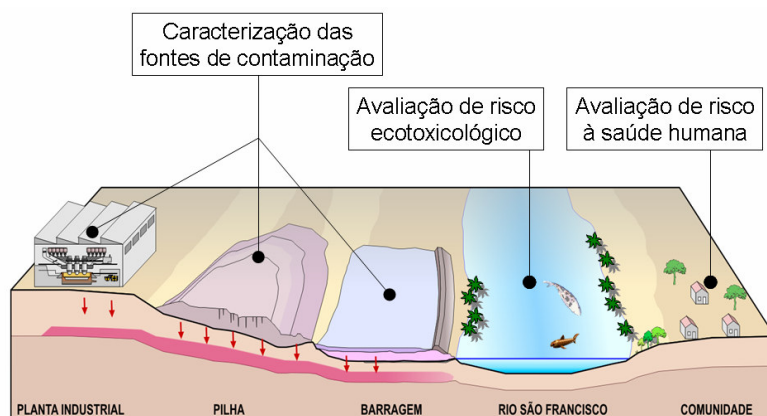


Figura 5.14: Ilustração dos estudos em desenvolvimento pela Votorantim: Diagnóstico e avaliação de risco ambiental.
(elaborado por *Golder Associates Brasil*)

Para subsidiar esses estudos, realizou-se os monitoramentos de qualidade de água superficial, aquíferos, poços e cisternas em áreas de influência da Empresa. Realizou-se também campanhas de análises química de sedimentos e águas intersticiais, quando se confirmou a contaminação por metal (Zn, Cd, Pb etc) nos córregos Consciência e Barreiro Grande e Rio São Francisco, próximo ao Dique de Segurança e na confluência com o Córrego Consciência (GOLDER^b, 2006, IIEGA, 2005). Na sub-bacia do Córrego

da Lavagem, confirmou-se contaminação do aquífero pelos mesmos metais (GOLDER^a, 2006).

A partir das análises realizadas, avaliou-se os riscos do impacto das diversas fontes de contaminação ao meio ambiente em questão. Com relação à saúde humana, os riscos foram considerados aceitáveis (Quociente de Perigo – HQ < 1,0) (USEPA, 1989). Com relação à fauna e flora, verificou-se risco para alguns organismos da base da cadeia trófica (HQ>10,0) (USEPA, 1998). Porém, os dados que subsidiaram a avaliação não levaram em conta a biodisponibilidade dos metais, ou seja, o parâmetro considerado foi o de metal total. (GOLDER^c, 2006, GOLDER^d, 2006)

Criou-se a demanda, portanto, por estudo sobre a biodisponibilidade dos metais encontrados em água e a potencial biodisponibilidade em sedimentos, para que se possa inferir com maior propriedade sobre os riscos que esses metais representam para o ambiente. O estudo da biodisponibilidade do metal zinco em água é tema dessa dissertação. Durante o desenvolvimento desse trabalho experimental foi realizado também o estudo de biodisponibilidade potencial de metais em sedimentos, que está apresentado a seguir (item 5.3.2, p. 39) e ajudará na interpretação dos dados dessa dissertação.

A biodisponibilidade do metal em sedimento depende da presença de sulfetos secundários (H₂S), concentração de oxigênio, salinidade e pH. A solubilização do metal zinco do sedimento ocorre em condições oxidantes, de baixo pH e salinidade. A presença de sulfetos formados a partir da redução de sulfatos (SO₄²⁻) favorece a precipitação de diversos metais (Zn, Cd, Pb, Ni e Cu). Nesse sentido, para se avaliar o potencial de biodisponibilidade dos metais em sedimentos, utiliza-se, dentre outros, os métodos de: 1) extração seqüencial das fases sólidas (mineraias e amorfas) dos sedimentos de corrente (TESSIER, et al., 1979 *apud* GOLDER^b, 2006) e 2) determinação da razão entre sulfetos voláteis por ácido e metais extraídos simultaneamente (*Acid Volatile Sulfides/ Simultaneously Extracted Metals* - AVS/SEM) (ALLEN *et al.*, 1993 *apud* GOLDER^b, 2006, VANTHUYNE *et al.*, 2006).

A seguir serão reproduzidos dois trabalhos realizados na área de interesse, Rio São Francisco na região de Três Marias, que ajudam na interpretação dos dados dessa dissertação:

- IIEGA, 2005: Estudo da qualidade de água do Rio São Francisco, na região de Três Marias, que, além de fornecer informações sobre a contaminação dessas águas por metais, permite uma avaliação preliminar sobre o potencial das águas do Rio São Francisco de favorecerem ou não a biodisponibilidade de metais. A presença de alguns ânions e cátions majoritários e de matéria orgânica dissolvidos na água pode minimizar a toxicidade de metais a organismos aquáticos, seja porque se complexam ao metal ou porque competem com ele por ligação nos sítios biológicos. O metal que está biologicamente disponível é aquele encontrado principalmente na forma iônica livre (DI TORO *et al.*, 2000, PAQUIN *et al.*, 2002).

- GOLDER, 2007: Estudo geoquímico de sedimentos segundo o método AVS/SEM, para determinação do potencial de biodisponibilidade de metais nos sedimentos, que, conjuntamente com o estudo do potencial de biodisponibilidade do zinco em água, subsidiará uma avaliação de risco ecológico – ARE – mais representativa da área estudada.

5.3.1 Qualidade das águas do Rio São Francisco

O Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental - IIEGA foi contratado pela Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias para realizar estudo da qualidade das águas (condições físicas, químicas, biológicas e ecotoxicológicas) do Rio São Francisco e afluentes, no trecho desde a Represa de Três Marias até a confluência com o Rio Abaeté.

As coletas que subsidiaram o estudo ocorreram em agosto de 2005. A descrição dos locais em que se realizou as coletas encontra-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Pontos de amostragem no Rio São Francisco e afluentes para avaliação de qualidade de água (trecho entre Represa de Três Marias e Rio Abaeté)

<i>Ponto de coleta</i>	<i>Localização</i>	<i>Caracterização</i>
Ponto 1 - Represa de Três Marias – Corpo Central	Lat: S18°14'27,8" Long: W45°16'11,8"	Represa de Três Marias a montante da barragem
Ponto 2 – Represa de Três Marias	Lat: S18° 13' 03,2" Long: W45°15'44,0"	Represa de Três Marias a montante da barragem, próximo a saída de água
Ponto 3 – Jusante da Represa Três Marias	Lat: S18° 12'45,3" Long: W45°15'43,4"	Jusante da Represa de Três Marias, saída das turbinas
Ponto 4 – Córrego Barreiro Grande	Lat: S18°12'01,5" Long: W45°14'54,9"	Jusante da cidade de Três Marias e Votorantim, próximo Vila Operária
Ponto 5 – Córrego Barreiro Grande	Lat: S18°11'36,5" Long: W45°14'00,6"	Jusante cidade, Montante Votorantim – HORTA
Ponto 6 – Rio São Francisco	Lat: S18°11'11,5" Long: W45°15'00,9"	Jusante córrego Barreiro Grande, montante do efluente Votorantim
Ponto 7 – Rio São Francisco	Lat: S18°10'52,6" Long: W45°14'24,9"	Jusante do efluente Votorantim
Ponto 8 – Rio São Francisco	Lat: 18°09'57,5" Long: W 45°13'48,1"	Jusante córrego Retiro Velho
Ponto 9 - Córrego Consciência	Lat: S18°10'46,2" Long: W45°14'14,9"	Córrego Consciência próximo confluência com S.Francisco
Ponto 10 – Córrego Consciência	Lat: S18°11'07,3" Long: W45°12'58,4"	Córrego Consciência montante Votorantim
Ponto 11 – Rio São Francisco	Lat: S18°07'29,0" Long: W45°15'02,3"	Jusante córrego Lucinda, montante Ilha do Periquito
Ponto 12 – Córrego Espírito Santo	Lat: S18°07'36,4" Long: W45°10'52,3"	Córrego Espírito Santo, montante confluência São Francisco
Ponto 13 – Rio São Francisco	Lat: S18°04'30,4" Long: W45°11'43,1"	Jusante córrego Espírito Santo
Ponto 14 – Rio Abaeté	Lat: S18°07'01,9" Long: W45°28'04,6"	Rio Abaeté, montante BR040
Ponto 15 – Rio Abaeté	Lat: S18°06'27,8" Long: W45°26'58,4"	Rio Abaeté, jusante BR040
Ponto 16 – Rio Abaeté	Lat: S18°02'11,1" Long: W45°11'25,5"	Confluência com São Francisco
Ponto 17 – Rio São Francisco	Lat: S18°00'14,4" Long: W45°11'30,7"	Jusante confluência com o Rio Abaeté
Ponto 18 – Córrego Lavagem	Lat: S18°09'21,8" Long: W45°11'1834"	Foz com o córrego Espírito Santo

Na campanha de monitoramento de metais em águas superficiais, que foi feita em alguns dos pontos acima descritos, não se constatou alteração das águas do Rio São Francisco para o parâmetro zinco total, conforme se confirma na Tabela 5.4 (pontos 6 e 17). Um de seus afluentes, o Córrego Barreiro Grande (representado na Tabela 5.4 pelo ponto 4), pelo contrário, apresentou alteração. O Córrego Consciência (ponto 9), embora não tenha apresentado alteração nessa campanha, normalmente apresenta concentrações de zinco elevadas. (GOLDER^a, 2006)

Tabela 5.4: Concentração de zinco na água do Rio São Francisco e afluentes (córregos Consciência e Barreiro Grande)

Amostras	Ponto 2	Ponto 4	Ponto 6	Ponto 9	Ponto 17
Concentração de zinco total em água (mg/L)	<0,05	0,24	<0,05	0,06	<0,05

Entretanto, a análise isolada do resultado de concentração de zinco total em água não reflete seu real impacto sobre o corpo receptor (Rio São Francisco e afluentes). Há de se avaliar outros fatores que também interferem na biodisponibilidade e toxicidade do zinco em água:

- pH
- potencial redox (Eh)
- presença de agentes complexantes inorgânicos (S^{-2} , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , Cl^- , OH^-);
- presença de agentes complexantes orgânicos (matéria orgânica dissolvida);
- presença de cátions majoritários (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+);

Alguns desses parâmetros atuam diretamente na concentração dos íons metálicos livres (Zn^{+2}), devido a mecanismos de complexação, adsorção e precipitação. Outros (cátions) concorrem com os íons metálicos livres na ligação com sítios biológicos, diminuindo a toxicidade do zinco. (DI TORO *et al.*, 2000, PAQUIN *et al.*, 2002)

Tendo em vista esses princípios, constatou-se nas campanhas do IIEGA que em alguns locais a água estudada apresentava condições potencialmente desfavoráveis à

biodisponibilidade ou toxicidade do zinco. Esse fato foi observado especialmente nos córregos Consciência e Barreiro Grande. As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 mostram os resultados obtidos. As análises foram feitas superficialmente e em profundidade, quando possível.

A Figura 5.15 representa os resultados de concentração de alguns cátions majoritários (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e Na^+) na água superficial do Rio São Francisco e afluentes. Nota-se concentração elevada desses cátions nos afluentes representados pelos pontos 4, 5, 9 e 18 (córregos: Barreiro Grande, Consciência e Lavagem). O ponto 7 (a jusante do efluente da Votorantim) também apresentou altas concentrações de cálcio e magnésio, comparando-se com os demais pontos analisados.

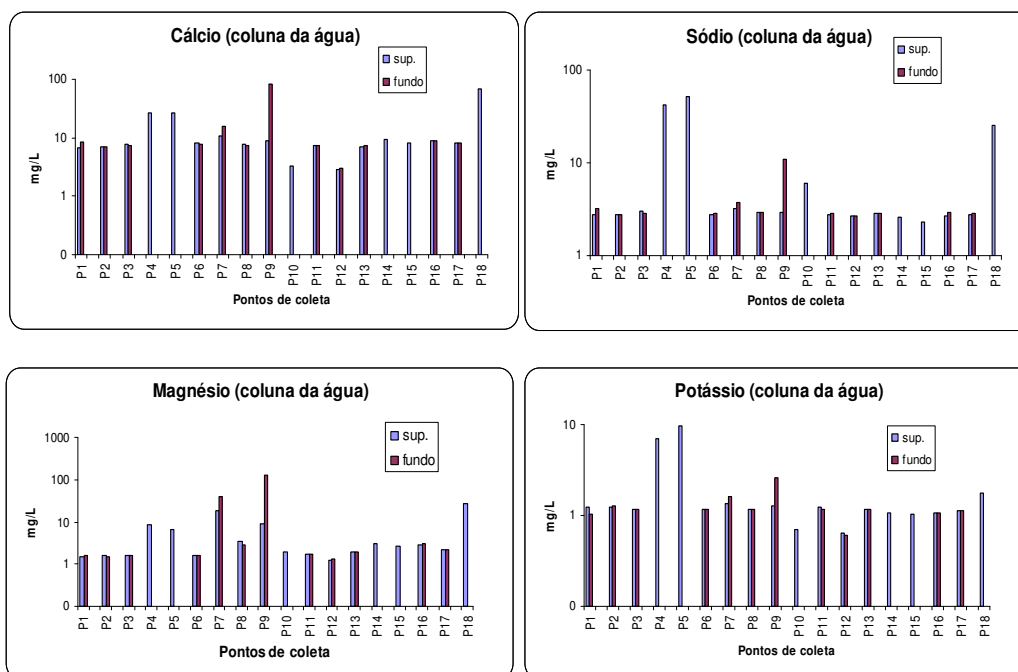


Figura 5.15: Concentração de Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e Na^+ na água superficial do Rio São Francisco e afluentes (córregos: Barreiro Grande, Consciência, Espírito Santo e Lavagem).

A Figura 5.16 representa os resultados de concentração de alguns ânions majoritários (Cl^- e SO_4^{2-}), em que os pontos 4, 5 e 9 (córregos Barreiro Grande e Consciência) apresentaram concentrações mais elevadas. Esses ânions podem contribuir para diminuir concentração de zinco iônico livre, mas merece melhor investigação.

A Figura 5.17 representa os resultados de concentração de matéria orgânica dissolvida e mostra alteração nos pontos 4 e 5 (Córrego Barreiro Grande). Esse córrego recebe o esgoto bruto da cidade de Três Marias. A matéria orgânica dissolvida normalmente complexa com metais diminuindo a sua biodisponibilidade. (TSIRIDIS *et al.*, 2006, CHENG *et al.*, 2005) No caso da região em questão, pode-se estudar melhor a influência da matéria orgânica na concentração de zinco iônico livre, a partir da correlação dos resultados dos ensaios de ecotoxicidade com as concentrações de DOM e com os resultados das análises químicas das águas. Seriam necessários, entretanto, maior quantidade de ensaios ecotoxicológicos.

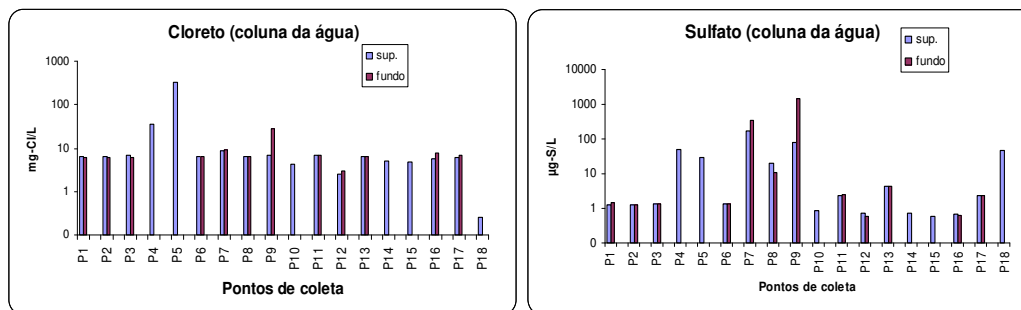


Figura 5.16: Concentração de Cl^- e SO_4^{2-} na água superficial do Rio São Francisco e afluentes.

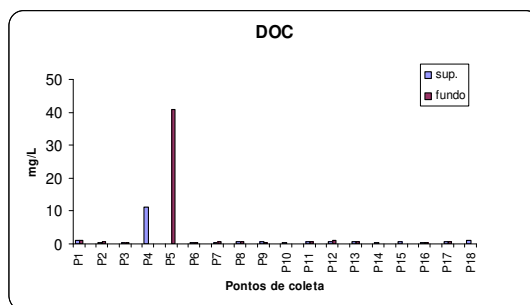


Figura 5.17: Concentração de matéria orgânica dissolvida no Rio São Francisco e afluentes.

O Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental deu continuidade aos estudos limnológicos durante todo o ano hidrológico de 2006 e confirmou as tendências observadas em 2005. Os córregos Barreiro Grande, Consciência e Lavagem e o Rio São Francisco a jusante do lançamento de efluentes apresentaram concentrações de ânions e cátions majoritários mais elevadas que nos demais pontos. Elevada concentração de matéria orgânica dissolvida foi detectada no Córrego Barreiro Grande. (IIEGA, 2007)

Esses estudos sobre as condições limnológicas do Rio São Francisco fornecem uma indicação inicial de que a qualidade de suas águas pode exercer uma influência na biodisponibilidade dos metais presentes, inclusive do zinco. Portanto, são necessários estudos mais detalhados da especiação química dos metais para uma avaliação de risco mais representativa, a que essa dissertação se propôs.

5.3.2 Potencial de biodisponibilidade de metal nos sedimentos

A Golder Associates Brasil S.A. foi contratada pela Votorantim Metais para estudar o potencial da biodisponibilidade de metais nos sedimentos do Rio São Francisco, em área de influência das atividades da empresa, para subsidiar uma avaliação de risco ecológico mais representativa. Esse estudo foi feito ao mesmo tempo em que o trabalho experimental de biodisponibilidade de zinco em água (tema dessa dissertação) foi desenvolvido. Utilizou-se o método AVS /SEM (*Acid Volatile Sulfide / Simultaneous Extracted Metal*) (ALLEN *et al.*, 1993, TESSIER *et al.*, 1979) que, além de possibilitar uma de predição simples e barata da toxicidade de um sedimento, é recomendado pela US EPA e pela *Environmental Directorate of the European Commission*, como uma forma de avaliar a biodisponibilidade de metais presentes em sedimentos.

Os resultados do estudo do potencial de biodisponibilidade de metais pelo método AVS/SEM estão reproduzidos a seguir, bem como o embasamento teórico sobre a formação de sulfetos secundários e o mecanismo de “seqüestramento” de metais da coluna d’água.

O método AVS/ SEM, embora reconhecido para a determinação do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos, apresenta algumas limitações, por exemplo, superestima a biodisponibilidade de um metal, não levando em conta as interações do metal com a matéria orgânica particulada, ou da complexação de metais com outros ligantes que não seja o sulfeto. (ALLEN *et al.*, 1993)

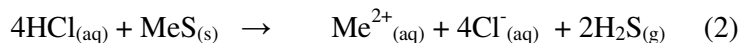
Outra limitação desse método é quanto à heterogeneidade de seus resultados ao longo de um pacote de sedimentos. Geralmente os valores mais elevados têm sido reportados superficialmente. Desta forma, a distribuição espacial dos resultados deve ser levada em consideração para uma avaliação mais extensa do mecanismo de “seqüestramento” de metais da coluna d’água para os sedimentos.

O potencial de biodisponibilidade e a toxicidade para organismos bentônicos de metais traço associados a sedimentos são governados principalmente por fatores específicos do local (LANDNER, 2004 *apud* GOLDER, 2007), como a composição química do sedimento e da água intersticial, o potencial redox do meio e o comportamento fisiológico desses organismos. Em camadas oxidadas do sedimento, as fases oxidadas de ferro e de manganês controlam principalmente a biodisponibilidade desses metais-traço. Quando em camadas anóxicas, os parâmetros reguladores mais importantes são pH e sulfeto. Essas condições anóxicas se desenvolvem em diversas profundidades, quando em presença de matéria orgânica ou de outros compostos, mesmo que a superfície do sedimento seja bem oxidada. Os sulfetos em ambiente anóxico são gerados principalmente por bactérias sulfato-redutoras (SRB) que, quando em presença de matéria orgânica e condições físico-químicas para tal (ambiente redutor e pH próximo a neutro), atuam na redução de sulfato para sulfeto. Esses sulfetos são principalmente monossulfetos amorfos de ferro (FeS) ou sulfetos de outros metais (ZnS, CdS, NiS etc).

Alguns cátions metálicos divalentes (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), por apresentarem uma baixa constante de solubilidade – K_{sp} (Cd com $\log K_{sp} = -14,36$ a Cu com $\log K_{sp} = -34,65$) (STUMM *et al.*, 1996 *apud* GOLDER, 2007), são removidos da fração solúvel por precipitação, de acordo com a reação :



A concentração de sulfetos do sedimento pode ser dimensionada pelo tratamento da amostra com HCl 1 N a frio, segundo a reação a seguir:



O ácido clorídrico volatiliza o sulfeto que é coletado em um recipiente apropriado onde se determina a sua concentração; o sulfeto determinado dessa forma recebe o nome de AVS (“*Acid Volatile Sulfide*”). A fração dissolvida dos metais divalentes (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) extraídos pelo ácido, representado nas equações acima (1 e 2) como $\text{Me}^{2+}_{(\text{aq})}$, será analisada de forma que a soma molar desses metais representará a fração SEM (“*Simultaneous Extracted Metal*”).

Muitos estudos têm demonstrado (DI TORO *et al.*, 1990, ANKLEY *et al.*, 1991; PESCH *et al.*, 1995, *apud* GOLDER, 2007) que a toxicidade aos organismos bentônicos normalmente não se manifesta quando a concentração de AVS no sedimento excede a soma molar da concentração de metais simultaneamente extraídos (SEM), de forma que um sedimento potencialmente não apresenta risco se:

Em termos de concentração molar:

$\Sigma (\text{SEM} - \text{AVS}) \leq 0$; onde :

ΣSEM = Somatória das concentrações molares de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn

ΣAVS = Concentração molar de sulfeto extraído por HCl 1N.

Resultados das análises de sedimentos pelo método AVS/SEM

Os locais caracterizados para subsidiar o estudo de biodisponibilidade de metais nos sedimentos são os mesmos que subsidiaram o estudo de biodisponibilidade de zinco em água, para uma interpretação integrada. Os pontos de coleta e resultados de caracterização geoquímica quanto à composição de sulfetos secundários e metais traço associados (AVS/SEM) estão apresentados na Tabela 5.5.

A análise dos resultados da Tabela 5.5, em especial dos valores de Σ (SEM - AVS), permite as seguintes considerações. Todos os pontos apresentaram alteração para metais pesados, mais frequentemente para o zinco, pois estão em área de influência das atividades da Votorantim (exceto o ponto PSF1-MD, que apresentou outras alterações não relacionadas às atividades de produção de zinco). Os valores mais elevados de sulfeto foram encontrados em áreas mais próximas da planta industrial da Votorantim, sugerindo que há relação entre a sua presença e as atividades da empresa.

Tabela 5.5: Valores de sulfetos (AVS) e metais pesados simultaneamente extraídos (SEM) em sedimentos do Rio São Francisco e afluente..

Amostra	Localização	Sulfeto ($\mu\text{m.g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{m.g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{m.g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{m.g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{m.g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{m.g}^{-1}$)	Σ (SEM - AVS)
PSF1-MD*	Rio SF, próximo a barragem margem direita	0,03	0,094	0,009	0,048	1,687	0,520	2,30
PSF4-MD	Rio SF, em frente a grotta natural da Barragem Velha	1.372,40	1,605	0,712	1,472	0,648	96,758	-1.271,2
PSF6-MD	Rio SF, a jusante do ponto de lançamento de efluente	148,80	0,173	0,027	0,019	0,102	46,093	-102,4
PSF7- MD	Rio SF, a jusante do enc. c/ córrego Consciência (margem direita)	2,18	0,005	0,001	0,001	0,002	1,087	-1,08
PSF8-MD	Rio SF, na altura da confluência com o córrego Retiro Velho	10,30	0,126	0,009	0,140	0,102	1,116	-8,9
PSF10-ME	Rio SF, Ilhas após a Cachoeira Grande – margem esquerda.	1,65	0,001	0,001	0,001	0,002	0,228	-1,42
PCS1-MD	Córrego Consciência, antes da ponte margem direita	10,80	2,062	0,258	0,835	0,153	36,091	28,6
PLV2-Centro*	Córrego Lavagem, próximo à foz, calha central	0,03	0,032	0,009	0,039	0,034	0,367	0,4

Nota: $\mu\text{m.g}^{-1}$ – Micro-mols de metal por grama de sedimento

Σ (SEM-AVS) = Somatória das concentrações molares de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn menos a concentração de sulfeto extraído por HCl 1N

* Valores de sulfeto calculados em função do limite de detecção do método analítico.

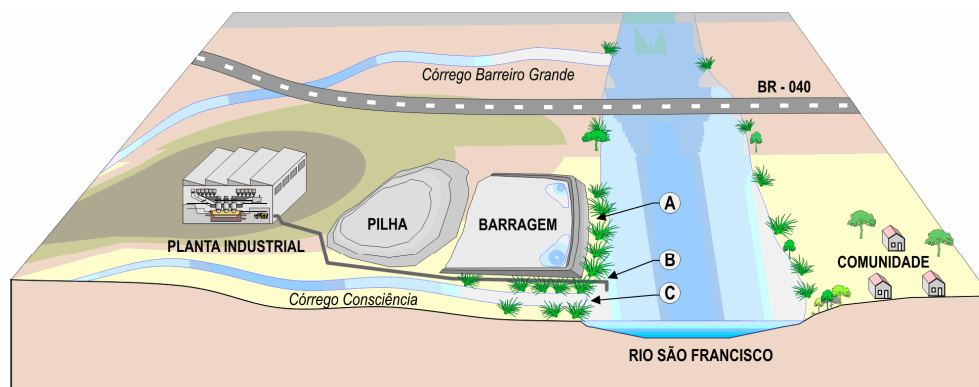
Todos os pontos no Rio São Francisco, exceto o PSF1-MD, apresentaram diferença negativa da concentração molar entre a somatória de sulfetos secundários e de metais (Σ (SEM - AVS)), sugerindo que os metais associados a essas amostras não estariam potencialmente biodisponíveis. À medida que se distancia da fonte de poluição (área industrial da Votorantim) o valor de metais mas também de Σ (SEM - AVS) diminuem. Os pontos são marcados pela presença de abundante vegetação do tipo gramínea parcialmente encobertas pelas águas do Rio São Francisco. Devido a grande presença de matéria orgânica em função dessa espécie vegetal, as condições de Eh dos sedimentos tornam-se redutoras, favorecendo as bactérias sulfato-redutoras a se desenvolverem e reduzirem o sulfato associado à diversa áreas fontes (Barragem Velha, lançamento de efluentes, sedimentos dos córregos Consciência e Retiro Velho) a sulfeto. Essa hipótese apresenta suporte nos dados obtidos, pois à medida que afastamos do ponto PSF4-MD, para jusante, esse tipo de vegetação torna-se mais escassa bem como a presença de sulfatos.

Os afluentes estudados, córregos Consciência e Lavagem, apresentaram diferença positiva da concentração molar entre a somatória de sulfetos secundários e de metais (Σ (SEM - AVS)), sugerindo que os metais associados a essas amostras estariam potencialmente biodisponíveis. Contudo, um valor positivo não necessariamente implica em toxicidade. Em termos da amostra do córrego Consciência, a quantidade de sulfeto presente nessa amostra é suficiente para estabilizar os demais metais traço com a exceção do zinco. Quanto à amostra do Córrego Lavagem, mecanismos de adsorção, absorção e de precipitação podem estar atuando no sentido de estabilizar a concentração de zinco. Entretanto, a cor avermelhada do sedimento sugere que presença de um sedimento oxidado, em consequência disso, o sulfato dificilmente converterá em sulfeto pelas atividades de microorganismos.

A partir da interpretação dos resultados apresentados acima e com o suporte de outros estudos realizados nessa mesma área (GOLDER^b, 2006) foi possível desenvolver um modelo conceitual para os processos geoquímicos que estão atuando na área sob influência da planta metalúrgica da VM-TM. As principais fontes de contaminação dos sedimentos do Rio São Francisco por sulfato e metais, que seriam a barragem Velha, o

efluente da planta metalúrgica e o córrego Consciência estão sujeitas, no Rio São Francisco, a condições físico-químicas e de composição da água favoráveis à precipitação de sulfetos secundários. Essa hipótese encontra suporte nos dados dos ensaios de AVS/SEM e nas condições de pH da água. Outro conjunto de dados que suporta essa hipótese é a composição de carbono orgânico dissolvido que está próximo a 1,0 mg/L nos pontos amostrados no Rio São Francisco (item 7.1.2, p. 74). Essa concentração de carbono orgânico seria suficiente para servir de fonte de energia para as bactérias sulfato redutoras responsáveis para a redução do sulfato a sulfeto secundário.

Dados de ensaios de solubilização de sedimentos do Rio São Francisco próximo às fontes de contaminação demonstram que a concentração de metal solubilizado é muito baixa e que existem concentrações de sulfato da ordem de dezenas a centenas de ppm (item 7.1. , p. 69). Provavelmente o sulfato contido nos sedimentos está passando por um processo de redução para sulfeto secundário devido às condições físico-químicas propícias desse ambiente conforme mencionado anteriormente. Uma representação esquemática desse modelo geoquímico de geração de sulfetos secundários próximos as principais áreas fontes se encontra abaixo representado (Figura 5.18).



Bloco diagrama da área da planta de zinco da Votorantim Metais.

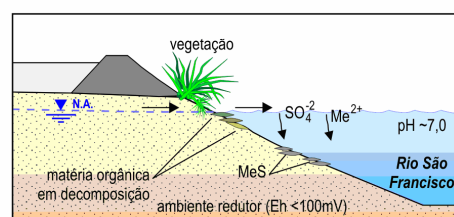


Figura A - Encontro da água subterrânea com o rio São Francisco.

pH	= Acidez da água
Eh	= Potencial redox da água
Me	= Metais: Zn, Pb, Cd, Cu
SO ₄ ²⁻	= Sulfato
MeS	= Sulfeto metálico precipitado

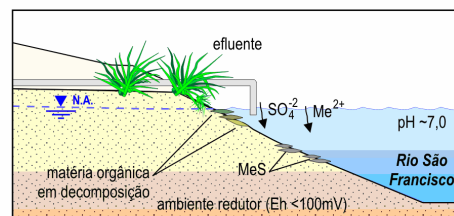


Figura B - Ponto de lançamento de efluente no rio São Francisco.

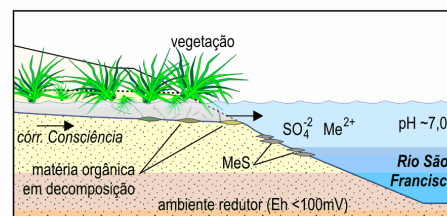


Figura C - Foz do córrego Consciência com o rio São Francisco.

Figura 5.18: Modelo conceitual da formação de sulfetos secundários próximos as principais áreas fontes de contaminação de sulfato e metais no Rio São Francisco. (Fonte: GOLDER, 2007)

5.4. Modelamento da Biodisponibilidade de Zinco em Água

A simulação da resposta dos organismos aquáticos aos metais presentes na água é possível a partir da integração de três disciplinas fundamentais: química, fisiologia e toxicologia.

A química ambiental estuda a especiação de metais em sistemas aquáticos, determinando a concentração de íons metálicos livres, que indica a bioreatividade do metal (portanto disponibilidade e toxicidade do metal). A especiação do metal, conforme, explicado no item 5.2.2, depende da qualidade da água.

A fisiologia estuda a resposta dos organismos aquáticos a fatores de stress. Pode ser realizado, por exemplo, através de rastreadores a rádio, que indicam a mudança de fluxos de íons essenciais, para dentro e para fora do organismo teste. Nesse caso há uma indicação direta do efeito do estressor sobre o organismo.

A toxicologia testa organismos diretamente na água e mede a concentração de metal dissolvido que resultam em um efeito específico. Ou seja, o próprio animal é usado como um sensor biológico. Dessa forma, se estabelece relação direta entre nível de exposição e efeito adverso, sem que haja necessariamente o entendimento do que ocorre em nível de química e fisiologia. Entretanto, o que se obtém em laboratório não é sempre indicativo do que ocorre em águas naturais.

A Figura 5.19 ilustra um procedimento típico de um teste estático de ecotoxicidade, em que se tem uma amostra de organismos controle (ausência de metal) e outras tantas amostras com variadas concentrações de um determinado metal. Após um tempo pré-estabelecido, no caso, 48 horas, conta-se o número de organismos vivos e calcula-se a taxa de mortalidade. Os resultados são plotados em um gráfico de percentagem de mortalidade versus concentração (ou dose), conforme mostrado na Figura 5.20. O valor de concentração referente a uma mortalidade de 50% da comunidade é denominado LC50. A Figura 5.20 é um exemplo de determinação de LC50 de organismos *Ceriodaphnia dubia* para o metal cobre.








Dose (μg)	0	10	20	40	80	160	320 μg
10 organismos por litro							
Concentração (μg)	<DL	10	20	40	80	160	320
No. organismos sobreviventes (de 10 organismos em t= 48 horas)	9	8	9	6	2	0	1
% Mortalidade	10%	20%	10%	40%	80%	100%	90%

Figura 5.19: Resultados do procedimento de teste estático de ecotoxicidade (Adaptado de DI TORO et al., 2000)

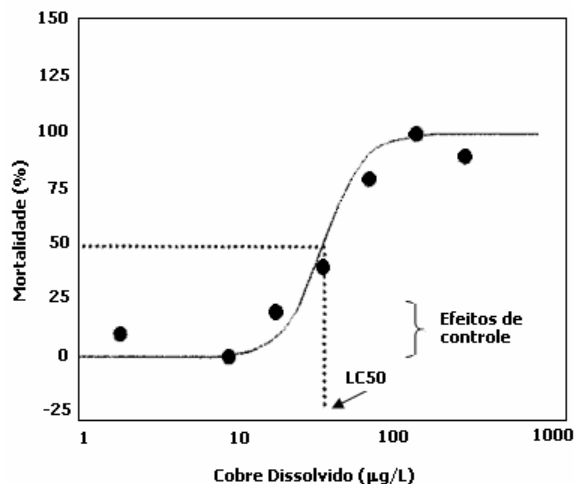


Figura 5.20: Influência da concentração de cobre sobre a mortalidade *C. Dúbia* ao cobre. (Fonte: DI TORO et al., 2000)

Para cada uma dessas disciplinas (química, fisiologia e toxicologia) se desenvolveu um modelo de simulação: modelo conceitual do processo fisiológico, modelo de equilíbrio químico de reações químicas e modelo cinético de resposta toxicológica. Os modelos possibilitam o entendimento sistêmico dos processos envolvidos, além de fornecer base quantitativa para se avaliar o efeito resultante das diversas interações complexas que devem ser consideradas em um eco-sistema.

O Modelo do Ligante Biótico (*Biotic Ligand Model* – BLM) considera essas três disciplinas envolvidas em um sistema aquático, embora seja fundamentalmente baseado em um modelo de equilíbrio químico. O BLM prevê a intensidade de ligação metálica no sítio de ação tóxica (ligante biótico), que está relacionada com a resposta toxicológica. Em caso de peixes, o sítio de ação tóxica é a guelra. Com o modelo, a relação entre exposição e efeito é determinada com o auxílio de um programa de computador, da mesma maneira que seria feita a partir de teste laboratorial, diretamente com um organismo.

O BLM (DI TORO *et al.*, 2000, PAQUIN *et al.*, 2002) incorporou alguns conceitos de um modelo pré-existent de avaliação da toxicidade de metais em água: Modelo de Interação Superficial nas Guelras (GSIM – *Gill Surface Interaction Model*) (PAGENKOPF, 1983). O equilíbrio químico utilizado pelo BLM baseia-se no Modelo de Equilíbrio Químico em Solos e Soluções (CHESS – *Chemical Equilibrium in Soils and Solutions*) (SANTORE *et al.*, 1995), que foi modificado para incluir a interação “metal-matéria orgânica”. Essas interações são simuladas pela versão V do Modelo Húmico Aquoso de Windemere (WHAM – *Windermere Humic Aqueous Model*) (TIPPING, 1994).

Modelo de toxicidade

A toxicidade de um metal está pouco relacionada à sua concentração total. Estudos sobre especiação de metal são necessários ao entendimento de que fração do metal está relacionada à sua toxicidade. Nesse sentido, desenvolveu-se um modelo de toxicidade que simula a ligação de íons metálicos livres aos locais de ação tóxica: Modelo de Atividade Iônica (FIAM – *Free Ion Activity Model*) (MOREL, 1983, CAMPBELL, 1995).

Modelo de Interação Superficial nas Guelras – GSIM (PAGENKOPF, 1983), também baseado na hipótese de que a toxicidade não é função apenas da concentração de metal total na água, considera interações metálicas e reações de complexação no sítio de ação tóxica, nesse caso, nas guelras dos peixes. O GSIM considera que a toxicidade do metal

decrece com o aumento da dureza (cátions Ca^+ e Mg^+) por competição entre o metal estressor e os cátions majoritários para ligação em locais fisiologicamente ativos da guelra.

O Modelo do Ligante Biótico – BLM incorporou os conceitos do GSIM, porém substituiu as guelras por um conceito mais amplo, ligante biótico. Dessa forma pode ser aplicado a outros organismos, crustáceos, por exemplo.

Modelo químico

Há diversos modelos disponíveis de simulação da especiação química do metal em meio aquático: MINEQL (WESTALL *et al.*, 1976), MINEQLQ2A (BROWN *et al.*, 1987), CHESS (CHESS - *Chemical Equilibrium in Soils and Solutions*) (SANTORE *et al.*, 1995), dentre outros. Esses modelos funcionam bem para especiação inorgânica, em que as constantes de ligação são bem conhecidas. Não se considera, entretanto, o efeito da matéria orgânica.

Dentre os modelos que consideram a interação entre metal e matéria orgânica natural estão: WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) (TIPPING, 1994) e NICA (Non-Ideal Competitive Absorption) (BENEDETTI *et al.*, 1995); que contemplam locais de ligação múltipla e competição entre cátions. O WHAM versão V foi escolhido como base para o BLM, por ter sido calibrado para diversas condições e para diversos metais. O WHAM (V) contém um detalhado modelo de ligação protônica e foi expandido para contemplar ligações com cátions metálicos.

PLAYLE *et al.* (1992) investigaram as interações metal-guelra e demonstrou que cátions em solução competem pela ligação nas guelras e que essa competição afeta o grau de acúmulo de metal. Os experimentos realizados serviram para avaliar as densidades dos locais de ligação na guelra e as constantes de estabilidade condicional, que poderiam ser incorporados em um modelo de equilíbrio químico e usados para prever os efeitos interativos da concentração, competição e complexação no acúmulo de metal nas guelras dos peixes. O grau de acúmulo de metal nas guelras reflete a

integração dos efeitos resultantes tanto da complexação do metal na água quanto da competição do metal com outros cátions por se ligarem às superfícies das guelras. Portanto, o acúmulo de metal no sítio de ação tóxica (guelras) é função da complexação metálica e de interações competitivas.

Motivados pela necessidade de se relacionar o nível de acúmulo de metal nas guelras com sua toxicidade aguda, a partir de um modelo, desenvolveu-se o BLM (*Biotic Ligand Model*), que estabelece relação entre nível de acúmulo de metal e seu efeito e, ao mesmo tempo, relaciona esse efeito à concentração de metal dissolvido na coluna de água (PAQUIN *et al.*, 1999, DI TORO *et al.*, 2000, SANTORE *et al.*, 2001, HEIJERICK *et al.*, 2002).

5.4.1 O Modelo do Ligante Biótico - BLM

O Modelo do Ligante Biótico - BLM é baseado na hipótese de que as interações entre metal e ligante biótico ocorrem da mesma forma que ligações entre espécies metálicas e ligantes orgânicos ou inorgânicos. A densidade da superfície do ligante biótico (nmol/g de tecido) precisa ser conhecida, como se conhece a concentração de outros ligantes em solução. Precisam ser conhecidas também as constantes de estabilidade condicional do complexo “metal-ligante biótico” e de quaisquer outros cátions que reajam com o ligante biótico.

Conceitualmente, o modelo BLM contempla três principais componentes:

- 1) Composição química em água bruta, que permite a predição da concentração de íon metálico livre e tóxico. Vale lembrar que a concentração de metais dissolvidos inclui não apenas íon livres, mas também complexos metálicos orgânicos e inorgânicos.
- 2) Ligação entre o metal tóxico ao ligante biótico. O BLM assume que o ligante biótico ocorre na superfície biológica, como a membrana da guelra, e ligação metálica pode ser caracterizada como um processo de adsorção na interface.

- 3) Relação entre a ligação do metal ao ligante biótico e a resposta tóxica. No contexto da estrutura baseada em equilíbrio químico, o ligante biótico representa o sítio de ação da toxicidade, em que a ligação do metal resulta em manifestação tóxica. (ex.: guelras nos peixes)

Em síntese, o BLM abrange os principais fatores interativos que afetam a biodisponibilidade (por exemplo: complexações orgânicas e inorgânicas e competição de cátions), ao mesmo tempo prevê a concentração de efeito tóxico de um metal em um organismo sob diferentes condições de qualidade de água. O BLM reconhece a importância da atividade do íon metálico livre, mas essa não é necessariamente a única forma de metal disponível no ambiente. Mais além, o BLM calcula a concentração de metal dissolvido que está associada com o efeito de interesse em um ambiente específico de qualidade de água. A concentração de metal dissolvido letal – LC50 – depende das características químicas da água, enquanto que o acúmulo letal – LA50 – é um valor fixo e não dependente das condições ambientais, mas do organismo.

(PAQUIN *et al.*, 2002, DI TIRO *et al.*, 2000)

O modelo BLM está calibrado e disponível para estimar a especiação de alguns metais em ambiente aquático – Cu, Cd, Ag, Zn – e a sua respectiva toxicidade para alguns organismos – *Pimephales promelas* (peixinho de aquário), *Oncorhynchus mykiss* (truta arco-íris) *daphnia magna* (pulga d'água), *daphnia pulex* (pulga d'água), *Ceriodaphnia dubia* (pulga d'água). Para um mesmo metal, entretanto, o modelo BLM não é capaz de prever toxicidade a todos esses organismos acima citados. Para o zinco, o BLM está calibrado para estimar a toxicidade às seguintes espécies: *Pimephales promelas*, *Oncorhynchus mykiss* e *daphnia magna*. (HYDROQUAL, 2005)

5.4.2 Conceitos da predição da especiação no BLM

Normalmente, o íon livre é o mais tóxico, mas o BLM também considera outras espécies (MOH^{n-1} ; MCl^{n-1}). O BLM considera que o metal M^{n+} se liga a matéria orgânica dissolvida e a ligantes inorgânicos. A complexação dos metais por ligantes

inorgânicos é calculada a partir de códigos de especiação geoquímica, como CHESS ou MINEQL+, sendo a constante de equilíbrio para reações inorgânicas obtida de banco de dados publicados e bem aceitos pela comunidade científica (PAQUIN *et al.*, 2002).

A complexação orgânica dos metais é mais difícil de prever devido à grande heterogeneidade da matéria orgânica em sistemas aquáticos. Utiliza-se um conjunto padrão de reações metal-matéria inorgânica e metal-matéria orgânica, que foram desenvolvidas para WHAM, modelo V. Essa formulação do WHAM inclui representação detalhada da especiação da matéria orgânica dissolvida - DOM. O modelo considera também competição com prótons e cálcio nos locais de ligação metálica na DOM (TIPPING, 1994).

O BLM parte da premissa que o sistema está em equilíbrio, o que permite o uso de constantes de ligação condicional e termodinâmica para calcular a concentração de espécies metálicas no sistema, incluindo a ligação do metal ao ligante biótico (guelra).

A Tabela 5.6 apresenta alguns valores de constante de ligação condicional encontradas para o Zn, para diversos organismos.

Tabela 5.6: Sumário das constantes de ligação condicional (logK') retiradas de diversas versões do BLM para toxicidade do zinco às espécies *Daphnia magna*, *Pseudokirchneriella Subcapitata* e *Oncorhynchus mykiss*

<i>Interação</i>	<i>Zn</i>		
	<i>Daphnia Magna</i> ¹	<i>Pseudokirchneriella Subcapitata</i> ¹	<i>Oncorhynchus mykiss</i> ²
Metal tóxico-BL	5,3		5,5
Ca-BL	3,3	3,4	4,8
Mg-BL	3,1	4,0	
Na-BL	2,4	3,0	
H-BL	-	6,7	6,7

Fonte: Adaptado de PAQUIN et al., 2002.

Legenda:

BL: Ligante biótico

1 Heijerick et al., 2002.

2 Santore et al., 2002.

5.4.3 Conceitos da predição da toxicidade no BLM

De acordo com a estrutura conceitual do BLM, acúmulo de metal em um ligante biótico em níveis acima do limite crítico resulta em toxicidade aguda. Esse acúmulo crítico é denominado LA50: acúmulo letal de metal que resulta em 50% de mortalidade de uma população sob exposição toxicológica. O LA50 se expressa em unidades de nmol/g peso úmido (nanomol por grama de peso úmido) no ligante biótico (guelra). Tendo em vista que o BLM contempla especiação metálica, orgânica e inorgânica, e competição por complexação com o ligante biótico, a quantidade de metal dissolvido requerida para atingir esse limite crítico é variável e dependente das características da água. O LA50 é encontrado a partir da calibração do BLM com informações de toxicidade de metal em condições em que a química é conhecida. Portanto, além de calcular a especiação química, o BLM também prediz a concentração de metal que resulta em toxicidade aguda em um sistema aquático.

O valor de concentração de metal dissolvido letal em 48 horas (LC50;48h) refere-se à concentração necessária para que haja acúmulo de metal no ligante biótico que se iguale a LA50. O BLM pode, então, ser usado para predizer a concentração de metal dissolvido – LC50 – que está associado com o acúmulo letal – LA50 – sob específicas condições de qualidade de água. Quando adequadamente calibrado, o BLM pode prever o LC50 para diferentes condições de qualidade de água.

O LC50 previsto a partir do BLM pode ser comparado com o LC50 de ensaios de laboratório em um gráfico de correlação: LC50 previsto versus LC50 medido. A variação percentual máxima para se considerar os valores previstos pelo modelo como válidos é de 20%. A Figura 5.21 apresenta um exemplo de gráfico de LC50 previsto versus medido, a título de ilustração. As linhas pontilhadas representam a variação percentual máxima (+20%).

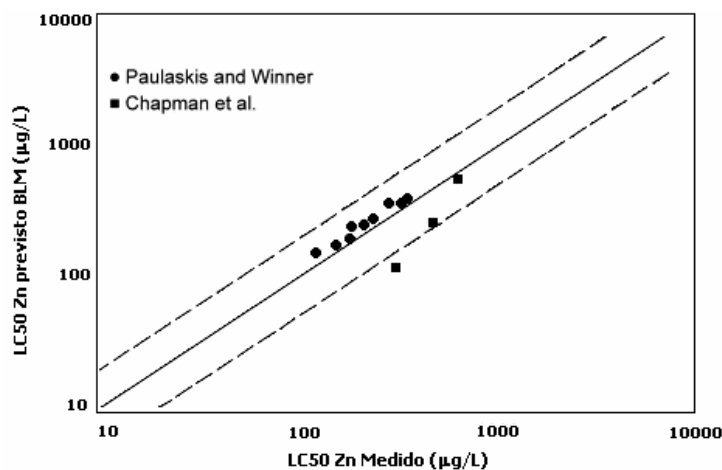


Figura 5.21: Gráfico de correlação entre LC50 previsto pelo BLM e medido em ensaio com *Daphnia magna*

(Adaptado de: DI TORO *et al.*, 2000).

5.4.4 Dados de entrada do BLM

Os dados de qualidade de água requeridos para executar o programa do modelo BLM são: Temperatura, pH, carbono orgânico dissolvido (DOM), cátions majoritários (Ca, Mg, Na, K), ânions majoritários (sulfato e cloreto), alcalinidade e sulfetos. Dados de concentração de metal dissolvido (metal em estudo) podem ser utilizados para executar o programa no “modo especiação”. Para se predizer apenas toxicidade, não é necessário informar concentração do metal, ele será dado de saída (LC50).

A temperatura da água exerce influência sobre a velocidade de reação termodinâmica. Uma vez que o BLM é baseado em modelamento de equilíbrio químico-termodinâmico, informações sobre temperatura são necessárias para se executar o programa. (HYDROQUAL, 2005)

O pH afeta diretamente a especiação química dos metais, inclusive do zinco, como explicado no item 5.2.2, sendo, portanto, requerido pelo programa. O pH é também utilizado para se determinar a capacidade de complexação da matéria orgânica dissolvida e a especiação do carbono inorgânico, que está relacionada à formação de complexos metálicos de carbonatos. (HYDROQUAL, 2005)

Matéria orgânica dissolvida, que no BLM é especificada como carbono orgânico dissolvido (DOC), é importante na determinação da especiação do metal e sua biodisponibilidade. Tendo em vista que o modelo utilizado pelo BLM para caracterizar os complexos metálicos (WHAM) abrange fontes de ácidos húmicos e fúlvicos, é preciso especificar a distribuição desses ácidos na matéria orgânica. Na impossibilidade de se caracterizar a matéria orgânica, pode-se assumir um valor de 10% de ácido húmico para a maioria das águas naturais. (HYDROQUAL, 2005).

Os cátions majoritários requeridos para execução do programa são: cálcio, magnésio e sódio. Os íons Ca^{+2} e Na^{+1} competem diretamente com o metal, inclusive zinco, para ligar-se à guelra do peixe. O cálcio é o cátion que exerce o maior efeito sobre a toxicidade do zinco, conforme explicado no item 5.2.5 (p. 27). Para alguns organismos, os íons Mg^{+2} têm papel crítico. O potássio (K) não influencia diretamente na toxicidade de metais, podendo ser estimado caso não exista medição. (HYDROQUAL, 2005). Para o caso do zinco, HEIJERICK *et al.* (2002) provaram que K não afeta a toxicidade do zinco em alga *Pseudokirchneriella subcapitata*, não precisando ser considerado pelo BLM.

Os ânions majoritários são: Cl^- , SO_4^{-2} e CO_3^{-2} . O sulfato influencia o balanço de cargas e a força iônica, que por sua vez influenciam a química dos metais. O cloreto, além de influenciar na força iônica, também se liga a alguns metais, como a prata (HYDROQUAL, 2005). O zinco também se liga ao cloro, para formar ZnCl_2 . O cloro, portanto, tem uma importância adicional na determinação da toxicidade do zinco. Carbonatos e bicarbonatos, além de serem ânions majoritários, também constituem a alcalinidade da água.

As espécies de carbono inorgânico, ou carbono inorgânico dissolvido (DIC) incluem carbonato (CO_3^{-2}), bicarbonato (HCO_3^{-1}) e ácido carbônico (H_2CO_3). Vários metais, inclusive o zinco, formam complexos com esses carbonatos. O carbono inorgânico dissolvido, se não for medido diretamente, pode ser estimado a partir de valores de pH e alcalinidade. Para o BLM, pode-se informar diretamente do valor de DIC ou os valores de pH e alcalinidade equivalente (em miligramas de CaCO_3/L). (HYDROQUAL, 2005).

Sulfetos apresentam forte afinidade por metais e são importantes na determinação da especiação dos metais e sua biodisponibilidade. Águas sob influência de efluentes tratados normalmente apresentam elevada concentração de sulfetos. Entretanto, por não serem bem conhecidas as reações de complexação metal-sulfeto em sistemas aquáticos, essas não foram incorporadas pelo BLM. Ainda, a determinação de espécies de sulfetos ainda são deficientes para sistemas aquáticos. Portanto, a concentração de sulfetos adicionadas ao BLM não afetaram os seus cálculos e pode ser estimada. (HYDROQUAL, 2005).

O BLM pode prever a especiação e bioacumulação do metal quando a concentração de metal é fornecida como dado de entrada. Caso não se tenha a concentração de metal, o BLM só poderá ser usado para prever a toxicidade do metal. São os dois modos existentes no modelo.

5.4.5 Dados de saída do BLM

O BLM utiliza todos esses dados de entrada para prever: 1) especiação do metal e 2) toxicidade do metal. O programa permite que se navegue entre os modos: *toxicity mode* e *speciation mode* (como são denominados no programa do modelo BLM). Independente do modo utilizado, o programa gera dois arquivos de saída: um tipo texto (.txt) e outros tipo banco de dados (.xls).

Há duas versões de saída do modelo: versão simples e versão detalhada. A versão simples de saída do modelo fornece as informações mais relevantes para a maioria dos usuários, que incluem: descrição da amostra, modo de operação (especiação ou toxicidade), pH, metal dissolvido total (valor de entrada ou LC50 previsto), concentração de metal livre, atividade da concentração de metal livre corrigida, concentração de metal ligado à DOC, concentração de metal e hidróxidos ligados a DOC, percentual de ácido húmico e demais dados de qualidade de água que foram fornecidos como dado de entrada. As concentrações são fornecidas em unidades de mol/L. (HYDROQUAL, 2005).

Se o modo utilizado é “especiação”, o valor de concentração de metal total dissolvido é aquele fornecido como dado de entrada. No modo “toxicidade”, o valor de concentração de metal total dissolvido é calculado com base no efeito sobre um determinado organismo, ou seja, esse valor se refere ao LC50.

Em síntese, o BLM é uma abordagem numérica para prever a toxicidade aguda de um metal para determinados organismos, pode ainda prever a especiação de um determinado metal sob determinadas condições do sistema aquático. Conhecendo-se a valor de LC50 para alguns organismos, sob determinadas condições de qualidade de água, que são dados de saída do modelo, conhece-se também a capacidade daquele curso d’água de receber carga metálica. Para validar os dados de saída do BLM (valores de LC50) deve-se realizar ensaios de laboratório e correlacionar os dados encontrados com os dados previstos pelo BLM, conforme ilustrado na Figura 5.21, no item 5.4.3.

5.4.6 Limitações do BLM

O BLM embora esteja bastante desenvolvido para alguns metais e organismos, ainda apresenta algumas limitações. O BLM não contempla a absorção de metal ingerido, ou seja, o zinco presente na dieta dos peixes não é considerado na predição de sua biodisponibilidade e toxicidade.

CLEARWATER *et al.* (2002) alertam que a toxicidade devido à exposição gastro-intestinal de organismos aquáticos a metais foi pouco estudada, ou mesmo subestimada. Em ensaios de toxicidade de laboratório utilizam-se dietas baseadas em espécies inorgânicas de metal, enquanto que em sistemas aquáticos naturais os metais estão ligados a proteínas e outras moléculas orgânicas, sendo mais facilmente absorvidos quando ingeridos por peixes. CLEARWATER *et al.* (2002) concluem, entretanto, que nos experimentos realizados com dietas a base de zinco, esse não se mostrou tóxico a peixes. Em ambientes com baixa concentração de zinco, ocorre maior absorção do metal através da dieta, enquanto que, em ambientes com elevada concentração de zinco, a absorção preferencial ocorre através das guelras. Em nenhuma situação houve manifestação de toxicidade, embora haja sugestão de que exposição crônica a doses

altas de Zn na alimentação possam afetar negativamente o crescimento de peixes, devido a interações antagônicas com absorção de Fe e Cu, também essenciais.

Da mesma forma, o BLM não contempla o efeito de elementos ingeridos que amenizam o efeito do zinco na água. NIOGI *et al.* (2006) comprovaram que o aumento do fornecimento de Ca^{+2} em alimentos resultou em diminuição significativa da concentração do zinco nas guelras, fígados e rins dos peixes em estudo. A taxa de fluxo branquial dos íons Ca^{+2} e Zn^{+2} também mostrou decréscimo. Ainda, comprovou-se que suplemento alimentar de Ca^{+2} também resultou em aumento significativo da tolerância dos peixes à exposição aguda ao zinco.

O BLM apresenta diversas outras limitações que devem ser ponderadas, mas que não inviabilizam o uso da ferramenta. Embora seja eficiente em se predizer efeitos dos metais sobre a biota aquática e oferecer subsídios para um melhor entendimento da interação dos metais com as superfícies biológicas, o BLM ainda não consegue contemplar todas as especificidades de um sistema real.

O BLM assume que o metal em estudo e seus complexos estejam em equilíbrio, embora no meio ambiente isso raramente aconteça.

O BLM não é eficiente em predizer efeitos de misturas de metais, pois não contempla efeitos sinérgicos ou antagônicos, pelo contrário, o BLM só realiza predição para um elemento de cada vez.

Alguns pesquisadores utilizam o BLM para água intersticial, solos e sedimentos. A ferramenta, entretanto, não foi desenhada tendo em vista essas variáveis. Há de se estudar as especificidades desses meios e adaptar a ferramenta. O BLM, portanto, apresenta restrições para uso em outro meio que não a coluna d'água.

O uso do BLM para predição da toxicidade crônica ainda está bastante incipiente. Alguns experimentos foram reportados (HEIJERICK *et al.*, 2005; MUYSSSEN, *et al.*, 2006).

Outras hipóteses do BLM, que merecem consideração ou estudos mais profundos, abrangem (SLAVEYKOVA *et al.*, 2005):

- a membrana plasmática é o local primário de interação de um metal traço com o organismo e ainda é homogênea.
- o local de ligação é único e apresenta distribuição homogênea.
- as moléculas não apresentam locais de regulação e não se modificam (degradação, síntese).
- o transporte de massa através da interface biológica não acarreta em limitação de velocidade (camadas de difusão podem ser negligenciadas)
- a cinética de complexação na interface biológica não acarreta em limitação de velocidade.
- a constante de dissociação do *metal-ligante biótico* apresenta mesmo valor em ambos os lados da membrana
- gradientes químicos na *interface biológica-solução bruta* (ex.: gradientes de concentração ou pH) não afetam transporte ou reação com os locais de transporte.
- a resposta biológica induzida é diretamente proporcional ao fluxo de internalização dos metais ou concentração de complexo de superfície (metal-ligante biótico).

O BLM apresenta diversas limitações. Mas essas não inviabilizam o uso da ferramenta. Muito pelo contrário, o BLM vem sendo cada vez mais utilizado, inclusive por órgãos ambientais, que reconhecem sua importância e eficiência em predizer os efeitos adversos dos metais sobre a biota aquática. Essa ferramenta vem sendo melhorada continuamente. Entre 1999 e 2001, o BLM foi desenvolvido para exposição aguda aos metais cobre e prata (PAQUIN *et al.*, 1999, SANTORE *et al.*, 2001). Em 2002, o BLM foi estendido para zinco (HEIJERICK *et al.*, 2002). Em 2005, a ferramenta já estava calibrada para uso em cobre, cádmio, zinco e prata, para cinco diferentes organismos. Atualmente, o BLM vem sendo usado para predizer toxicidade crônica, há trabalhos publicados por HEIJERICK *et al.* (2005) e MUYSSSEN *et al.* (2006).

6. METODOLOGIA

A fim de se determinar a biodisponibilidade de zinco nas águas do Rio São Francisco, a partir da utilização do Modelo do Ligante Biótico – BLM, foi necessária uma completa caracterização da composição química das águas do ambiente em estudo e suas condições físico-químicas. Afinal, a biodisponibilidade do zinco é função de sua especiação que, por sua vez, é função da qualidade de água. No presente trabalho, foram coletadas amostras de água em sete pontos do Rio São Francisco e afluentes para análise dos parâmetros físico-químicos que foram utilizados como dados numéricos de entrada no programa de computador do modelo BLM (conforme explicado no item 5.4.4, p. 54). Como dados de saída do modelo, obteve-se a especiação do zinco nas sete amostras de água analisadas e os valores de concentração letal de zinco (LC50⁶) para o organismo *Daphnia magna* (pulga d'água) sob as condições investigadas.

Realizou-se ensaios de ecotoxicidade aguda com a espécie *Ceriodaphnia dubia* (pulga d'água) visando à validação dos valores de LC50 estimados pelo BLM a partir da correlação desses valores com os dados de ecotoxicidade obtidos em laboratório. Antes de comparar os valores estimados pelo BLM (para *Daphnia magna*) com os valores de toxicidade obtidos em laboratório (*Ceriodaphnia dubia*), fez-se necessária uma calibração prévia do modelo BLM para predição da toxicidade de zinco para a espécie *Ceriodaphnia.dubia*.

6.1. Coleta e preservação de amostras

6.1.1 Pontos de coleta

Os locais de coleta de amostras para realização das análises físico-químicas foram escolhidos com base no relatório preliminar do “Zoneamento da distribuição da

⁶ O valor de LC50 corresponde à concentração de metal dissolvido que, nas condições de qualidade de água fornecidas, resultam em acúmulo letal LA50. Ou seja, é a concentração capaz de causar mortalidade em 50% da população estudada.

contaminação de sedimentos do leito submerso do Rio São Francisco – Campanha prévia” (GOLDER^b, 2006) e tendo em vista a relação de causa e efeito com fontes de contaminação de metais diagnosticadas em estudos anteriores: lançamento de efluente, barragem de rejeito, confluência com córregos impactados. A escolha dos pontos se baseou nos seguintes critérios:

1. Apresentaram relação causa-efeito com as fontes de contaminação de metais: planta metalúrgica, barragem de rejeitos, efluente de processo, antigos depósitos de resíduos etc.
2. Apresentaram concentração de metais acima do nível 1⁷ de contaminação, conforme estabelece a Resolução CONAMA 344/ 2004 (Tabela 6.1).

Tabela 6.1: Valores orientadores para qualidade de sedimento (CONAMA, 2004)

Parâmetro	Nível 1 (mg/Kg)	Nível 2 (mg/Kg)
Arsênio (As)	5,9	17
Cádmio (Cd)	0,6	3,5
Chumbo (Pb)	35	91,3
Cromo (Cr)	37,3	90,0
Mercúrio (Hg)	0,17	0,49
Níquel (Ni)	18	35,9
Zinco (Zn)	123	315

Também se coletou uma amostra a montante de todas as fontes de contaminação associada ao metal zinco, em área a jusante da Represa de Três Marias e a montante do Córrego Barreiro Grande, na margem direita do Rio São Francisco, em ponto denominado PSF1-MD. Essa amostra serviu de referência para a interpretação das investigações realizadas nas demais amostras.

Os ensaios ecotoxicológicos para validação do modelo foram realizados com amostras de água do Rio São Francisco (PSF6-MD) e afluentes (PCS1-MD e PLV2-Centro), totalizando 3 amostras de 20 litros cada. Esses pontos apresentam relação direta com as atividades da Votorantim: lançamento de efluentes (PSF6-MD), barragem de disposição de rejeitos (PLV2-Centro), antigos depósitos de resíduos (PCS1-MD).

⁷ Nível 1: limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota. Nível 2: limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota.

Os locais coletados estão descritos na Tabela 6.2. A coleta das amostras foi realizada utilizando-se a garrafa de “Van Dorn”, o mais próximo possível do leito ou sedimentos de corrente do Rio São Francisco e afluentes, a aproximadamente 10 cm. A Figura 6.1 mostra um mapa com os pontos de coleta.

Tabela 6.2: Localização e identificação dos pontos de coleta de amostras de água para aplicação do modelo BLM.

<i>Ponto</i>	<i>Identificação</i>	<i>Profund.</i>	<i>Coordenadas (lat / long)</i>	
<i>Rio São Francisco</i>				
PSF1-MD	RSF: próximo à represa na margem direita	1,0 m	18° 11' 19,6''	45° 15' 18,5''
PSF4-MD	RSF: em frente à grota natural da barragem velha	2,3 m	18° 11' 8,8''	45° 14' 55,2''
PSF6-MD	RSF: 20m a jusante do ponto de lançamento de efluente	1,3 m	18° 10' 52,2''	45° 14' 24,6''
PSF7-MD	RSF: 50m a jusante da confluência com o C. Consciência	1,5 m	18° 10' 40,2''	45° 14' 15,1''
PSF8-MD	RSF: imediatamente a jusante do córrego Retiro Velho	2,15 m	18° 09' 59,5''	45° 13' 48,1''
<i>Afluentes</i>				
PCS1-MD	Córrego Consciência: antes da ponte na margem direita	0,20 m	18° 10' 55,4''	45° 14' 7,8''
PLV2-Centro	Córrego Lavagem: barramento da Faz. Lavagem na calha central	0,20 m	18° 09' 58,9''	45° 11' 46,7''

Nos mesmos pontos acima descritos também foram realizadas investigações geoquímicas do potencial de biodisponibilidade dos metais presentes nos sedimentos de corrente a partir de: ensaios de *Acid Volatile Sulfide e de Simultaneous Extraction of Metals* – AVS/SEM (ALLEN *et al.*, 1993 *apud* GOLDER^b, 2006, VANTHUYNE *et al.*, 2006) e de Extração Seqüencial (TESSIER, *et al.*, 1979 *apud* GOLDER^b, 2006). Dessa forma, tornou-se possível uma interpretação integrada de todos os dados obtidos, para subsidiar a avaliação de risco ecológico – ARE.

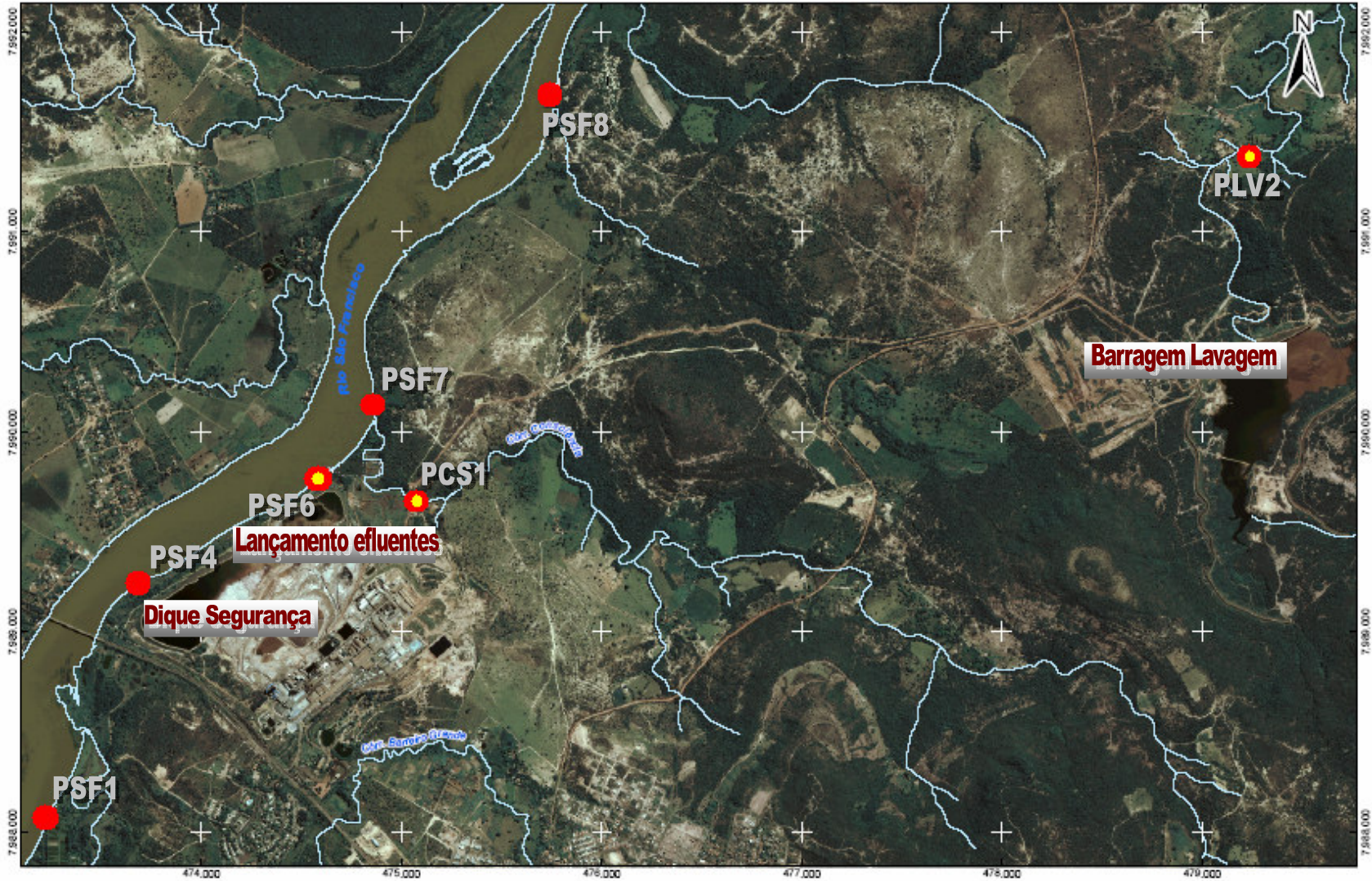


Figura 6.1: Mapa com a localização dos pontos amostrados para análise de biodisponibilidade de zinco em água.

6.1.2 Equipamentos de coleta

Nos afluentes, em que a profundidade de coleta foi inferior a 1,0m, a coleta foi manual, com jarra inoxidável e vasilhames apropriados, que continham as soluções de preservação da amostra segundo declara a norma da ABNT NBR 9898 (1987). Evitou-se coleta de material em suspensão (folhas, minerais etc.). As amostras para ensaio de ecotoxicidade foram armazenadas em recipientes de plástico (galão de 20L) previamente limpos. As amostras para análises físico-químicas foram armazenadas em recipientes de plástico e vidro âmbar (para evitar decomposição da matéria orgânica).

No Rio São Francisco, mais profundo, utilizou-se a garrafa de “Van Dorn”. Da mesma forma que nos afluentes, a preservação foi feita conforme a NBR 9898 (1987): ácido nítrico para análise de metais totais e solúveis e resfriamento de todas as amostras; e o armazenamento em recipientes apropriados (recipientes de plástico e de vidro âmbar). Após coletadas, as amostras foram imediatamente enviadas para os laboratórios responsáveis pelas análises: TECAM – Tecnologia Ambiental (SP), SGS-Geosol (BH) e Laboratório de Processamento Aquoso e Sistemas Particulados da UFMG (BH).

As amostras para análises de metais dissolvidos e carbono orgânico foram filtradas, em campo, empregando elemento filtrante menor ou igual 0,45 µm, para excluir da amostra as partículas em suspensão. Foi utilizado um filtro acoplado a uma seringa (sem êmbolo de borracha, pois a borracha contém zinco). Para os demais parâmetros, inclusive ensaios ecotoxicológicos, não se filtrou as amostras. Todas as amostras foram coletadas e preservadas de acordo com as normas da ABNT: NBR 9897 (Planejamento de amostragem de efluente líquidos e corpos receptores) e NBR 9898 (Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores).

Durante a coleta foram realizadas análises de parâmetros físico-químicos de campo. As análises contemplaram: pH, Eh, condutividade elétrica e temperatura. Os equipamentos utilizados para medição desses parâmetros foram: eletrodo de pH, eletrodo de Eh e condutivímetro.

No anexo I são apresentadas fotografias registrando a coleta de amostras.

6.2. Análises físico-químicas

Para uma interpretação ampla dos resultados, analisou-se: metais totais e dissolvidos (zinco, manganês, cálcio, magnésio, potássio e sódio), ânions (alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato, sulfato, nitrato, cloreto), carbono orgânico dissolvido (DOC) e outros parâmetros físico-químicos (sólidos totais, sólidos suspensos, pH, Eh e condutividade elétrica).

As amostras para análise de metais totais e dissolvidos e ânions foram encaminhadas para o laboratório SGS-Geosol, em Belo Horizonte, que também fez medição de alguns outros parâmetros físico-químicos. As análises foram realizadas conforme os métodos descritos em *Standard Methods for the Determination of Water and Wastewater* 21^o Ed. (2005):

- Metais totais e dissolvidos: SMEWW 3030B e 3120B (Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido – ICP-AES)
- Alcalinidade bicarbonato: SMEWW 2320B (titulometria NaOH)
- Alcalinidade total: SMEWW 2320 B (titulometria H₂SO₄)
- Cloreto: SMEWW 4500 Cl B
- N.Nítrico: SMEWW 4500 NO₃ B
- Sulfato: 4500 SO₄ E (titulometria BaCl₂)

As amostras filtradas para determinação de carbono orgânico dissolvido (DOC) foram encaminhadas para o Laboratório de Processamento Aquoso e Sistemas Particulados da UFMG, em Belo Horizonte, e avaliadas em Analisador de Carbono Orgânico Total da marca Shimadzu, modelo TOC-VCSN. A análise de carbono total (TC) baseia-se na oxidação ou decomposição de todo carbono contido na amostra a CO₂ no tubo de combustão a 680°C. A medição do carbono inorgânico (IC) baseia-se em acidificação e decomposição dos carbonatos a CO₂, que é purgado com o O₂ e analisado. O carbono orgânico total (TOC) é obtido pela diferença entre TC e IC.

6.3. Análises ecotoxicológicas

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados pelo laboratório TECAM – Tecnologia Ambiental, em São Paulo, segundo procedimentos descritos na norma da ABNT NBR 12713:2004 (Ensaio de toxicidade aguda com *daphnia ssp*) adaptado para determinação do LC50 de zinco em solução e para utilização do organismo *Ceriodaphnia Dubia*.

Embora o modelo BLM esteja calibrado para o organismo *Daphnia magna*, não foi possível realizar ensaios ecotoxicológicos com essa espécie, pois a *D. magna* é natural de águas duras (aproximadamente 200mg/L de CaCO₃) e, por isso, não sobreviveria aos ensaios com as amostras de água do Rio São Francisco. Optou-se, portanto, por realizar os ensaios ecotoxicológicos com a espécie *Ceriodaphnia dubia*, que sobrevive em águas de clima tropical, de dureza mais baixa (aproximadamente 40mg/L de CaCO₃) (BEATRICI, 2004, FREITAS, 2006, OECD, 2006), e é mais sensível que outras espécies do mesmo gênero (MUYSSSEN, 2005).

Os ensaios com as amostras PSF6-MD e PLV2-Centro foram efetuados a partir de acréscimo de zinco ao meio. Após 48 horas se estabeleceu a concentração nominal que causa imobilidade de 50% dos organismos testados, nas condições teste – EC50⁸;48h. Visando ao controle de qualidade, foi realizado um ensaio ecotoxicológico controle com uma amostra padrão, coletada em uma represa próxima a cidade de São Paulo.

Para a amostra PCS1-MD, que apresentou mortalidade de 100% após as 48 horas, foi realizada diluição (6,25%; 12,50%; 25,00%; 50,00%; e 100,0%) e repetição do ensaio para determinação do EC50.

O valor de EC50 foi obtido a partir de um modelo disponível na página da USEPA: Trimmed Spearman-Kärber Method - versão 1.5; que realiza tratamento estatístico dos dados dos ensaios toxicológicos. É possível visualizar o valor de EC50 a partir de uma

⁸ Geralmente, para invertebrados, calcula-se a EC50, concentração mediana efetiva que imobiliza 50% dos organismos-teste. Para peixes calcula-se a LC50, concentração mediana letal de 50% dos organismos testados.

curva de organismos sobreviventes versus concentração metálica. O valor que corresponde a 50% de organismos mortos corresponde a LC50.

6.4. Utilização do programa de computador do modelo BLM

O programa de computador do modelo BLM pode ser obtido gratuitamente na página de internet: www.hydroqual.com/blm, junto com o Manual do Usuário. Os resultados das análises físico-químicas, apresentados no próximo capítulo, foram inseridos no programa do modelo BLM, conforme mostra a Figura abaixo, com as seguintes considerações:

- DOC inserido = 0,61 x DOC medido (CHENG *et al*, 2005).
- %HA = 0,01 (assume-se que toda a matéria orgânica reativa está na forma de ácido fúlvico)
- S = 0,002 (esse valor não é considerado pelo modelo)

	Site Label	Sample Label	Temp. °C	pH	Zn ug/L	DDC mg C/L	HA %	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	SO4 mg/L	Cl mg/L	Alkalinity mg/L CaCO3	S mg/L
1	PSF01-MD		25.7	7.08	10.	0.85	0.01	6.57	0.53	3.57	1.51	1.85	2.	29.	0.002
2	PSF04-MD		24.3	7.05	30.	0.61	0.01	6.84	0.6	3.92	1.57	1.82	2.	30.	0.002
3	PSF06-MD		23.7	7.48	90.	0.61	0.01	19.8	40.2	2.83	1.6	162.	2.	58.	0.002
4	PSF07-MD		24.	6.98	80.	0.7	0.01	5.6	2.98	3.81	1.37	12.3	2.	30.	0.002
5	PSF08 - MD		23.5	7.02	20.	0.85	0.01	4.98	1.71	3.74	1.41	5.31	2.	30.	0.002
6	PLV02 - Centro		23.1	7.27	10.	1.07	0.01	216.	78.1	32.1	2.36	841.	2.	71.	0.002
7	PCS01 - MD		24.2	7.95	140.	2.26	0.01	4.43	2.42	6.1	1.49	3.3	2.	40.	0.002
8															

Figura 6.2: Tela do programa de computador do modelo BLM, com os dados de parâmetros físico-químicos inseridos.

Foram utilizadas constantes de ligação condicional (logK) que consideram a *Daphnia magna* como organismo de interesse, para o qual o BLM está calibrado. As constantes utilizadas estão apresentadas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Constantes de ligação de acordo com HEIJERICK *et al* (2002) *apud* PAQUIN *et al* (2002)

<i>Elemento</i>	<i>(Log $K_{x,BL}$)</i>
Ca ²⁺	3,34
Mg ²⁺	3,12
Na ⁺	2,37
Zn ²⁺	5,31
$f^{50\%}_{ZnBL}$	0,417

O modelo BLM gerou a especiação de zinco nas sete amostras e estimou as respectivas concentrações letais de zinco (LC50) para a *Daphnia magna* a partir dos modos especiação e toxicidade.

A calibração do BLM com os resultados de toxicidade apresentados no ensaio controle foi feita a partir da alimentação do modelo com o valor de LC50 para esse ensaio. Utilizou-se o modo especiação para encontrar a fração de Zn que se adsorve ao ligante biótico (BL-Zn), que é uma das constantes do modelo e foi utilizada para as demais simulações. Esse valor é o LA50. Com o modelo calibrado para a *Ceriodaphnia dubia*, foi possível prever os valores de LC50 para as demais amostras.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Parâmetros físico-químicos

Durante a coleta das amostras foram efetuadas medições de parâmetros físico-químicos de campo, cujos resultados se apresentam na Tabela 7.1.

Tabela 7.1: Parâmetros físico-químicos medidos *in situ* em amostras de águas do Rio São Francisco e afluentes

<i>Ponto</i>	<i>Identificação</i>	<i>CE</i> ($\mu\text{S/cm}$)	<i>pH</i>	<i>Eh*</i> (<i>mV</i>)	<i>T</i> ($^{\circ}\text{C}$)
<i>Rio São Francisco</i>					
PSF1-MD	RSF: próximo à represa na margem direita	65	7,1	153	25,7
PSF4-MD	RSF: em frente à grota natural da barragem velha	70	7,3	156	24,3
PSF6-MD	RSF: 20m a jusante do ponto de lançamento de efluente	409	7,2	215	23,7
PSF7-MD	RSF: 50m a jusante da confluência com o córrego Consciência	93	7,1	170	24,0
PSF8-MD	RSF: imediatamente a jusante do córrego Retiro Velho	95	7,2	160	23,5
<i>Afluentes</i>					
PCS1-MD	Córrego Consciência: antes da ponte na margem direita	128	7,2	198	24,2
PLV2-Centro	Córrego Lavagem: barramento da Faz. Lavagem na calha central	1494	7,2	135	23,1

* Valor não corrigido para o eletrodo utilizado

A Tabela 7.2 apresenta os resultados das análises químicas das amostras coletadas, realizadas pela SGS-Geosol, e a sua comparação com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 de 2005. Os respectivos laudos encontram-se no Anexo II dessa dissertação.

Tabela 7.2: Parâmetros físico-químicos das amostras de águas do Rio São Francisco e de alguns afluentes.

<i>Ponto Parâmetro</i>	<i>PSF1 MD</i>	<i>PSF4 MD</i>	<i>PSF6 MD</i>	<i>PSF7 MD</i>	<i>PSF8 MD</i>	<i>PLV2 Centro</i>	<i>PCS1 MD</i>	CONAMA 357/05
pH	7,08	7,05	7,48	6,98	7,02	7,27	7,95	6 a 9
Eh (mV)	160,00	158,00	151,00	178,00	175,00	99,20	60,50	-
Condut.El (μ S/cm)	58,20	62,40	409,00	93,50	72,10	1622,00	83,50	-
Soli.Susp (mg solid susp/L)	< 10	15,00	20,00	< 10	< 10	< 10	12,00	-
Solid.Tot (mg solid tot/L)	66,00	66,00	309,00	81,00	69,00	1221,00	74,00	-
Ca Total (mg Ca/L)	8,09	8,30	21,00	7,72	6,99	223,00	6,28	-
Ca Dis. (mg Ca/L)	6,57	6,84	19,80	5,60	4,98	216,00	4,43	-
Mg Total (mg Mg/L)	1,37	1,36	40,20	4,19	2,43	79,40	3,32	-
Mg Dis. (mg Mg/L)	0,53	0,60	40,20	2,98	1,71	78,10	2,42	-
Zn Total (mg Zn/L)	0,16	0,13	0,16	0,24	0,13	< 0,01	0,21	0,18
Zn Dis. (mg Zn/L)	0,01	0,03	0,09	0,08	0,02	< 0,01	0,14	-
Na Total (mg Na/L)	4,01	4,06	2,90	4,15	3,99	33,20	6,10	-
Na Dis. (mg Na/L)	3,57	3,92	2,83	3,81	3,74	32,10	6,10	-
K Total (mg K/L)	1,53	1,57	1,79	1,69	1,70	2,50	1,78	-
K Dis. (mg K/L)	1,51	1,57	1,60	1,37	1,41	2,36	1,49	-
Mn Total (mg Mn/L)	< 0,02	< 0,02	0,28	< 0,02	< 0,02	0,19	0,06	0,10
Mn Dis. (mg Mn/L)	< 0,02	< 0,02	0,16	< 0,02	< 0,02	0,19	0,05	-
Sulfato (mg SO ₄ /L)	1,85	1,82	162,00	12,30	5,31	841,00	3,30	250
Cloreto (mg Cl-/L)	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	250
Alc.HCO ₃ ⁻ (mg CaCO ₃ /L)	29,00	30,00	58,00	30,00	30,00	71,00	40,00	-
Alc.CO ₃ ²⁻ (mg CaCO ₃ /L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
Alc.Total (mg CaCO ₃ /L)	29,00	30,00	58,00	30,00	30,00	71,00	40,00	-
N.Nitrico (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	0,14	0,16	0,22	0,15	0,29	0,20	0,09	-

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7.2, observa-se que os parâmetros zinco total, manganês total e sulfato, em alguns pontos (PSF6-MD, PSF7-MD, PLV2-Centro e PCS1-MD), em destaque na tabela, se apresentaram acima do estabelecido pela legislação em vigor (CONAMA, 2005). Ressalta-se, entretanto, que, de uma forma geral, os valores das concentrações de metais dissolvidos (amostra filtrada) são bastante inferiores aos valores de concentração de metais totais (amostra não filtrada). Importante lembrar que a toxicidade do metal está relacionada à fração solúvel e não à fração associada a partículas em suspensão, incluída na análise de metal total. Nos pontos que excederam a legislação também ocorre o mesmo, com exceção do parâmetro manganês no ponto PLV2-Centro, que também apresentou sulfato elevado (841mg/L). Esse ponto se encontra a jusante da barragem de disposição de rejeitos do processo hidrometalúrgico ricos em sulfatos de diversos metais.

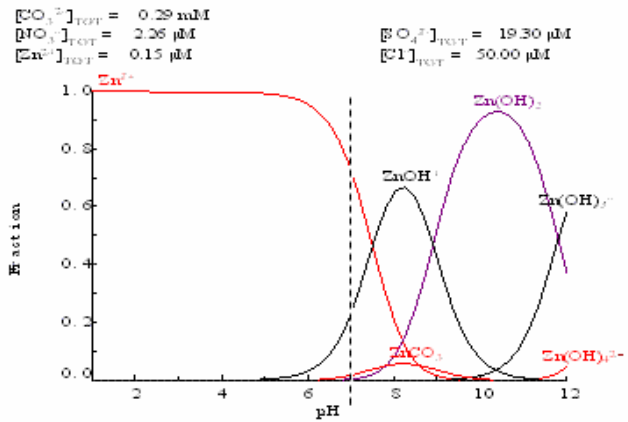
7.1.1 Especificação do zinco

A partir dos dados físico-químicos obtidos, foi possível fazer uma avaliação preliminar da especificação do zinco em função do pH, nas condições das amostras estudadas, importante para a interpretação dos resultados desse trabalho. Simulou-se a especificação do zinco em cada ponto estudado, em que se visualiza a fração do zinco que está na forma iônica (potencialmente tóxica).

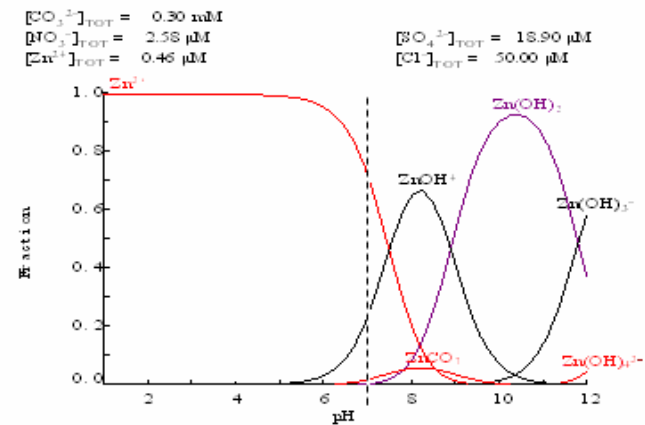
Utilizou-se o software MEDUSA, que utiliza o banco de dados de outro software denominado HYDRA, para a simulação da especificação (PUIGDOMENECH, 2001). Ressalta-se que o software MEDUSA não considera a complexação do zinco com matéria orgânica, portanto, superestima a biodisponibilidade do zinco em água.

A Figura 7.1 apresenta a especificação do Zn para as condições dos pontos PSF1-MD, PSF4-MD, PSF6-MD e PSF7-MD. A Figura 7.2 apresenta a especificação do zinco para as condições dos pontos PSF8-MD, PLV2-Centro e PCS1-MD.

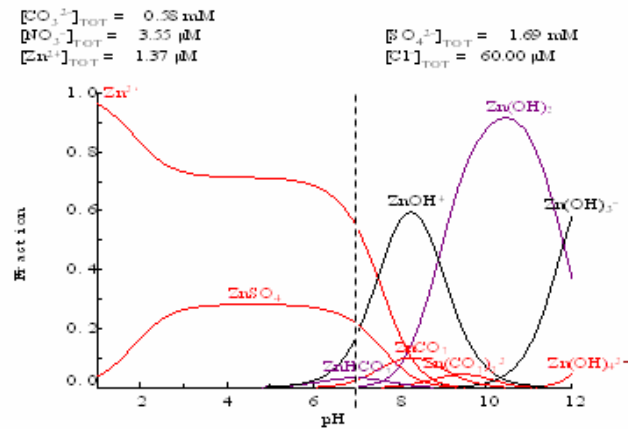
Especiação de zinco nas condições físico-químicas da amostra **PSF01**



Especiação de zinco nas condições físico-químicas da amostra **PSF04**



Especiação de zinco nas condições físico-químicas da amostra **PSF06**



Especiação de zinco nas condições físico-químicas da amostra **PSF07**

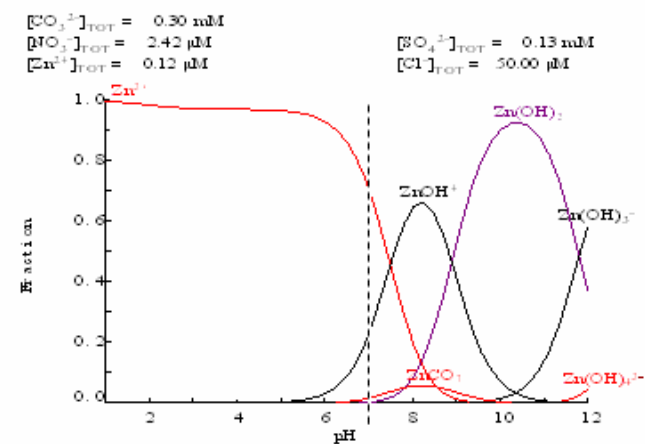
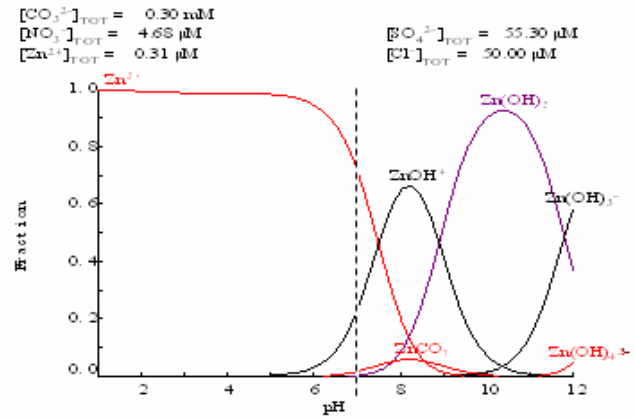
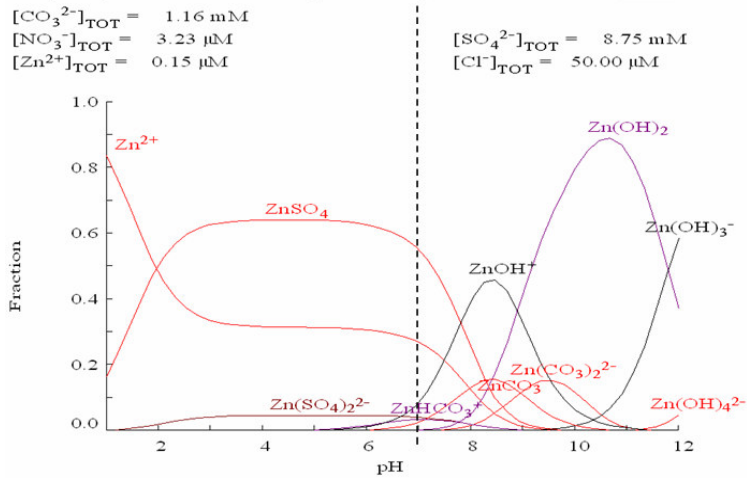


Figura 7.1: Gráficos das especiações de zinco, em função do pH, nas condições físico-químicas das amostras PSF1-MD, PSF4-MD, PSF6-MD e PSF7-MD.

Especiação de zinco nas condições físico-químicas da amostra PSF08



Especiação de zinco nas condições físico-químicas da amostra PLV02



Especiação de zinco nas condições físico-químicas da amostra PCS01

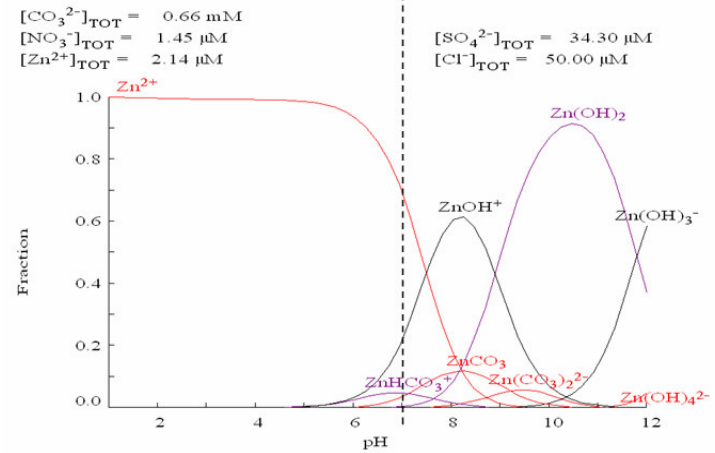


Figura 7.2: Gráficos das especiações de zinco, em função do pH, nas condições físico-químicas das amostras PSF8-MD, PLV2-Centro e PCS1-MD.

A partir dos gráficos mostrados nas Figuras 7.1 e 7.1, observa-se que nem todo o zinco solúvel ($<0,45\mu\text{m}$) encontrado nas amostras se apresentou sob a forma iônica, nas condições de pH estudadas. A partir de pH 6, observa-se um aumento da fração de zinco complexado com hidróxido e conseqüente diminuição da fração iônica livre. Ainda, devido à presença de outros constituintes na água, o zinco encontra-se complexado principalmente com: cloreto (PCS1-MD e PLV2-Centro), sulfato (PSF6-MD e PLV2-Centro).

A partir da simples análise dos gráficos de especiação, pode-se preliminarmente inferir que cerca de 80% do zinco solúvel presente nas amostras PSF1-MD, PSF4-MD, PSF7-MD, PSF8-MD e PCS1-MD se apresentam potencialmente biodisponíveis. As demais amostras apresentaram condições menos favoráveis à biodisponibilidade de zinco, devido principalmente às elevadas concentrações de sulfato. No ponto PSF6-MD, a fração de zinco solúvel (0,09mg/L), cerca de 60% se apresenta na forma de íons livres. O ponto PLV2-Centro apresentou condições ainda menos favoráveis à biodisponibilidade de zinco, além de uma baixa concentração do metal solúvel ($<0,01$).

Além da amostra PLV2-Centro, PSF1-MD, PSF4-MD e PSF8-MD também apresentaram baixas concentrações de zinco dissolvido. As amostras PSF7-MD, PSF6-MD e PCS1-MD apresentaram concentração mais elevada de zinco solúvel, sendo que PSF7-MD e PCS1-MD apresentam condições geoquímicas mais favoráveis à sua biodisponibilidade que PSF6-MD. Deve-se ter em conta, entretanto, que essa é uma análise bastante preliminar.

7.1.2 Matéria orgânica

As análises de carbono orgânico dissolvido, realizadas pela UFMG, foram feitas em replicata, conforme resultados apresentados na Tabela 7.3. O laudo da análise da UFMG se encontra no Anexo II dessa dissertação, junto com os outros laudos de análises físico-químicas.

Tabela 7.3: Resultados das análises de carbono orgânico dissolvido (DOC)

<i>Ponto</i>	<i>Identificação</i>	<i>DOC (mg/L)</i>	<i>DOC (mg/L) replicata</i>	<i>DOC (mg/L) média</i>
<i>Rio São Francisco</i>				
PSF1-MD	RSF: próximo à represa na margem direita	1,5	1,3	1,4
PSF4-MD	RSF: em frente à grota natural da barragem velha	1,1	0,9	1,0
PSF6-MD	RSF: 20m a jusante do ponto de lançamento de efluente	1,1	0,9	1,0
PSF7-MD	RSF: 50m a jusante da confluência com o córrego Consciência	1,2	1,1	1,2
PSF8-MD	RSF: imediatamente a jusante do córrego Retiro Velho	1,4	1,4	1,4
<i>Afluentes</i>				
PCS1-MD	Córrego Consciência: antes da ponte na margem direita	3,7	3,7	3,7
PLV2-Centro	Córrego Lavagem: barramento da Faz. Lavagem na calha central	1,6	1,9	1,8

Os pontos estudados apresentaram concentração de matéria orgânica dissolvida relevante, podendo influenciar na toxicidade do zinco devido a reações de complexação. Dos pontos analisados, o PCS1-MD, no Córrego Consciência, foi o que apresentou maior quantidade de carbono orgânico dissolvido.

7.2. Ensaios ecotoxicológicos

A Tabela 7.4 apresenta as respostas dos organismos às diversas concentrações de zinco, após 48 horas de exposição, e os respectivos valores de EC50, obtido a partir do método Trimmed Spearman-Kärber. Os laudos e relatório da TECAM se encontram apresentados no Anexo III. Ressalta-se que a TECAM realizou cálculos para as quantidades de zinco acrescidas às amostras que tiveram de ser refeitos considerando as concentrações de zinco nas amostras ensaiadas.

Tabela 7.4: Resposta dos ensaios realizados com *Ceriodaphnia dubia* ao acréscimo de zinco nas amostras do Rio São Francisco e afluentes, após 48h de exposição

								<i>EC50; 48h</i> <i>(mgZn/L)</i> <i>[Intervalo confiança]</i>
<u>PSF6-MD</u>								
Concentração Zn¹ (mg/L)	0,097	0,104	0,118	0,146	0,203	0,316	0,542	0,161 <i>[0,153-0,170]</i>
Mortalidade (%)	0	0	0	25	100	100	100	
<u>PLV2-Centro</u>								
Concentração Zn¹ (mg/L)	0,0171	0,024	0,038	0,067	0,123	0,236	0,462	0,101 <i>[0,084-0,122]</i>
Mortalidade (%)	0	0	0	25	65	95	100	
<u>PCS1-MD (diluída)²</u>								
Concentração Zn¹ (mg/L) [Diluição%]	0,071 [1,60]	0,072 [6,25]	0,075 [6,25]	0,079 [12,5]	0,088 [25]	0,105 [50]	0,140 [100]	0,094 <i>[0,092-0,097]</i>
Mortalidade (%)	0	0	0	0	15	100	100	
<u>Controle</u>								
Concentração Zn¹ (mg/L)	0,077	0,084	0,098	0,127	0,183	0,296	0,522	0,112 <i>[-]</i>
Mortalidade (%)	0	0	0	100	100	100	100	

¹ Assumiu-se que cada 1,000g de ZnSO₄ adicionado equivale a 0,226g de Zn. Para calcular o Zn contido nas águas de ensaio/ diluição, considerou-se concentração de zinco dissolvido conforme os laudos da Geosol (Tabela 7.2).

² O EC50 da amostra PCS1-MD foi encontrada a partir de diluições e sem acréscimo de solução estoque de ZnSO₄.

A Figura 7.3 apresenta os resultados da Tabela 7.4 na forma de gráficos da mortalidade versus concentração de zinco. Os EC50s para os diferentes ensaios podem ser visualizados no próprio gráfico da Figura 7.3. A partir do gráfico observa-se que os ensaios apresentaram respostas semelhantes, concentração crítica próximo de 0,1 mg/L, exceto o ensaio da amostra PSF6-MD, que se mostrou menos tóxica, inclusive, que a amostra controle, retirada de uma represa de São Paulo, livre de contaminantes, mas também de cátions e ânions majoritários e matéria orgânica que ajudam a atenuar a toxicidade do zinco.

Vale observar também que as concentrações de zinco dissolvido apresentaram-se inferiores aos respectivos valores de EC50 nas amostras do Córrego Lavagem ($EC50_{PLV2-Centro} = 0,101\mu\text{gZn/L}$; Zn dissolvido = $0,001\mu\text{gZn/L}$) e do Rio São Francisco ($EC50_{SF06} = 0,161\mu\text{gZn/L}$; Zn dissolvido = $0,09\mu\text{gZn/L}$). Essas amostras, portanto, não apresentam toxicidade aguda à *Ceriodaphnia dubia*.

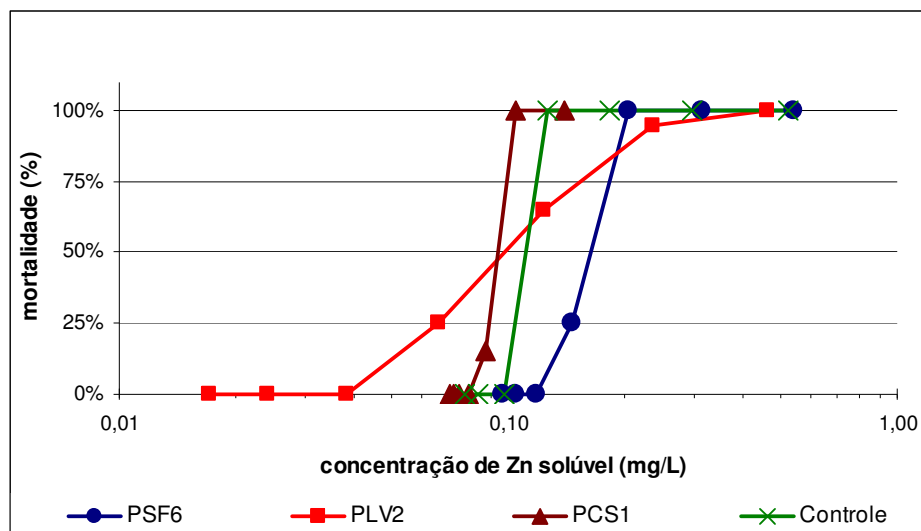


Figura 7.3: Gráfico das respostas dos organismos *C. dubia* em função do acréscimo de zinco às amostras PSF6-MD, PLV2-Centro e PCS1-MD (diluída).

7.3. Modelamento da biodisponibilidade

7.3.1 Especiação e toxicidade do zinco à *Daphnia magna*

Os dados de especiação e toxicidade do zinco (EC50), considerando o organismo *Daphnia magna*, para o qual o BLM está calibrado, estão apresentados na Tabela 7.5.

A partir do modo especiação do BLM foi possível predizer a fração de íons livres de zinco presente nas amostras analisadas (Tabela 7.5). Cerca de 60% da fração solúvel de zinco das amostras está na forma iônica livre, exceto no ponto PCS1-MD que apresentou apenas cerca de 25% do zinco dissolvido na forma iônica. Isso se deve à quantidade de matéria orgânica dissolvida: 3,7mg/L.

A partir dos dados previstos pelo modo toxicidade do BLM, o ponto PSF6-MD apresentou toxicidade menor que a maioria dos pontos simulados (Tabela 7.5), consistente com os ensaios de laboratório, embora tenham sido realizados com organismo diferente.

Tabela 7.5: Especiação do Zn para as amostras do Rio São Francisco e afluentes e previsão da toxicidade do Zn (EC50) para *Daphnia magna* nas condições amostradas

<i>Amostra</i>	<i>Zn diss</i> ($\mu\text{g/L}$)	<i>Zn livre</i> ¹ ($\mu\text{g/L}$)	<i>Zn-Org</i> ($\mu\text{g/L}$)	<i>Zn-Inorg</i> ($\mu\text{g/L}$)	<i>Zn-BL</i> ($\mu\text{g/gw}$)	<i>EC50</i> (mg Zn diss./L)
PSF1-MD	10	5,20	4,58	0,25	0,018	0,491
PSF4-MD	30	19,79	9,38	0,88	0,067	0,471
PSF6-MD	90	60,65	13,50	15,88	0,081	1,321
PSF7-MD	80	57,97	18,89	3,27	0,178	0,495
PSF8-MD	20	11,42	8,08	0,54	0,040	0,483
PLV2-Centro	10	5,67	1,52	2,82	0,003	4,768
PCS1-MD	140	33,69	97,60	9,01	0,107	0,782

¹Zn Livre representa a fração de zinco biodisponível

O ponto PLV2-Centro, por outro lado, apresentou uma toxicidade muito inferior a todas as demais amostras, contrariando o ensaio de laboratório. A previsão da baixa toxicidade pelo BLM deve-se às altas concentrações de sulfato, cálcio e magnésio. O BLM prevê que o sulfato se complexa com o zinco tornando-o indisponível e que o cálcio e o magnésio competem com o zinco por adsorção no ligante biótico.

A Tabela 7.6 apresenta a especiação do zinco inorgânico nas condições da amostra PLV2-Centro, quando a concentração do zinco dissolvido se equipara à concentração crítica (EC50). Observa-se que a maior parte do Zn complexado se encontra na forma de sulfato.

Tabela 7.6: Especiação do zinco nas condições da amostra PLV2-Centro, para uma concentração de zinco dissolvido igual a EC50

<i>Zn dissolvido (mg/L)</i>	4,77
<i>Zn livre (mg/L)</i>	3,13
<i>Zn-Inorg (mg/L)</i>	1,55
ZnOH (mgZn/L)	0,03
Zn(OH) ₂ (mgZn/L)	0,00
ZnSO ₄ (mgZn/L)	1,34
ZnCO ₃ (mgZn/L)	0,10
ZnCl (mgZn/L)	0,00
ZnHCO ₃ (mgZn/L)	0,07
<i>Zn-Org (mg/L)</i>	0,08

A toxicidade observada em laboratório pode ter tido como causa um outro contaminante, que o BLM não prevê. Os próprios componentes que amenizam a toxicidade Zn de acordo com o modelo (Ca⁺², Mg⁺² e SO₄⁻²), poderiam, em excesso, causar toxicidade aos organismos testados. Esse é um aspecto do problema que merece um estudo mais detalhado.

7.3.2 Calibração do Modelo BLM para *Ceriodaphnia dubia*

Para prever toxicidade para *Ceriodaphnia dubia* utilizando-se o BLM, foi necessário calibrar o modelo para esse organismo, a partir da substituição do valor de zinco dissolvido pelos resultados dos ensaios ecotoxicológicos de laboratório (LC50) nos dados de entrada do programa de computador do modelo. Como dado de saída do modo especiação, o modelo forneceu a concentração de zinco no ligante biótico (BL-Zn) que está associado ao valor de EC50 para o organismo do ensaio, ou seja, o valor de LA50.

Dessa forma, obteve-se os seguintes resultados apresentados na Tabela 7.7, de concentração crítica de metal adsorvido ao ligante biótico (LA50). Ressalta-se que o valor de LA50 deve ser constante para um mesmo metal e organismo, não dependendo de características de qualidade de água (PAQUIN *et al.*, 2002). No entanto, os valores obtidos se apresentaram diferentes.

Tabela 7.7: Concentrações críticas de zinco adsorvido ao ligante biótico, LA50, a partir de dados de LC50 de diferentes amostras

<i>Ponto</i>	<i>BL-Zn (nmol/gw)</i>	<i>BL-Zn (µg/gw)</i>
PSF6-MD	2,22	0,15
PLV2-Centro	0,40	0,03
PCS1-MD	0,86	0,06

Essa diferença pode ter ocorrido pela presença de outros tipos de contaminantes que interferiram nos resultados de LC50. Ou seja, a imobilidade dos organismos pode ter ocorrido devido a outro contaminante, diferente de metal. Assim, a quantidade de metal adsorvida no ligante biótico quando houve imobilidade de 50% dos indivíduos pode não ser a concentração crítica do zinco, interferindo no resultado da calibração do BLM. A causa da toxicidade das amostras poderia ser conhecida a partir da avaliação de identificação de toxicidade (*Toxicity Identification Evaluation - TIE*), que não foi realizada nessa etapa dos estudos devido aos custos elevados.

7.3.3 Toxicidade do zinco à *Ceriodaphnia dubia*

Uma vez calibrado o modelo, foi possível prever valores de LC50 de zinco para as amostras estudadas, tendo a *C.dubia* como organismo de interesse, conforme mostra a Tabela 7.8. A calibração foi realizada para as três amostras submetidas a ensaio ecotoxicológico e a predição de toxicidade foi realizada para todas as amostras estudadas.

Tabela 7.8: Previsão de toxicidade do zinco para a *Ceriodaphnia dubia* , para as condições dos pontos analisados, a partir da calibração do BLM com os dados das amostras PSF6-MD, PLV2-Centro e PCS1-MD

<i>Amostra</i>	<i>Zn dissolvido</i> (mg Zn diss./L)	<i>LC50 medido</i> (mg Zn diss./L)	<i>LC50_{BLM} (mg Zn diss./L)</i>		
			<i>calibrado</i> <i>por PSF6</i>	<i>calibrado</i> <i>por PLV2</i>	<i>calibrado</i> <i>por PCS1</i>
PSF1-MD	0,01		0,07	0,014	0,029
PSF4-MD	0,03		0,063	0,012	0,025
PSF6-MD	0,09	0,161	0,161	0,03	0,063
PSF7-MD	0,08		0,065	0,012	0,026
PSF8-MD	0,02		0,068	0,013	0,028
PLV2-Centro	0,01	0,101	0,557	0,101	0,213
PCS1-MD	0,14	0,094	0,171	0,058	0,094

Nota-se que os valores de LC50 encontrados para essas amostras do Rio São Francisco se apresentaram bastante inferiores ao encontrado na literatura, conforme se descreveu no item 5.2.5, p. 27 (EC50;48h=0,416 mg/L) (MUYSSSEN *et al.*, 2005).

A Figura 7.4 apresenta os gráficos dos valores de LC50 previstos pelo BLM versus aqueles medidos a partir de ensaios de laboratório para as três diferentes calibrações. Devido ao pequeno número de ensaios ecotoxicológicos e a discrepância dos valores, não foi possível determinar uma correlação positiva entre os pontos plotados nos gráficos, necessário para a validação da simulação. Note que os pontos encontram-se além da curva que limita a variação considerada aceitável para a validação da predição pelo BLM (20%).

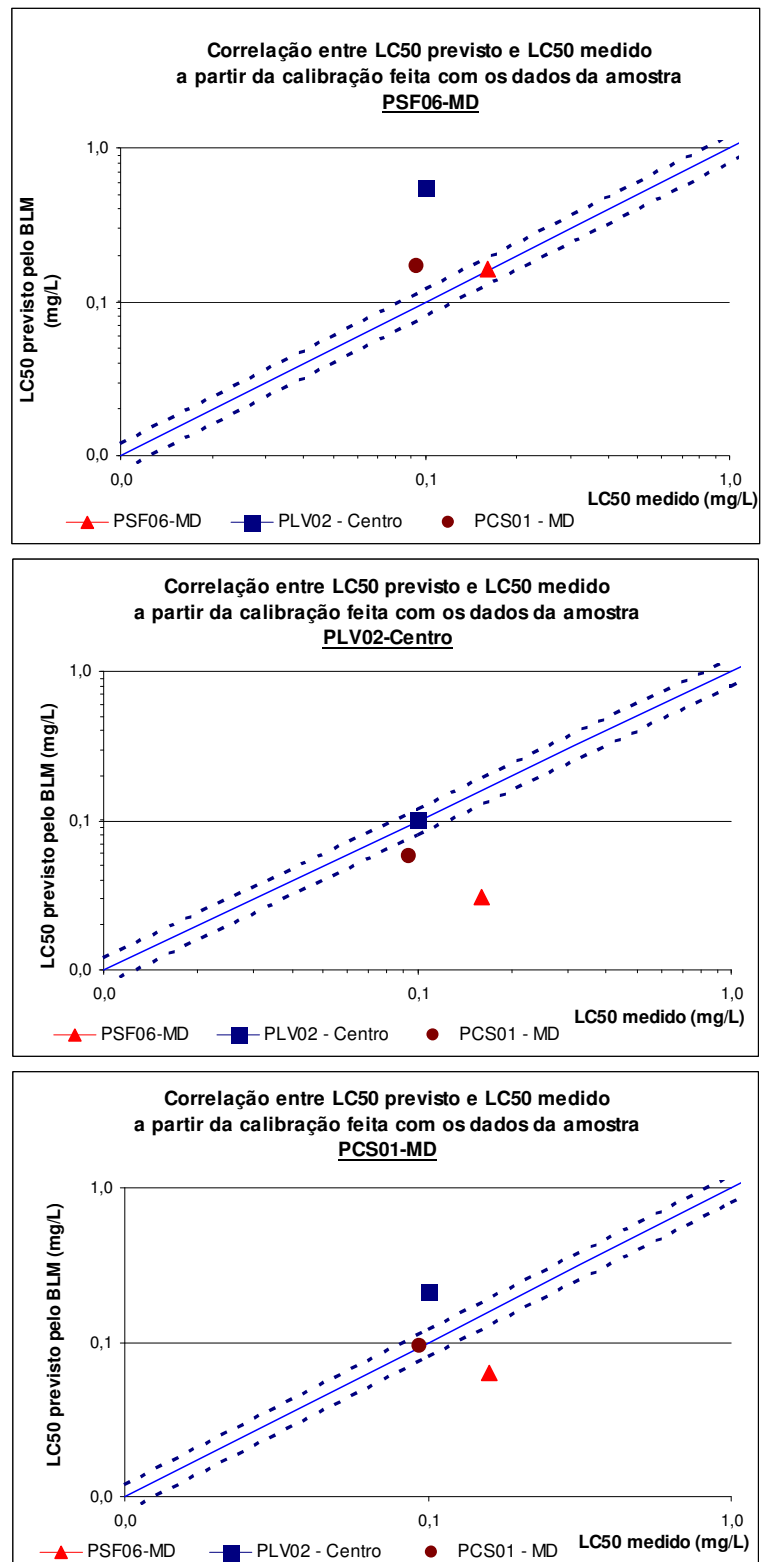


Figura 7.4: Gráficos de correlação entre LC50 previsto pelo BLM versus LC50 medido em laboratório para cada calibração realizada.

Na inviabilidade de se validar as simulações realizadas, há de se fazer algumas considerações sobre os resultados apresentados na Tabela 7.8, referentes às diferentes calibrações, que subsidiaram a determinação da toxicidade das amostras estudadas.

Primeiramente, conforme exposto anteriormente (item 7.3.1, p. 78), o valor simulado de LC50 para a amostra PLV2-Centro se apresentou discrepante do valor medido em laboratório. A calibração realizada com os dados desse ponto foi, portanto, desconsiderada para efeito de determinação da toxicidade do zinco.

Ainda, o ensaio ecotoxicológico com a amostra PCS1-MD para determinação do EC50 causou imobilidade de 100% dos organismos mesmo sem adição de zinco. A determinação do EC50 foi realizada a partir de diluições, sem adição de zinco ao meio, não havendo como prever a causa da imobilidade dos organismos. Os resultados obtidos a partir da calibração realizada com os dados desse ponto tampouco foram utilizados.

Por outro lado, o ensaio com a amostra PSF6-MD foi realizado a partir de acréscimo de zinco ao meio. A amostra sem adição de zinco (denominada amostra controle) não causou imobilidade de nenhum organismo. Portanto, provável que a imobilidade tenha sido causada primariamente pelo zinco adicionado. Ainda, o resultado obtido em laboratório foi consistente com o valor de LC50 previsto pelo BLM para *Daphnia magna* comparativamente com as outras duas amostras (Tabela 7.5). Dessa forma, considerou-se que os resultados de toxicidade previstos a partir da calibração do modelo com os dados da amostra PSF6-MD eram mais representativos.

Tendo em vista essas considerações e os dados da Tabela 7.8, verificou-se que apenas o ponto PSF7-MD apresentou concentração de zinco dissolvido, em destaque na tabela, acima do valor crítico (LC50), apresentando toxicidade aguda para *Ceriodaphnia dubia*. Embora a amostra PCS1-MD não tenha apresentado toxicidade aguda de acordo com os dados da simulação, o valor de LC50 previsto pelo BLM está muito próximo à concentração de zinco dissolvido presente nessa amostra. Esses resultados indicam que se deve estudar a viabilidade e os benefícios de remediação do Córrego Consciência, uma vez que esse ponto apresenta concentração de zinco além do que estabelece a

legislação (CONAMA 357, 2005 e COPAM 10, 1986) e próximo ao valor de LC50 previsto pelo BLM. Ainda, a concentração de zinco varia ao longo do ano (GOLDER^a, 2006) podendo apresentar valores que ultrapassem o valor de LC50 previsto. Uma melhoria de qualidade nas águas do Córrego Consciência (PCS1-MD) provavelmente influenciaria na qualidade das águas do Rio São Francisco a jusante de sua confluência (PSF7-MD).

Note-se que os valores de LC50 previstos pelo BLM e obtidos a partir de ensaios de laboratório se apresentaram inferiores àqueles estabelecidos pela legislação vigente (COPAM, 1986 e CONAMA, 2005). Entretanto, os valores não são comparáveis, pois a avaliação de toxicidade foi realizada sobre concentração de zinco solúvel, enquanto a legislação estabelece limites para zinco total.

Os estudos de AVS/SEM, sobre biodisponibilidade de metais em sedimento (capítulo 5.3.2), corroboram parcialmente com os resultados aqui apresentados, pois o comportamento do metal em água e sedimento é diferente. Os locais que apresentaram potencial de biodisponibilidade nos sedimentos foram os córregos Consciência e Lavagem. O Consciência apresentou elevada concentração de metal, embora também tenha apresentado elevada concentração de sulfeto secundário. Porém, esse sulfeto não é suficiente para “seqüestrar” todo o zinco presente nos sedimentos. O Córrego Lavagem apresentou potencial de biodisponibilidade por motivo diferente, por não conter nos sedimentos elevada quantidade de sulfeto secundário. Esse é um córrego de alteração recente, não há elevadas concentrações de metais em seus sedimentos de corrente, comparado aos outros locais estudados, mas tampouco há mecanismo de “seqüestramento” que favoreça a indisponibilidade dos metais nos sedimentos.

Uma análise integrada desses dois trabalhos nos permite concluir que esses dois córregos, Consciência e Lavagem, podem disponibilizar metal para a água. O Córrego Lavagem é capaz de receber zinco dissolvido em suas águas sem que isso implique em toxicidade, pelo menos para a *C.dubia*. Por outro lado, o Córrego Consciência já apresenta elevada concentração de zinco e suas águas são potencialmente tóxicas (*C.dubia*).

Importante ressaltar que o número de amostras é baixo para que essas conclusões sejam extrapoladas para outras condições. É importante fazer outras campanhas de análises e ensaios, para se conhecer a variação da biodisponibilidade do zinco ao longo do tempo e também referente a outros organismos. É muito importante que em um novo trabalho o número de ensaios ecotoxicológicos seja maior, haja vista a necessidade de calibrar o modelo para espécies tropicais.

8. CONCLUSÕES

O programa de computador Modelo do Ligante Biótico – BLM – foi desenvolvido para espécies de organismos e condições geoquímicas de climas temperados, mas pode ser facilmente adaptado, ou calibrado, para espécies tropicais. As condições geoquímicas de clima tropical, que podem interferir na especiação do zinco de forma diferente que em clima temperado, devem ser melhor investigadas e eventualmente incorporadas no BLM, visando a garantir maior fidelidade da simulação.

Os resultados encontrados nesse trabalho permitiram uma avaliação da biodisponibilidade de zinco nas águas do Rio São Francisco, na área de influência da Votorantim Metais, conforme inicialmente proposto. De uma maneira geral, também foi possível prever os valores de concentração crítica de zinco (LC50) condizentes com os ensaios de laboratório, exceto para a amostra PLV2-Centro, no Córrego Lavagem, em que se previu uma toxicidade bastante inferior à constatada em laboratório. Entretanto, o número de amostras é baixo para que essas conclusões sejam extrapoladas para outras condições. É importante fazer outras campanhas de análises e ensaios, para se conhecer a variação da biodisponibilidade do zinco ao longo do tempo e também potencial de toxicidade a outros organismos. Especialmente a predição de toxicidade apresentada nesse trabalho deve ser interpretada com restrição.

A biodisponibilidade de zinco nas águas estudadas se apresentou da seguinte forma (Tabela 7.5): PSF6-MD (60,65µg Zn /L) > PSF7-MD (57,97µg Zn /L) > PCS1-MD (33,69µg Zn /L) > PSF4-MD (19,79µg Zn /L) > PSF8-MD (11,42µg Zn /L) > PLV2-Centro (5,67µg Zn /L) > PSF1-MD (5,20µg Zn/L), sendo essa última a montante de todas as fontes de contaminação.

A toxicidade do zinco à *Ceriodaphnia dubia*, representada pelo valor de LC50, foi avaliado em laboratório, experimentalmente, e a partir de simulação com o BLM das características das amostras estudadas. A toxicidade simulada apresentou o seguinte perfil (Tabela 7.8): LC50_{PLV2-Centro} (0,557µgZn/L) > LC50_{PCS1-MD} (0,171µgZn/L) > LC50_{PSF6-MD} (0,161µgZn/L) > LC50_{PSF1-MD} (0,070µgZn/L) > LC50_{PSF8-MD} (0,068µgZn/L) > LC50_{PSF7-MD} (0,065µgZn/L) > LC50_{PSF4-MD} (0,063µgZn/L). Os ensaios de laboratório revelaram um perfil diferente: LC50_{PSF6-MD} (0,161mgZn/L) > LC50_{PLV2-}

$C_{\text{Centro}} (0,101 \text{ mgZn/L}) > LC50_{\text{PCS1-MD}} (0,094 \text{ mgZn/L})$. A diferença entre as toxicidades estimada e medida precisa ser melhor investigada, bem como a causa da toxicidade (TIE).

Comparando-se os resultados de predição de toxicidade obtidos a partir da calibração com o ponto PSF6-MD, considerada mais representativa (item 7.3.3, p. 81), com as concentrações de zinco dissolvido das amostras, verifica-se que o ponto PSF7-MD, a jusante da confluência com o córrego Consciência, apresentou toxicidade à *Ceriodaphnia dubia*. Esse resultado não pode ser extrapolado para outras espécies sem maiores investigações. O ponto PCS1-MD, no Córrego Consciência, apresentou valor de LC50 próximo à concentração de zinco dissolvido, que varia ao longo do ano. Em laboratório verificou-se toxicidade aguda para a amostra PCS1-MD. A diferença entre os valores de LC50 para o ponto PCS1-MD (medido x estimado) deve ser melhor investigada. Inicialmente, pode se atribuir a duas hipóteses: 1) a toxicidade observada em laboratório é causada por outros contaminantes (uma das limitações do BLM), o que explicaria valores diferentes de LA50 (Tabela 7.7); 2) a previsão de adsorção do zinco com a matéria orgânica prevista pelo módulo especiação do BLM não ocorre no ambiente estudado e a toxicidade foi, portanto, subestimada.

Independente de investigação mais detalhada de toxicidade do PCS1-MD e da sua causa, os resultados indicam que se deve estudar a viabilidade e os benefícios de remediação do Córrego Consciência, que ainda influenciaria na qualidade das águas do Rio São Francisco a jusante de sua confluência (PSF7-MD).

Interessante observar que, em todas as amostras estudadas, o valor de LC50 se apresentou inferior ao que se estabelece em legislação (COPAM, 1986 e CONAMA 357, 2005). Entretanto, o valor estabelecido refere-se ao metal total, incluindo partículas suspensas, enquanto que o trabalho apresentado faz referência a metal solúvel. Deve-se considerar também que a toxicidade prevista pelo BLM é aplicável a condições específicas, enquanto a legislação é aplicável a qualquer ambiente. Por fim, a toxicidade avaliada nesse trabalho refere-se ao organismo *Ceriodaphnia dubia*, bastante sensível em comparação a outros organismos aquáticos (Tabela 5.2). A predição de toxicidade do zinco para a *Daphnia magna* é inferior à *C. dubia* (Tabela 7.5).

9. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se a continuidade dos estudos aqui desenvolvidos visando a subsidiar uma interpretação mais ampla dos resultados obtidos até o momento, conforme abaixo listado:

- Realização de campanhas de análises físico-químicas e de ensaios ecotoxicológicos ao longo do ano hidrológico, verificando a influência das chuvas ou do nível do rio na biodisponibilidade e toxicidade do zinco aos organismos aquáticos.
- Incorporação do parâmetro cádmio nas análises físico-químicas visando a determinação de sua biodisponibilidade no trecho estudado, uma vez que o modelo BLM está calibrado para o metal cádmio e que esse metal está presente nas águas e sedimentos da região (GOLDER^a, 2006).
- Realização de maior número de ensaios ecotoxicológicos por campanha, preferencialmente contemplando outros organismos, visando a garantir uma maior confiabilidade dos resultados e também a correlacionar os resultados de toxicidade de zinco (e cádmio) a diferentes organismos.
- Identificar a causa de toxicidade nas amostras estudadas, a partir do método TIE – *Toxicity Identification Evaluation*.
- Estudar a influência da matéria orgânica na biodisponibilidade de zinco nas águas em estudo.

Propõe-se, por fim, a criação de um índice de correção de qualidade de água para a gestão de qualidade de águas da VM, tendo em vista que o valor de zinco estabelecido por CONAMA (2005) não reflete a potencial toxicidade do zinco à *Ceriodaphnia dubia*.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, H.E., Fu, G., DENG, B. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1441-1453, 1993.

ALLEN, H.E., HANSEN, D.J. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environmental Resource*, 68, p42-54, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. *NBR 9898*; Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. *NBR 9897*; Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. *NBR 12.713*; Ensaio de toxicidade aguda com *daphnia ssp* (*Cladocera*, *Crustacea*). Rio de Janeiro, 2004.

BARROS, M. M., PEZZATO, L. E., MIRANDA, E. C., Sá, M. V. C., SAMPAIO, F. G. Complexo zinco aminoácido em dietas práticas para a tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). *Acta Scientiarum. Animal Sciences*, v26, no. 4, p. 437-441, 2004.

BEATRICI, A. C., Avaliação da Fertilidade e Sensibilidade de *Daphnia similis* e *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera) submetidas a diferentes tipos de dietas e meios de cultivo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2004.

BENEDETTI, M.F., MILNE, C.F., KINNIBURGH, D.G., VAN RIEMSDIJK, W.H., KOOPAL, L.K. Metal ion binding to humic substance: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environmental Science Technology*, 29, p446–457, 1995.

BORGMANN, U. Methods for assessing the toxicological significance of metals in aquatic ecosystems: bio-accumulation-toxicity relationships, water concentrations and sediment spiking approaches. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 3, p277-289, 2000.

BROWN, D.S., ALLISON, J.D. MINTEQA1. An Equilibrium Metal Speciation Model. User's Manual. US Environmental Protection Agency, EPA/600/3-87/012, 1987.

CAMARGO, O. A., ALLEONI, L. R. F., CASAGRANDE, J. C. Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos no Solo. In: FERREIRA, M. E., CRUZ, M. C. P., RAIJ, B. V., ABREU, C. A. *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. Capítulo 5.

CAMPBELL, P.G.C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model in metal speciation and bioavailability. In: TESSIER, A., TURNER, D.R. (Eds.), *Aquatic Systems*, IUPAC, pp. 45–102, 1995.

CHENG, T., DE SCHAMPHELAERE, K., LOFTS, S., JANSSEN, C., ALLEN, H. E. Measurement and computation of zinc binding to natural dissolved organic matter in European surface waters. *Analytica Chimica Acta*, 542, p230-239, 2005.

CHEUNG, S. G, CHEUNG, R. Y. H. Effects of Heavy Metals on Oxygen Consumption and Ammonia Excretion in Green-Lipped Mussels (*Perna viridis*). *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 31, n. 4-12, p. 381-386, 1995

CHUKHLOVIN, A. B., TOKALOV, S. V., YAGUNOV, A. S., WESTENDORF, J., REINCKE, H., KARBE, L. In vitro suppression of thymocyte apoptosis by metal-rich complex environmental mixtures: potential role of zinc and cadmium excess. *The Science of the Total Environment*, 281, p153-163, 2001.

CLEARWATER, S. J., FARAG, A. M., MEYER, J. S. Bioavailability and toxicity of dietborne copper and zinc to fish. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 132, p269-313, 2002.

CONAMA 344. Estabelece diretrizes gerais e procedimentos mínimos para avaliação do material a ser dragado de áreas brasileiras, 25 de março de 2004.

CONAMA 357. 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, 17 de março de 2005.

COPAM 10. Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências, de 16 de dezembro de 1986.

DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., CANLI, M., LIERDE, V., FORREZ, I., VANHAECKE, F., JANSSEN, C.R. Reproductive toxicity of dietary zinc to *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, 70, p233-244, 2004.

DEMUELENAERE, R. G. A. *Caracterização de Propriedades de Transporte de metais pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC/RJ, 2004. 120p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Civil).

DI TORO, D. M., ALLEN, H. E., BERGMAN, H. L., MEYER, J. S., SANTORE, R. C., PAQUIN, P. The Biotic Ligand Model – A computational Approach for assessing the ecological effects of copper and other metals in aquatic systems. International Copper Association, Ltd. 2000.

FREITAS, E. C., ROCHA, O. Efeito da dureza total do meio de cultivo na sobrevivência do *cladóceros pseudosida ramosa* (Crustacea, Cladocera). Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos, 2006.

GIARRATANOVA, E., COMOGLIOVA, L., AMIN, O. Heavy metal toxicity in *Exosphaeroma gigas* (Crustacea, Isopoda) from the coastal zone of Beagle Channel. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2007 (*in press*).

GODINHO, H. P., GODINHO, A. L. Águas, peixes e pescadores do São Francisco das Minas Gerais. Belo Horizonte: PUC Minas, 2003. (<http://www.sfrancisco.bio.br/>)

GOLDER ASSOCIATES BRASIL. Interpretação das análises de sedimento segundo o método Geoquímico AVS/SEM. Rio de Janeiro, 2007.

GOLDER ASSOCIATES BRASIL^a. Relatório de Monitoramento da Votorantim Metais – Unidade Três Marias – de janeiro de 2003 a abril 2006. Belo Horizonte, 2006.

GOLDER ASSOCIATES BRASIL^b. Zoneamento da distribuição da contaminação de sedimentos do leito submerso do Rio São Francisco – Campanha prévia. Belo Horizonte, 2006.

GOLDER ASSOCIATES BRASIL^c. Avaliação de Risco à Saúde Humana na Área de Influência das Barragens de Rejeitos da Votorantim Metais – Unidade Três Marias. Rio de Janeiro, 2006. (http://www.tresmarias-mg.com.br/noticias_emeia_home.htm)

GOLDER ASSOCIATES BRASIL^d. Avaliação de Risco Ecológico na Área de Influência das barragens de Rejeitos da Votorantim Metais – Unidade Três Marias Rio de Janeiro, 2006.

HABTEC ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL Ltda. Plano Ambiental Integrado - Diagnóstico Participativo. Rio de Janeiro, 2006.

HEIJERICK, D. G., DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., JANSSEN C. R. Biotic ligand model development predicting Zn toxicity to the alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: possibilities and limitations. *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part C 133 p207-218, 2002.

HEIJERICK, D. G., DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., SPRANG, P. A., JANSSEN, C. R. Development of a chronic zinc biotic ligand model for *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 62, p1-10, 2005.

HUNT, D. T. E. Trace Metal Speciation and Toxicity to Aquatic Organisms - A Review. Technical Report 247, Water Research Centre, UK 1987.

HYDROQUAL, Inc., The Biotic Ligand Model Windows Interface, Version 2.1.2: User's Guide and Reference Manual. Nova Jersey, EUA. Abril, 2005.
(<http://www.hydroqual.com/blm>)

IIEGA (Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental). Avaliação das condições físicas, químicas, biológicas e toxicológicas da Represa de Três Marias e do Rio São Francisco, Trecho Represa Três Marias – Rio Abaeté. São Carlos, 2005.
(http://www.tresmarias-mg.com.br/noticias_semeia_home.htm).

IIEGA (Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental). Análise dos metais, pesticidas e herbicidas de água superficial e do sedimento e ensaio ecotoxicológico com *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, nos pontos determinados pela FEAM. São Carlos, 2006.

IIEGA (Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental). Condições Limnológicas e dos Contaminantes no Médio Rio São Francisco e Afluentes (Avaliação no Ciclo de um ano 2005-2006). São Carlos, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, Censo Agropecuário, 1996. (<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/>)

JANSSEN, C. R., HEIJERICK, D. G., DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., ALLEN, H.E. Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. *Environment International*, 28, p793- 800, 2003.

KING C. K., GALE S. A., HYNE, R. V., STAUBER J. L., SIMPSON, S. L., HICKEY C. W. Sensitivities of Australian and New Zealand amphipods to copper and zinc in waters and metal-spiked sediments. *Chemosphere*, 63, p1466-1476, 2006.

LANGMUIR, D. Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall, EUA, 1997.

LIAO. C. M., CHANG, K. L., CHEN, B. C., CHOU, Y. H., LIN, M. C. Shell of abalone *Haliotis diversicolor supertexta* can eliminate waterborne zinc biokinetically. *Bioresource Technology*, 91, p117-121, 2004.

MALLATT, J. Fish gill structural changes induced by toxicants and other irritants: a statistical review. *Canadian Journal of Fishery Aquatic Science*, 42, p630-648, 1995.

MATSUO A. Y.O., WOOD C. M., VAL A. L. Effects of copper and cadmium on ion transport and gill metal binding in the Amazonian teleost tambaqui (*Colossoma macropomum*) in extremely soft water. *Aquatic Toxicology*, 74, p351-364, 2005.

MOREL, F.M. Complexation: trace metals and microorganisms. *Principles of Aquatic Chemistry*, 1983.

MUYSSSEN, B. T. A., BOSSUYT, B. T. A., JANSSEN, C. R. Inter and intra species variation in acute zinc tolerance of field collected cladoceran population. *Chemosphere* 61, p1159-1167, 2005.

MUYSSSEN, B. T. A., DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., JANSSEN, C. R. Mechanisms of chronic waterborne Zn toxicity in *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, 77, p393-401, 2006.

NIYOGI, S., WOOD, C. M. Interaction between dietary calcium supplementation and chronic waterborne zinc exposure in juvenile rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part C 143, p94-102, 2006.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. *Environment Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment, No. 55: Detailed Review Paper on Aquatic Arthropods in Life Cycle Toxicity Test with Emphasis on Developmental, Reproductive and Endocrine Disruptive Effects*. Paris, 2006.

PAGENKOPF, G.K., RUSSO, R.C., THURSTON, R.V. Effect of complexation on toxicity of copper to fishes. *J. Fishery Resource Board of Canada*, 31, 462–465, 1974.

PAGENKOPF, G.K. Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation, pH, and water hardness. *Environmental Science Technology*, 17, p342–347, 1983.

PAQUIN, P. R., SANTORE, R. C., WU, K. B., KAVVADAS, C. D., DI TORO, D. M.. The Biotic Ligand Model: a model of the acute toxicity of metals to aquatic life. *Environmental Science & Policy*, 3, p175-182, 2000.

PAQUIN, P.R., DI TORO, D.M., SANTORE, R.C., TRIVEDI, D., Wu, K.B. A biotic ligand model of the acute toxicity of metals - Application to fish and Daphnia exposure to silver. USEPA-822-E-99-001, p3-102, 1999.

PAQUIN, P. R., GORSUCH, J. W., APTE, S., BATLEY, G. E., BOWLES, K. C., CAMPBELL, P. G. C., DELOS, C. G., DI TORO, D. M., DWYER, R. L., GALVEZ, F., GENSEMER, R. W., GOSS, G. G., HOGSTRAND, C., JANSSEN, C. R., MCGEER, J. C., NADDY, R. B., PLAYLE, R. C., SANTORE, R. C., SCHNEIDER, U., STUBBLEFIELD, W. A., WOOD, C. M., WUA, K. B. The Biotic Ligand Model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part C 133, p3-35, 2002.

PLAYLE, R.C., GENSEMER, R.W., DIXON, D.G. Copper accumulation on gills of fathead minnows: influence of water hardness, complexation and pH on the gill microenvironment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11, p381–391, 1992.

PUIGDOMENECH, I. Hydrochemical Equilibrium Constants Database – HYDRA e Chemical Equilibrium Diagrams – MEDUSA. 2001 (<http://www.kemi.kth.se/medusa/>)

RANVILLE, J., BLUMENSTEIN, E., ADAMS, M., CHOATE, L., SMITH, K., WILDEMAN, T. Integrating Bioavailability Approaches into Waste Rock Evaluations, International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), EUA, 2006.

SANTORE, R.C., DRISCOLL, C.T.. The CHESS Model for Calculating Chemical Equilibria in Soils and Solutions. *Chemical Equilibrium and Reaction Models*, 42, 1995.

SANTORE, R.C., DI TORO, D.M., PAQUIN, P.R., ALLEN, H.E., MEYER, J.S. A biotic ligand model of the acute toxicity of metals - Application to acute copper toxicity in freshwater fish and *Daphnia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20, 2397–2402, 2001.

SANTORE, R. C., MATHEW, R., PAQUIN, P. R., DI TORO, D. M. Application of the biotic ligand model to predicting zinc toxicity to rainbow trout, fathead minnow, and *Daphnia magna*. *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part C 133, p271s-285s, 2002.

SCOTT, G. R., SLOMAN, K. A. The effects of environmental pollutants on complex fish behaviour: integrating behavioural and physiological indicators of toxicity. *Aquatic Toxicology*, 68, p369-392, 2004.

SLAVEYKOVA, V. I., WILKINSON, K. J. Predicting the Bioavailability of Metals and Metal Complexes: Critical Review of the Biotoc Ligand Model. *Environmental Chemistry*, 2, p9-24, 2005.

SPRAGUE, J.B. Factors that modify toxicity. In: Rand, G.M., Petrocelli, S.R. (Eds.). *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Hemisphere Publishing Co., p124-163, 1985.

STUMM, W., MORGAN. J. J. Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Wiley Interscience, Canadá, 1996.

SUASSUNA, J. Transposição do Rio São Francisco na Perspectiva do Brasil Real. *Fundação Joaquim Nabuco*, Recife, 2001.

(<http://www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/recalque.html>)

TECAM – TECNOLOGIA AMBIENTAL. Teste de toxicidade aguda com Ceriodaphnia Dubia para a amostra ASP-Cod 03. Relatório final RL11549-06CD. São Paulo, 2007.

TECAM – Tecnologia Ambiental Ltda.. Teste de toxicidade aguda com Ceriodaphnia Dubia para o projeto zinco. Relatório final RL9598-06CD. São Paulo, 2006.

TEMPLETON, D. M., ARIESE, F., CORNELIS, R., DANIELSSON, L. G., MUNTAU, H., LEEUWEN, H., LOBINSKI, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements; Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Applied Chemistry - IUPAC*, v72, n8, p1453-1470, 2000.
(<http://www.iupac.org/publications/pac/2000/7208/7208templeton.html>)

TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particular Trace Metal. *Analytical Chemistry*, 51 (7):844-851, 1979.

TIPPING, E. WHAM - A Chemical Equilibrium Model and Computer Code For Waters, Sediments and Soils Incorporating a Discrete Site/ Electrostatic Model of Ion-binding by Humic Substances. *Computer and Geosciences*, 20, p973–1023, 1994.

TSIRIDIS, V., PETALA, M., SAMARAS, P., HADJISPYROU, S., SAKELLAROPOULOS, G., KUNGOLOS, A. Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63, p158–167, 2006.

TUNDISI, J. G, JORGENSEN, S. E., VOLLENWEIDER, R. A., *Diretrizes para o Gerenciamento de Lagos; Volume 1: Princípios para o Gerenciamento de Lagos*. São Carlos: United Nations Environmental Programme - UNEP, Instituto Internacional de Ecologia - IIE, International Lake Environmental Committee - ILEC, 2000. 202 p.

US DHHS - U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Toxicological Profile for Zinc. Public Health Service - PHS, Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR. EUA, 2005.
(<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.html>)

US EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. User's guide - Trimmed Spearman-Kärber (TKS) Program version 1.5, Ecological Monitoring Research Division, Environmental Monitoring Systems Laboratory. EUA.
(<http://www.epa.gov/nerleerd/stat2.htm>)

US EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Aquatic Life Ambient Freshwater Quality Criteria - Copper, EPA-822-R-07-001, EUA, 2007.
(<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/aqlife.html>)

US EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Human Health Evaluation Manual: Part A. EUA, 1989.

US EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Guideline for Ecological Risk Assessment. EPA/630/R095/002F, 175p, EUA, 1998.

VANTHUYNE, M., MAES, A. Metal speciation Metal speciation in sulphidic sediments: A new method based on oxidation kinetics modelling in the presence of EDTA. *Science of the Total Environment*. Maio, 2006.

VASCONCELOS, F. Plano de Coleta de Amostras de Água do Rio São Francisco e Afluentes para Utilização no Modelo BLM. Agosto, 2006.

WESTALL, J.C., ZACHARY, J.L., MOREL, F.M.M.. A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems. Technical Note 18. Department of Civil Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 1976.

WILLIAMS, D. R. Chemical speciation contributing to research knowledge and everyday life. *Coordination Chemistry Reviews*, 185-186, p177-188, 1999.

WOOD, C.M., ADAMS, W.J., ANKLEY, G.T. Environmental toxicology of metals. In: Bergman, H.L., Dorward-King, E.J. (Eds.), Reassessment of metals criteria for aquatic life protection: priorities for research and implementation. *SETAC Press*, p 31-55, 1997.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO, Environmental Health Criteria, 221, Zinc. Genebra, 2001. (http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_221/en/).

ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática; Princípios e Aplicações*. 19ª edição. São Carlos: RiMa, 2006. 478p.

ZITKO, V.. Structure-activity relations and the toxicity of trace elements to aquatic biota. *Proceedings of Toxicity to Biota of Metal Forms in Natural Water*. International Joint Commission, p9-32, 1976.

ZITKO, V., CARSON, W.V., CARSON, W.G.. Prediction of incipient lethal levels of copper to juvenile Atlantic salmon in the presence of humic acid by cupric electrode. *Bull. Environmental Contamination Toxicology*, 10, 265-271, 1973.

DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR

Débora Fernandes Almeida graduou-se em Engenharia de Minas em 2002, pela Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, e em Gestão Ambiental em 2001, pela Universidade Técnica de Brandenburgo – BTU, na Alemanha, tendo elaborado monografia em “Drenagem Ácida de Mina”. Estudou também na Universidade Nacional Autônoma do México durante um intercâmbio acadêmico. Atuou na área de meio ambiente, como consultora da Fundação Estadual de Meio Ambiente – FEAM, e na área de mineração, como *trainee* de planejamento de lavra na Cia. Vale do Rio Doce. Atualmente trabalha na Votorantim Metais Zinco S.A., em Três Marias/MG, onde atua como coordenadora de meio ambiente desde 2005.

ANEXO I - FOTOS DA CAMPANHA DE COLETA



FOTO 1: Coleta de água no Rio São Francisco (PSF4-MD) com a garrafa “Van-Dorn”.



FOTO 2: Filtração de amostra em campo, utilizando elemento filtrante de nylon (0,45µm), para análise de metais solúveis - detalhe do filtro no canto inferior direito.



FOTO 3: Filtração da amostra em campo, para análise de matéria orgânica dissolvida.



FOTO 4: Coleta de água no Rio São Francisco, a jusante do lançamento de efluente (PSF6-MD), para ensaio ecotoxicológico.



FOTO 5: Calibração do eletrodo para medição de parâmetros físico químicos de campo: pH, Eh, condutividade elétrica e temperatura.



FOTO 6: Coleta de água para análise de metal total.



FOTO 7: Conservação das amostras em caixa de isopor com gelo.

ANEXO II - LAUDOS DAS ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS

Para: Golder Associates Brasil Ltda
 ATT: Flávio Vasconcelos
 Geoquímico Sênior
 Email: fvasconcelos@golder.com.br



LAUDO DE ANÁLISE

Laudo nº: HM 42/2006.

Procedência da amostra: Golder Associates do Brasil

Serviço solicitado: Análise Carbono Orgânico Total

Número de amostras: 07

Os resultados de análises de carbono orgânico total para as amostras enviadas estão apresentados na Tabela I. As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu mod. TOC-VCSN. A análise de carbono total (TC) baseia-se na oxidação ou decomposição de todo carbono contido na amostra a CO₂ no tubo de combustão a 680°C. Na análise de carbono inorgânico (IC) a amostra é acidificação e o gás carbônico gerado pela decomposição dos carbonatos é purgado com O₂ e analisado, o carbono orgânico total (TOC) é obtido pela diferença entre o TC e IC.

Tabela I – Análise de carbono orgânico total (TOC) em amostras aquosas

Código do laboratório	Identificação da amostra	TOC (mg/L)
HM 206/06	ASP-1	1,1
HM 206/06 rep	ASP-1	0,9
HM 207/06	ASP-2	1,6
HM 207/06 rep*	ASP-2	1,9
HM 208/06	ASP-3	3,7
HM 208/06 rep	ASP-3	3,7
HM 209/06	ASB-1	1,5
HM 209/06 rep	ASB-1	1,3
HM 210/06	ASB-2	1,1
HM 210/06 rep	ASB-2	0,9
HM 211/06	ASB-3	1,2
HM 211/06 rep	ASB-3	1,1
HM 212/06	ASB-4	1,4
HM 212/06 rep	ASB-4.	1,4

Belo Horizonte, 29 de Setembro de 2006.

Cláudia Lima
 Cláudia Lima, Dr.
 Chefe do Laboratório de Processamento Aquoso e
 Caracterização de Sólidos Particulados



SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.
 Rua São Vicente, 255B - Belo Horizonte - MG
 Bairro Olhos d'Água - Cep: 30.390-570
 Fone: (31) 2122-0022 - Fax: (31) 2122-0023

Golder Associates Brasil Ltda.
 Attn : Flávio Vasconcelos

segunda-feira, 16 de outubro de 2006
 Data rec. : 12 setembro 2006
 SGL Report : **SG4115-SEP06**
 Ref. Cliente : Pedido 12/09/06

Av. Barão Homem de Melo, 4484 -andar 4, Estoril - Belo Horizonte
 MG, CEP : 30450-250
 Phone: (31) 2121-9800 / 9718-8209, Fax:(31) 2121-9801

CERTIFICADO DE ANÁLISES

Sample ID	Alc.HCO3- mg CaCO3/L	Alc.Total mg CaCO3/L	Cloreto mg Cl-/L	N.Nitrico mg NO3-N/L	Alc.CO3= mg CaCO3/L	Soli.Susp mg solid susp/L	Solid.Tot mg solid tot/L	Sulfato mg SO4/L
1: ASP-1	58	58	< 2,0	0,22	N.D.	20,0	309	162
2: ASP-2	71	71	< 2,0	0,20	N.D.	< 10,0	1221	841
3: ASP-3	40	40	< 2,0	0,09	N.D.	12,0	74	3,30
4-STD: ARAMB	---	10	20	0,25	---	---	204	10,3
5: Data de realização dos ensaios	12-set-06	12-set-06	18-set-06	13-set-06	12-set-06	15-set-06	15-set-06	04-out-06
6: Método	2320-B	2320-B	4500Cl-B	4500NO3-B	2320-B	2540-D	2540-B	4500SO4-E

Sample ID	pH	Eh mV	Conduct.EI µS/cm	Ca Total mg Ca/L	Ca Dis. mg Ca/L	Mg Total mg Mg/L	Mg Dis. mg Mg/L	Zn Tot. mg Zn/L
1: ASP-1	7,48	151	409	21,0	19,8	40,2	40,2	0,18
2: ASP-2	7,27	99,2	1822	223	216	79,4	78,1	< 0,01
3: ASP-3	7,95	80,5	83,5	6,28	4,43	3,32	2,42	0,21
4-STD: ARAMB	6,83	---	142	---	---	---	---	0,17
5: Data de realização dos ensaios	12-set-06	12-set-06	12-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06
6: Método	4500H+-B	2580-B	2510-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	Zn Dis. mg Zn/L	Na Total mg Na/L	Na Dis. mg Na/L	K Total mg K/L	K Dis. mg K/L	Mn Total mg Mn/L	Mn Dis. mg Mn/L	Pb Total mg Pb/L
1: ASP-1	0,09	2,90	2,83	1,79	1,60	0,28	0,18	< 0,01
2: ASP-2	< 0,01	33,2	32,1	2,60	2,36	0,19	0,19	< 0,01
3: ASP-3	0,14	6,10	6,10	1,78	1,49	0,08	0,05	< 0,01
4-STD: ARAMB	0,17	---	---	---	---	0,15	0,15	---
5: Data de realização dos ensaios	19-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06
6: Método	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	Pb Dis. mg Pb/L	Cu Total mg Cu/L	Cu Dis. mg Cu/L	Cr Total mg Cr/L	Cr Dis. mg Cr/L	Hg Total mg Hg/L	Hg Dis. mg Hg/L	Fe Total mg Fe/L	Al Total mg Al/L
1: ASP-1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,0002	< 0,0002	< 0,05	0,17
2: ASP-2	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,0002	< 0,0002	0,38	0,10
3: ASP-3	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,0002	< 0,0002	0,46	0,13
4-STD: ARAMB	---	0,07	0,07	0,18	0,18	0,0008	0,0008	0,17	0,49
5: Data de realização dos ensaios	19-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06	19-set-06	27-set-06	27-set-06	19-set-06	19-set-06
6: Método	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3112-B	3112-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	As Total mg As/L	Cd Total mg Cd/L
1: ASP-1	< 0,01	< 0,001
2: ASP-2	< 0,01	< 0,001
3: ASP-3	< 0,01	< 0,001
4-STD: ARAMB	0,10	---
5: Data de realização dos ensaios	21-set-06	19-set-06
6: Método	3114-B	3030,3120-B

Online LIMS

Página 1 de 2

Certificados ISO 9001:2000 e ISO 14001:2004 (ABS 32982 e ABS 39911).

Os resultados expressos neste Certificado se referem somente ao material recebido.

Proibida a reprodução parcial deste documento.

Dados de emissão conferidos por: Frâncio de Castro.



SGL Report : SG4115-SEP06

Matriz: líquida (água).
Responsável pela amostragem: Cliente.
Local de amostragem: não informado pelo cliente.
Amostra analisada em duplicata para sólidos suspensos, erro medio 6.9%
N.D.: Não Detectado.
Amostra com identificação STD: Amostra de Referência para Controle de Qualidade.
Referência Analítica: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 21º Ed. (2005).

Eduardo Lyse Carvalho
CRQ IV 04125181
Diretor Técnico


SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.

Rua São Vicente, 255B - Belo Horizonte - MG

Bairro Olhos d'Água - Cep: 30.390-570

Fone: (31) 2122-0022 - Fax: (31) 2122-0023

Golder Associates Brasil Ltda.

Attn: Flávio Vasconcelos

segunda-feira, 16 de outubro de 2006

Data rec.: 13 setembro 2006

SGL Report: SG4165-SEP06

Ref. Cliente: Pedido 13/09/06

Av. Barão Homem de Melo, 4484 -andar 4, Estoril - Belo Horizonte

MG, CEP: 30450-250

Phone: (31) 2121-9800 / 9718-8209, Fax:(31) 2121-9801

CERTIFICADO DE ANÁLISES

Sample ID	Alc.HCO3- mg CaCO3/L	Alc.Total mg CaCO3/L	Cloreto mg Cl-L	N.Nitrico mg NO3-N/L	Alc.CO3= mg CaCO3/L	Soli.Susp mg solid susp/L	Solid.Tot mg solid tot/L	Sulfato mg SO4/L	pH
1: ASB-1	29	29	< 2,0	0.14	N.D.	< 10.0	66.0	1.85	7.08
2: ASB-2	30	30	< 2,0	0.16	N.D.	15.0	66.0	1.82	7.05
3: ASB-3	30	30	< 2,0	0.15	N.D.	< 10.0	81.0	12.3	6.98
4: ASB-4	30	30	< 2,0	0.29	N.D.	< 10.0	69.0	5.31	7.02
5-STD: ARAMB	---	10	20	0.26	---	---	199	10.3	6.88
6: Data de realização dos ensaios	13-set-06	13-set-06	03-out-06	14-set-06	13-set-06	18-set-06	18-set-06	04-out-06	13-set-06
7: Método	2320-B	2320-B	4600CH-B	4600NO3-B	2320-B	2540-D	2540-B	4600SO4-E	4500H+B

Sample ID	Eh mV	ConductEI µS/cm	Ca Total mg Ca/L	Ca Dis. mg Ca/L	Mg Total mg Mg/L	Mg Dis. mg Mg/L	Zn Tot. mg Zn/L	Zn Dis. mg Zn/L	Na Total mg Na/L
1: ASB-1	160	58.2	8.09	8.57	1.37	0.53	0.16	0.01	4.01
2: ASB-2	158	62.4	8.30	8.84	1.36	0.60	0.13	0.03	4.06
3: ASB-3	178	93.5	7.72	5.80	4.19	2.98	0.24	0.08	4.15
4: ASB-4	175	72.1	8.99	4.98	2.43	1.71	0.13	0.02	3.99
5-STD: ARAMB	---	141	---	---	---	---	0.14	0.14	---
6: Data de realização dos ensaios	13-set-06	13-set-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06
7: Método	2560-B	2510-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	Na Dis. mg Na/L	K Total mg K/L	K Dis. mg K/L	Mn Total mg Mn/L	Mn Dis. mg Mn/L	Fe Total mg Fe/L	Fe Dis. mg Fe/L	Al Total mg Al/L	Al Dis. mg Al/L
1: ASB-1	3.67	1.53	1.51	< 0.02	< 0.02	0.13	0.08	0.07	< 0.06
2: ASB-2	3.62	1.57	1.57	< 0.02	< 0.02	0.21	< 0.05	0.12	< 0.06
3: ASB-3	3.81	1.69	1.37	< 0.02	< 0.02	0.14	0.10	< 0.05	< 0.06
4: ASB-4	3.74	1.70	1.41	< 0.02	< 0.02	0.11	< 0.05	< 0.05	< 0.06
5-STD: ARAMB	---	---	---	0.13	0.13	0.12	0.12	0.62	0.52
6: Data de realização dos ensaios	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06
7: Método	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	As Total mg As/L	As Dis. mg As/L	Cd Total mg Cd/L	Cd Dis. mg Cd/L	Pb Total mg Pb/L	Pb Dis. mg Pb/L	Cu Total mg Cu/L	Cu Dis. mg Cu/L	Cr Total mg Cr/L	Cr Dis. mg Cr/L
1: ASB-1	< 0.01	< 0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
2: ASB-2	< 0.01	< 0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
3: ASB-3	< 0.01	< 0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
4: ASB-4	< 0.01	< 0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
5-STD: ARAMB	0.10	0.10	---	---	---	---	0.06	0.06	0.15	0.15
6: Data de realização dos ensaios	02-out-06	02-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06	06-out-06
7: Método	3114-B	3114-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	Hg Total mg Hg/L	Hg Dis. mg Hg/L
1: ASB-1	< 0.0002	< 0.0002
2: ASB-2	< 0.0002	< 0.0002
3: ASB-3	< 0.0002	< 0.0002
4: ASB-4	< 0.0002	< 0.0002
5-STD: ARAMB	0.0008	0.0008
6: Data de realização dos ensaios	28-set-06	28-set-06
7: Método	3114-B	3114-B

OnLine LIMS

Matriz: líquida (água).

Responsável pela amostragem: Cliente.

Página 1 de 2

Certificados ISO 9001:2000 e ISO 14001:2004 (ABS 32982 e ABS 39911).

Os resultados expressos neste Certificado se referem somente ao material recebido.

Proibida a reprodução parcial deste documento.

Dados de emissão conferidos por: Frâncio de Castro.



SGL Report : SG4165-SEP06

Local de amostragem: não informado pelo cliente.
Amostra analisada em duplicata para sólidos suspensos, erro medio 3.4%
N.D.: Não Detectado.
Amostra com identificação STD: Amostra de Referência para Controle de Qualidade.
Referência Analítica: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 21^o
Ed. (2005).

Eduardo Lyse Carvalho
CRQ IV 04125181
Diretor Técnico


SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.

Rua São Vicente, 255B - Belo Horizonte - MG

Bairro Olhos d'Água - Cep: 30.390-570

Fone: (31) 2122-0022 - Fax: (31) 2122-0023

Golder Associates Brasil Ltda.

Attn : Edivane A. Oliveira

segunda-feira, 16 de outubro de 2006

Data rec. : 14 setembro 2006

SGL Report : SG4166-SEP06

Ref. Cliente : Pedido 14/09/06

Av. Barão Homem de Melo, 4484 -andar 4, Estoril - Belo Horizonte

MG, CEP : 30450-250

Phone: (31) 2121-9800 / 9718-8209, Fax:(31) 2121-9801

CERTIFICADO DE ANÁLISES

Sample ID	Alc.HCO3- mg CaCO3/L	Alc.Total mg CaCO3/L	Cloreto mg Cl-L	N.Nitrico mg NO3-N/L	Alc.CO3= mg CaCO3/L	Soli.Susp mg solid susp/L	N mg solid tot/L	Sulfato mg SO4/L	pH
1: ASB-7	30	30	< 2.0	0.16	N.D.	< 10.0	67.7	4.63	7.86
2: ASB-8	28	28	< 2.0	0.15	N.D.	< 10.0	52.0	4.44	7.85
3: ASB-9	32	32	< 2.0	0.15	N.D.	< 10.0	63.0	2.54	7.58
4: ASB-10	38	38	< 2.0	0.06	N.D.	< 10.0	71.5	1.77	7.59
5-STD: ARAMB	---	10	20	0.26	---	---	199	10.3	8.89
6: Data de realização dos ensaios	14-set-06	14-set-06	03-out-06	14-set-06	14-set-06	19-set-06	18-set-06	04-out-06	14-set-06
7: Método	2320-B	2320-B	4500Cl-B	4500NO3-B	2320-B	2540-D	2540-B	4600SO4-E	4500H+-B

Sample ID	Eh mV	Conduç.EI µS/cm	Ca Total mg Ca/L	Ca Dis. mg Ca/L	Mg Total mg Mg/L	Mg Dis. mg Mg/L	Zn Tot. mg Zn/L	Zn Dis. mg Zn/L	Na Total mg Na/L
1: ASB-7	177	71.5	8.11	4.89	1.68	1.61	0.04	0.04	2.96
2: ASB-8	198	69.6	5.89	4.99	1.69	1.55	0.04	0.04	2.53
3: ASB-9	199	64.4	8.00	4.73	1.26	1.26	0.04	0.02	2.72
4: ASB-10	170	74.4	7.35	6.39	2.00	2.00	< 0.01	0.04	2.30
5-STD: ARAMB	---	141	---	---	---	---	0.14	0.14	---
6: Data de realização dos ensaios	14-set-06	14-set-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06
7: Método	2580-B	2510-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	Na Dis. mg Na/L	K Total mg K/L	K Dis. mg K/L	Mn Total mg Mn/L	Mn Dis. mg Mn/L	Fe Total mg Fe/L	Fe Dis. mg Fe/L	Al Total mg Al/L	Al Dis. mg Al/L
1: ASB-7	2.70	1.44	1.32	< 0.02	< 0.02	0.08	0.07	< 0.05	< 0.05
2: ASB-8	2.40	1.37	1.30	0.02	< 0.02	0.08	0.08	< 0.05	< 0.05
3: ASB-9	2.42	1.44	1.38	< 0.02	< 0.02	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
4: ASB-10	2.12	1.64	1.47	0.03	< 0.02	< 0.05	< 0.05	0.11	< 0.05
5-STD: ARAMB	---	---	---	0.13	0.13	0.12	0.12	0.52	0.52
6: Data de realização dos ensaios	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06
7: Método	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	As Total mg As/L	As Dis. mg As/L	Cd Total mg Cd/L	Cd Dis. mg Cd/L	Pb Total mg Pb/L	Pb Dis. mg Pb/L	Cu Total mg Cu/L	Cu Dis. mg Cu/L	Cr Total mg Cr/L
1: ASB-7	< 0.01	< 0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
2: ASB-8	< 0.01	< 0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
3: ASB-9	< 0.01	< 0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
4: ASB-10	< 0.01	< 0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
5-STD: ARAMB	0.10	0.10	---	---	---	---	0.06	0.06	0.15
6: Data de realização dos ensaios	02-out-06	02-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06
7: Método	3114-B	3114-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	Cr Dis. mg Cr/L	Hg Total mg Hg/L	Hg Dis. mg Hg/L
1: ASB-7	< 0.01	< 0.0002	< 0.0002
2: ASB-8	< 0.01	< 0.0002	< 0.0002
3: ASB-9	< 0.01	< 0.0002	< 0.0002
4: ASB-10	< 0.01	< 0.0002	< 0.0002
5-STD: ARAMB	0.15	0.0008	0.0008
6: Data de realização dos ensaios	07-out-06	28-set-06	28-set-06
7: Método	3030,3120-B	3114-B	3114-B

Online LIMS

Matriz: líquida (água).

Responsável pela amostragem: Cliente.

Página 1 de 2

Certificados ISO 9001:2000 e ISO 14001:2004 (ABS 32982 e ABS 39911).

Os resultados expressos neste Certificado se referem somente ao material recebido.

Proibida a reprodução parcial deste documento.

Dados de emissão conferidos por: Frâncio de Castro.



SGL Report : SG4166-SEP06

Local de amostragem: não informado pelo cliente.
Amostra analisada em duplicata para solidos suspensos, erro medio 3.4%
N.D.: Não Detectado.
Amostra com identificação STD: Amostra de Referência para Controle de Qualidade.
Referência Analítica: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 21ª Ed. (2005).

Eduardo Lyse Carvalho
CRQ IV 04125181
Diretor Técnico



SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.
 Rua São Vicente, 255B - Belo Horizonte - MG
 Bairro Olhos d'Água - Cep: 30.390-570
 Fone: (31) 2122-0022 - Fax: (31) 2122-0023

Golder Associates Brasil Ltda.
 Attn : Flavio Vasconcelos

segunda-feira, 16 de outubro de 2006
 Data rec. : 15 setembro 2006
 SGL Report : SG4180-SEP06
 Ref. Cliente : Pedido 15/09/06

Av. Barao Homem de Melo, 4484 -andar 4
 Estoril - Belo Horizonte-MG.
 CEP : 30450-250

CERTIFICADO DE ANÁLISES

Sample ID	Alc.HCO3- mg CaCO3/L	Alc.Total mg CaCO3/L	Cloroeto mg Cl-/L	N.Nitrico mg NO3-N/L	Alc.CO3- mg CaCO3/L	Soli.Susp mg solid susp/L	Solid.Tot mg solid tot/L
1: ASP-4	27	27	<2,0	0,15	N.D.	<10,0	60,0
2: ASP-5	28	28	<2,0	0,15	N.D.	<10,0	64,5
3: ASP-6	27	27	<2,0	0,18	N.D.	<10,0	48,7
4: ASB-06	22	22	<2,0	0,16	N.D.	<10,0	60,0
5-STD: ARAMB	---	10	20	0,26	---	---	199

Sample ID	Sulfato mg SO4/L	pH	Eh mV	Condu.El µS/cm	Ca Total mg Ca/L	Ca Dis. mg Ca/L	Mg Total mg Mg/L
1: ASP-4	6,47	7,90	53,4	74,2	5,71	4,99	1,88
2: ASP-5	3,99	7,98	31,2	71,0	5,78	5,02	1,74
3: ASP-6	2,32	8,08	41,7	64,3	5,31	4,72	1,27
4: ASB-06	3,99	8,07	35,6	70,2	5,67	4,85	1,71
5-STD: ARAMB	10,3	6,89	---	141	---	---	---

Sample ID	Mg Dis. mg Mg/L	Zn Tot. mg Zn/L	Zn Dis. mg Zn/L	Na Total mg Na/L	Na Dis. mg Na/L	K Total mg K/L	K Dis. mg K/L
1: ASP-4	1,21	0,03	0,03	3,40	2,45	1,66	1,41
2: ASP-5	1,37	0,04	0,02	3,20	2,43	1,63	1,32
3: ASP-6	0,62	0,02	0,02	2,96	2,31	1,63	1,39
4: ASB-06	1,23	0,05	0,05	2,97	2,42	1,60	1,39
5-STD: ARAMB	---	0,14	0,14	---	---	---	---

Sample ID	Mn Total mg Mn/L	Mn Dis. mg Mn/L	Fe Total mg Fe/L	Fe Dis. mg Fe/L	Al Total mg Al/L	Al Dis. mg Al/L	As Total mg As/L
1: ASP-4	<0,02	<0,02	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01
2: ASP-5	<0,02	<0,02	0,11	<0,05	0,05	<0,05	<0,01
3: ASP-6	<0,02	<0,02	0,10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01
4: ASB-06	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01
5-STD: ARAMB	0,13	0,13	0,12	0,12	0,49	0,49	0,10

Sample ID	As Dis. mg As/L	Cd Total mg Cd/L	Cd Dis. mg Cd/L	Pb Total mg Pb/L	Pb Dis. mg Pb/L	Cu Total mg Cu/L	Cu Dis. mg Cu/L	Cr Total mg Cr/L	Cr Dis. mg Cr/L
1: ASP-4	<0,01	<0,001	<0,001	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2: ASP-5	<0,01	<0,001	<0,001	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3: ASP-6	<0,01	<0,001	<0,001	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
4: ASB-06	<0,01	<0,001	<0,001	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
5-STD: ARAMB	0,10	---	---	---	---	0,06	0,06	0,15	0,15

Sample ID	Hg Total mg Hg/L	Hg Dis. mg Hg/L
1: ASP-4	<0,0002	<0,0002
2: ASP-5	<0,0002	<0,0002
3: ASP-6	<0,0002	<0,0002
4: ASB-06	<0,0002	<0,0002
5-STD: ARAMB	0,0008	0,0008

Online LIMS

Página 1 de 2
 Certificados ISO 9001:2000 e ISO 14001:2004 (ABS 32982 e ABS 39911).
 Os resultados expressos neste Certificado se referem somente ao material recebido.
 Proibida a reprodução parcial deste documento.
 Dados de emissão conferidos por: Frâncio de Castro.



SGL Report : SG4180-SEP06

Sample ID	Alc.HCO3- mg CaCO3/L	Alc.Total mg CaCO3/L	Cloro mg Cl-/L	N.Nitrico mg NO3-N/L	Alc.CO3= mg CaCO3/L	Soli.Susp mg solid suspl/L	Solid.Tot mg solid tot/L
6: Data de realização dos ensaios	15-set-06	15-set-06	03-out-06	15-set-06	15-set-06	15-set-06	18-set-06
7: Método	2320-B	2320-B	4500Cl-B	4500NO3-B	2320-B	2540-D	2540-B

Sample ID	Sulfato mg SO4/L	pH	Eh mV	Conduct.EI µS/cm	Ca Total mg Ca/L	Ca Dis. mg Ca/L	Mg Total mg Mg/L
6: Data de realização dos ensaios	04-out-06	15-set-06	15-set-06	15-set-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06
7: Método	4600SO4-E	4500H+-B	2560-B	2510-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	Mg Dis. mg Mg/L	Zn Tot. mg Zn/L	Zn Dis. mg Zn/L	Na Total mg Na/L	Na Dis. mg Na/L	K Total mg K/L	K Dis. mg K/L
6: Data de realização dos ensaios	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06
7: Método	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	Mn Total mg Mn/L	Mn Dis. mg Mn/L	Fe Total mg Fe/L	Fe Dis. mg Fe/L	Al Total mg Al/L	Al Dis. mg Al/L	As Total mg As/L
6: Data de realização dos ensaios	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	02-out-06
7: Método	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3114-B

Sample ID	As Dis. mg As/L	Cd Total mg Cd/L	Cd Dis. mg Cd/L	Pb Total mg Pb/L	Pb Dis. mg Pb/L	Cu Total mg Cu/L	Cu Dis. mg Cu/L	Cr Total mg Cr/L	Cr Dis. mg Cr/L
6: Data de realização dos ensaios	02-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06	07-out-06
7: Método	3114-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B	3030,3120-B

Sample ID	Hg Total mg Hg/L	Hg Dis. mg Hg/L
6: Data de realização dos ensaios	28-set-06	28-set-06
7: Método	3114-B	3114-B

Matriz: líquida (água).
 Responsável pela amostragem: Cliente.
 Local de amostragem: não informado pelo cliente.
 Amostra analisada em duplicata para sólidos suspensos, erro medio 3.4%
 N.D.: Não Detectado.
 Amostra com identificação STD: Amostra de Referência para Controle de Qualidade.
 Referência Analítica: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 21º Ed. (2005).

Eduardo Lyse Carvalho
 CRQ IV 04125181
 Diretor Técnico



SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.

Rua São Vicente, 255B - Belo Horizonte - MG

Bairro Olhos d'Água - Cep: 30.390-570

Fone: (31) 2122-0022 - Fax: (31) 2122-0023

Golder Associates Brasil Ltda.

Attn : Flavio Vasconcelos

quarta-feira, 11 de outubro de 2006

Data rec. : 26 setembro 2006

SGL Report : SG4336-SEP06

Ref. Cliente : Pedido 25/09/2006

Av. Barao Homem de Melo, 4484 -andar 4

Estoril - Belo Horizonte-MG.

CEP : 30450-250

CERTIFICADO DE ANÁLISES

Sample ID	Sulfeto mg S2/L
1: ASP-1	< 0.002
2: ASP-2	< 0.002
3: ASP-3	< 0.002
4: ASP-4	< 0.002
5: ASP-5	< 0.002
6: ASP-6	< 0.002
7: ASP-7	< 0.002
8: Data de realização dos ensaios	06-out-06
9: Método	4500S2-E

Matriz: líquida (água).

Responsável pela amostragem: Cliente.

Local de amostragem: não informado pelo cliente.

Referência Analítica: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 21º Ed. (2005).

Eduardo Lyse Carvalho

CRQ IV 04125181

Diretor Técnico

ANEXO III - LAUDOS DOS ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS



Resultados dos testes de toxicidade aguda com *Ceriodaphnia dubia* para as diferentes amostras (N.A.: não analisado).

Anexo 1.1. Amostra ASP - Cód.01 (Protocolo Tecam 9598/06)

Concentração (mg/L ZnSO ₄ .7H ₂ O)	Mortalidade (%)	pH		Condutividade (µS/cm)		Oxigênio dissolvido (mg/L)	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	7,45	7,65	409,0	407,0	7,14	7,25
0,0313	0	7,40	7,64	426,0	409,0	7,08	7,43
0,0625	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0,125	0	7,41	7,66	471,0	417,0	7,11	7,41
0,250	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0,500	100	7,42	7,64	416,0	420,0	7,12	7,38
1,000	100	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2,000	100	7,40	7,64	416,0	418,0	7,02	7,43

Anexo 1.2. Amostra ASP - Cód.02 (Protocolo Tecam 9605/06)

Concentração (mg/L ZnSO ₄ .7H ₂ O)	Mortalidade (%)	pH		Condutividade (µS/cm)		Oxigênio dissolvido (mg/L)	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	7,13	7,97	1469	1462	7,49	7,36
0,0313	0	7,26	8,00	1491	1470	7,10	7,23
0,0625	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0,125	0	7,26	8,01	1496	1510	7,30	7,33
0,250	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0,500	65	7,26	8,01	1497	1505	7,21	7,25
1,000	95	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2,000	100	7,29	8,00	1530	1470	7,07	7,31

Anexo 1.3. Amostra ASP - Cód.03 (Protocolo Tecam 9606/06)

Concentração (mg/L ZnSO ₄ .7H ₂ O)	Mortalidade (%)	pH		Condutividade (µS/cm)		Oxigênio dissolvido (mg/L)	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	100	7,45	7,80	77,0	87,6	7,45	7,43
0,0313	100	7,55	7,84	80,0	86,3	7,22	7,26
0,0625	100	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0,125	100	7,54	7,84	80,2	86,3	7,28	7,24
0,250	100	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0,500	100	7,51	7,83	80,2	87,5	7,24	7,15
1,000	100	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2,000	100	7,47	7,77	83,7	100,1	7,04	6,98

RL9598-06CD

Rua Fábria, 59
05051-030 • São Paulo • SP
Tel.: (11) 3873-2553 • Fax: (11) 3862-8954


Anexo 1.4. Água de Represa (Protocolo Tecam 9607/06)

Concentração (mg/L ZnSO ₄ ·7H ₂ O)	Mortalidade (%)	pH		Condutividade (μS/cm)		Oxigênio dissolvido (mg/L)	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	7,39	7,80	165,9	171,7	6,55	6,78
0,0313	0	7,60	7,77	166,7	174,1	6,47	6,70
0,0625	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0,125	0	7,62	7,75	171,2	176,6	6,48	6,56
0,250	100	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0,500	100	7,59	7,74	171,2	177,0	6,44	6,54
1,000	100	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2,000	100	7,52	7,71	174,3	178,6	6,35	6,78

RL9598-06CD

Rua Fábria, 59
05051-030 • São Paulo • SP
Tel.: (11) 3873-2553 • Fax: (11) 3862-8954



Resultado do teste de toxicidade aguda com *Ceriodaphnia dubia* para a amostra (N.A.: não analisado).

Anexo 1.1. Amostra ASP - Cód.03 (Protocolo Tecam 11549/06)

Concentração (%)	Mortalidade (%)	pH		Condutividade (μS/cm)		Oxigênio dissolvido (mg/L)	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	7,40	8,02	185,6	187,3	7,17	6,45
1,60	0	7,58	8,01	180,6	189,8	7,20	6,45
3,13	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
6,25	0	7,54	7,97	180,8	197,6	7,25	6,47
12,50	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
25,00	15	7,49	7,93	163,6	171,6	7,27	6,57
50,00	100	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
100,0	100	7,36	7,99	90,00	92,10	7,99	6,66

RL11549-06CD

Rua Fábria, 59
05051-030 • São Paulo • SP
Tel.: (11) 3873-2553 • Fax: (11) 3862-8954