

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

Tese de Doutorado

Gestão Ambiental dos Sedimentos de Corrente do Rio São
Francisco na Região de Três Marias/ Minas Gerais

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

Março 2010

Débora Fernandes Almeida

Gestão ambiental dos sedimentos de corrente do Rio São
Francisco na região de Três Marias / Minas Gerais

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de
Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para obtenção do Grau de
Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral.

Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins.

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2010

DEDICAÇÃO

À minha filha, Marina.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, que esteve presente em todas as fases da minha vida, me mostrando que caminho seguir, mesmo que eu não tivesse essa consciência.

Agradeço também à Votorantim, que viabilizou as pesquisas relacionadas a essa tese de doutorado. Na Votorantim, diversas pessoas me apoiaram, especialmente Adelson e Ricardo. Também contribuíram para as pesquisas o Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental e a Golder Associates Brasil.

Não menos importantes nessa jornada foram Afonso, meu orientador paciente e perseverante, e minha família, pelo apoio incondicional e eterna paciência em todos os momentos em que estive ausente dedicando a essa tese.

Ainda, agradeço aos membros convidados para compor a banca examinadora, que muito contribuíram para o meu aprendizado: Adelson Dias, Dinalva Celeste, Edwin Auza, Raul Zanoni e Willer Pós, em ordem alfabética.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. RELEVÂNCIA.....	6
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1. Caracterização do Rio São Francisco na Região de Três Marias	7
4.1.1 Reservatório da represa de Três Marias	9
4.1.2 Rio São Francisco a jusante da Represa de Três Marias	10
4.2. Estudos de avaliação de impacto ambiental	12
4.2.1 Identificação dos contaminantes de interesse	15
4.2.2 Potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos.....	16
4.2.3 Estabilidade geoquímica.....	19
4.2.4 Ecotoxicidade de sedimentos.....	21
4.2.5 Bioindicadores de qualidade de sedimentos	24
4.3. Gerenciamento de sedimentos contaminados.....	27
5. METODOLOGIA	30
5.1. Locais e procedimentos de coleta de sedimentos	31
5.2. Concentração de metais em sedimentos.....	34
5.3. Ensaio de MES-SVA	36
5.4. Experimentos de elutriação	37
5.5. Ensaio de Ecotoxicidade	39
5.6. Índice bioindicador BMWP.....	42
5.7. Balanço-das-evidências - critérios	43
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1. Concentração de metais em sedimentos.....	47
6.2. Ensaio de MES-SVA	53
6.3. Experimentos de elutriação	56

6.4.	Ensaios de ecotoxicidade	58
6.4.1	Ecotoxicidade dos sedimentos	58
6.4.2	Ecotoxicidade da água intersticial bruta.....	59
6.4.3	Ecotoxicidade com água intersticial manipulada.....	61
6.5.	Índice bioindicador BMWP.....	64
6.6.	Balanco-das-evidências.....	66
6.7.	Medidas de Gestão Ambiental.....	70
7.	CONCLUSÕES	72
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
9.	GLOSSÁRIO	76
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: Foto satélite de trecho do Rio São Francisco, da Represa de Três Marias ao Rio Abaeté com indicação das principais atividades geradoras de impacto nas águas do Rio São Francisco.....	8
Figura 4.2: Representação esquemática das principais fontes de impacto no Rio São Francisco.....	9
Figura 4.3: Linhas-de-evidências para avaliação da qualidade ambiental	12
Figura 4.4: Estrutura de decisão para contaminação de sedimentos	14
Figura 4.5: Classificação do potencial tóxico dos metais a partir de cálculo de Σ MES-SVA, normalizado pela fração de carbono orgânico total (f_{COT})	18
Figura 5.1: Mapa com a localização dos pontos de amostragem de sedimento para análise de massa bruta, ensaios de MES-SVA, estabilidade química e ecotoxicidade. ...	32
Figura 5.2: Coleta de sedimentos com a draga Van Veen.....	33
Figura 5.3: Foto do ICP-OES utilizado para as análises químicas de Zn, Cd, Pb, Cu e Pb	35
Figura 5.4: Aparato utilizado para separar sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e os metais extraídos simultaneamente (MES).	36
Figura 5.5: Experimento de elutriação	38
Figura 5.6: Centrifugação das amostras	39
Figura 5.7: Manipulação com adição de EDTA.	40
Figura 5.8: Aeração com nitrogênio.....	40
Figura 6.1: Concentração de zinco em sedimentos (massa bruta)	48
Figura 6.2: Concentração de cádmio em sedimentos (massa bruta)	48
Figura 6.3: Concentração de chumbo em sedimentos (massa bruta)	49
Figura 6.4: Concentração de cobre em sedimentos (massa bruta)	49
Figura 6.5: Concentração de níquel em sedimentos (massa bruta).....	50

Figura 6.6: Concentração de metais (Zn, Cd, Pb, Cu e Ni) normalizados para Nível2 (concentração / Nível2).	50
Figura 6.7: Excesso de Σ MES normalizado pela fração de carbono orgânico total	54
Figura 6.8: Normalização da concentração de metais pela amostra PSF1	57
Figura 6.9: Toxicidade aguda (mortalidade) nos sedimentos para o organismo <i>Hyaella azteca</i>	58
Figura 6.10: Toxicidade aguda (imobilidade) e crônica (reprodução) para água intersticial, para os organismos <i>Daphnia similis</i> e <i>Ceriodaphnia dubia</i> , respectivamente.	60
Figura 6.11: Toxicidade crônica (reprodução) das amostras de água intersticial bruta e manipulada (com nitrogênio e EDTA), para <i>Ceriodaphnia dubia</i>	62
Figura 6.12: Índices bioindicadores BMWP.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Valores estabelecidos por CONAMA (2004) para qualidade de sedimentos	16
Tabela 4.2: Limites estabelecidos por CONAMA (2005) para metais em curso d'água Classe II	21
Tabela 4.3: Pontuação para famílias de macroinvertebrados bentônicos adaptado ao Rio das Velhas (JUNQUEIRA <i>et al</i> , 2000) para cálculo do bioindicador BMWP.	26
Tabela 4.4: Critério de qualidade de água de acordo com o índice BMWP.....	26
Tabela 4.5: Cenários típicos para adoção das técnicas clássicas de remediação de sedimentos contaminados	28
Tabela 5.1: Identificação dos pontos de coleta de sedimento para análise de massa bruta, ensaios de MES-SVA, estabilidade química e ecotoxicidade e avaliação da comunidade bentônica.	31
Tabela 5.2: Características dos ensaios ecotoxicológicos	41
Tabela 5.3: Critério de avaliação das linhas-de-evidências.....	43
Tabela 6.1: Concentração de metais nos sedimentos	47
Tabela 6.2: Concentração de metais extraídos simultaneamente (MES) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA)	53
Tabela 6.3: Excesso de Σ MES normalizado pela fração de carbono orgânico total.....	54
Tabela 6.4: Concentração de metais em elutriato	56
Tabela 6.5: Toxicidade aguda (<i>Hyalella azteca</i>) em sedimentos brutos	58
Tabela 6.6: Toxicidade aguda (<i>Daphnia similis</i>) em água intersticial bruta	59
Tabela 6.7: Toxicidade crônica (<i>Ceriodaphnia dubia</i>) em água intersticial bruta	59
Tabela 6.8: Comparação entre toxicidade crônica (<i>Ceriodaphnia dubia</i>) em água intersticial bruta e manipulada (com nitrogênio e EDTA)	61
Tabela 6.9: Abundância de macroinvertebrados bentônicos e índice BMWP	64
Tabela 6.10: Balanço das Evidências – BDE para avaliação qualidade ambiental	67

RESUMO

O Rio São Francisco, na região de Três Marias (Minas Gerais), está sujeito a múltiplos impactos ambientais: geração de energia elétrica, metalurgia extrativa de zinco, lançamento de esgotos brutos da cidade de Três Marias, atividades agrosilvipastoris, dentre outros.

No âmbito desta tese de doutoramento, buscou-se a obtenção e consolidação de informações da qualidade ambiental dos sedimentos de corrente do Rio São Francisco e um de seus afluentes, na região de Três Marias, para subsidiar uma avaliação do impacto dos metais à biota, utilizando uma abordagem denominada balanço-das-evidências – BDE. Os estudos desenvolvidos para subsidiar o BDE incluíram: (1) quantificação de metal total nos sedimentos, (2) avaliação do potencial de biodisponibilidade dos metais nos sedimentos, (3) avaliação da estabilidade geoquímica dos metais nos sedimentos, (4) avaliação da toxicidade dos sedimentos bem como a sua possível causa, (5) avaliação do efeito da qualidade dos sedimentos à fauna bentônica. Com base no BDE e à luz do guia técnico para remediação de sedimentos contaminados (USEPA^a, 2005), foi possível indicar a medida mais adequada de gestão dos sedimentos contaminados.

O BDE indicou que os sedimentos do Rio São Francisco estão sujeitos a mecanismos naturais de atenuação da contaminação. Entretanto, esses sedimentos precisam ser mais bem estudados, pois ainda há incertezas associadas aos resultados. Os sedimentos do Córrego Consciência, um afluente do Rio São Francisco, provavelmente apresentam risco de efeito adverso à biota e esse efeito está associado à contaminação por metais, devendo ser estudada a viabilidade de recuperação desse córrego. Outras medidas de gestão sugeridas abrangeram: 1) identificação e remoção das fontes primárias de contribuição de contaminantes metálicos para os sedimentos do Rio São Francisco e afluente, 2) continuação do monitoramento nos sedimentos do Rio São Francisco e afluente para refinar a avaliação de impacto a partir da abordagem balanço-das-evidências.

Os resultados e conclusões obtidos nesse doutoramento contribuíram para uma gestão ambiental responsável dos sedimentos contaminados, tendo subsidiado projetos de gestão ambiental na região. Ainda, por serem sistêmico, atual e inédito nessa região da bacia do Rio São Francisco, tornaram-se uma referência para os órgãos ambientais brasileiros e outros interessados em estudar impactos causado por áreas contaminadas. Por fim, a condução dos trabalhos viabilizou parcerias com pesquisadores da Universidade de Cádiz/ Espanha e com outros consultores internacionais, o que contribuiu para a melhoria da capacidade técnico-científica dos pesquisadores brasileiros também envolvidos no trabalho.

ABSTRACT

The São Francisco River, in the region of Três Marias (Minas Gerais), is subject to multiple environmental impacts: hydroelectric generation, zinc metallurgy, domestic sludge discharge, agriculture, forestry, among others.

This doctorate aimed to assess the environmental impact caused by metal contamination of bed sediments at the São Francisco River and one of its tributaries in the region of Três Marias (MG/ Brazil). The assessment was accomplished by using the weight-of-evidence - WOE approach. The studies developed to support the assessment included: (1) metal concentration (2) metal bioavailability potential (3) metal stability/solubilization potential, (4) sediments ecotoxicity and its cause, (5) effect of contamination upon the benthos. Based on the WOE developed, as well as on the “Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites” (USEPA^a, 2005), it was possible to suggest most adequate measures for managing impact caused by contaminated sediments.

Results identified natural attenuation mechanisms for contamination. However, São Francisco River sediments need further studies because adverse effect is still uncertain. Consciência creek sediments (a direct tributary) probably represent adverse effect to biota, therefore, a remediation project was recommended. Other management measures included: 1) identification and removal of metals primary sources to river sediments, 2) monitoring sediments to refine assessment and verify decontamination progress.

Results and conclusions derived from this doctorate contributed for a responsible management of contaminated sediments by subsidizing the implementation of environmental projects in the region. Moreover, for being new and systemic in this region of São Francisco River, the studies became a reference to Brazilian environmental agencies and other public interested in studying impacts caused by contaminated sites. Partnership established with researches of Universidad de Cádiz, in Spain, and with other international consultants contributed to enhance technical-scientific competence of Brazilian researchers.

1. INTRODUÇÃO

O Rio São Francisco nasce no Estado de Minas Gerais, na Serra da Canastra, atravessa os estados da Bahia, Pernambuco, Sergipe e Alagoas, e deságua no Oceano Atlântico, na divisa entre os Estados de Sergipe e Alagoas, na cidade alagoana de Piaçabuçu.

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, Alto Rio São Francisco, está sujeito a múltiplos impactos, particularmente desde a década de 60 do século XX, quando se implantaram na cidade de Três Marias uma barragem para geração de energia elétrica e uma indústria de metalurgia extrativa de zinco. Outros impactos relevantes estão associados ao lançamento de esgotos brutos da cidade de Três Marias e às atividades agrosilvipastoris que promovem supressão de mata ciliar e contaminação de solo e água.

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos por parte de universidades, indústrias, poder público e sociedade civil nesse trecho de rio (OLIVEIRA, 2007; SARAIVA, 2007; IIEGA, 2005; IIEGA, 2006; IIEGA, 2007; GOLDER, 2006; GOLDER, 2007; MOZETO *et al*, 2005; MOZETO *et al*, 2007). 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, mas o efeito individualizado dos metais e sua especiação química no ambiente aquático e bentônico 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.

A biodisponibilidade e a toxicidade dos metais dependem da forma química em que se apresentam, da presença de outras substâncias (matéria orgânica dissolvida, ligantes inorgânicos), da condição físico-química do meio (pH, potencial redox, concentração de oxigênio) e também dos organismos biológicos que apresentam comportamento diferente sob uma mesma condição ambiental (PAGENKOPF, 1983; ALLEN e HANSEN, 1996; CHAPMAN *et al*, 1999; JANSSEN *et al*, 2003; ICMM, 2007). A

simples determinação da concentração do metal total, portanto, não é suficiente para prever seu efeito adverso sobre a biota.

Em sedimentos de leitos de rios e lagos sob condições redutoras, há formação de sulfetos a partir da conversão de sulfatos (SO_4^{2-}), promovendo o sequestro e imobilização de diversos metais (Zn, Cd, Pb, Ni e Cu) na forma de sulfetos secundários, diminuindo, assim, a sua biodisponibilidade. Um método tradicional de se estimar o potencial de biodisponibilidade de metais nos sedimentos é a quantificação dos sulfetos secundários e dos metais ligados a esses sulfetos, respectivamente denominados sulfetos volatilizáveis por acidificação – SVA (do inglês, *acid volatile sulfides* - AVS) e metais extraídos simultaneamente – MES (do inglês, *simultaneously extracted metals* - SEM) (ALLEN *et al.*, 1993 *apud* GOLDER, 2007, VANTHUYNE *et al.*, 2006; SILVÉRIO, 2003). Muitos estudos têm demonstrado que a toxicidade aos organismos bentônicos normalmente não se manifesta quando a concentração de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) no sedimento excede a soma molar da concentração de metais extraídos simultaneamente (MES) (DITORO *et al.*, 1990, 1991, 2000 *apud* USEPA, 2005).

A estabilidade dos sulfetos secundários (SVA) e conseqüentemente dos metais associados (MES) depende das condições do meio, por exemplo, concentração de oxigênio, matéria orgânica e temperatura, que afetam diretamente a atividade microbológica e, por conseqüência, a concentração de SVA (ICMM, 2007). Estudos demonstram que os sulfetos de Cd, Cu, Pb e Zn são cineticamente estáveis por várias horas, diferentemente dos sulfetos de Fe e Mn (DITORO *et al.*, 1996, *apud* ICMM, 2007). O estudo da estabilidade dos metais associados a sulfetos secundários é complexo, mas o potencial de solubilização pode ser estimado a partir de experimentos de aeração e ressuspensão (PLUMB, 1981; CAETANO *et al.*, 2003; TAO *et al.*, 2005; DINANNO *et al.*, 2007; MADDOCK *et al.*, 2007). A estabilidade dos metais também pode ser estudada a partir da sua caracterização que pode ser obtida por meio de ensaios de extração sequencial.

Além dos métodos geoquímicos, o potencial de toxicidade dos sedimentos pode ser medido a partir de ensaios ecotoxicológicos e de bioindicadores, que são métodos

diretos, mas não correlacionam a toxicidade à sua causa. No estudo da biodisponibilidade de metais nos sedimentos, uma interpretação sistêmica que correlacione todas as categorias de informações – análises químicas, ensaios de laboratório e evidências de campo – favorece uma avaliação ambiental mais consistente, com base na qual uma decisão sobre a gestão ambiental da contaminação por metais pode ser tomada.

Em se avaliando o impacto ambiental de uma contaminação a partir de múltiplas informações, uma abordagem largamente empregada denomina-se o balanço-das-evidências – BDE (em inglês, *weight-of-evidence* – WOE) (CHAPMAN *et al.*, 2002 *apud* CHAPMAN 2007, MCPHERSON *et al*, 2008). Cada resultado de estudo ambiental é avaliado conforme seu efeito à biota e interpretado conjuntamente com os demais resultados, usando-se um fator de ponderação conforme a relevância da informação. O BDE é uma ferramenta consistente na avaliação do efeito da contaminação de sedimentos e pode ser utilizado para subsidiar uma decisão de gestão. (CHAPMAN 2007, CHAPMAN and ANDERSON 2005).

No que tange à gestão ambiental de sedimentos contaminados, a escolha da medida de remediação deve levar em conta o impacto sobre a saúde humana, biota aquática e bentônica, de forma a assegurar continuidade das atividades que hoje co-existem na região, especialmente a pesca profissional. Nesse sentido, o guia técnico para remediação de sedimentos contaminados, intitulado *Sediment Remediation Guidance - Guidance for Hazardous Waste Sites*, elaborado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protective Agency – EPA*), no ano de 2005, é uma referência para o estudo do impacto provocado por contaminação de sedimentos bem como para a tomada de decisão quanto à gestão ambiental responsável e segura da contaminação diagnosticada.

Essa tese de doutoramento aborda a avaliação da qualidade dos sedimentos de corrente do leito do Rio São Francisco e um de seus afluentes, na região de Três Marias, e conseqüente proposição de medidas de gestão ambiental. Para uma avaliação de impacto consistente e representativa, utilizou-se a metodologia de balanço-das-Evidências - BDE. A indicação das medidas mais adequada de remediação da

contaminação dos sedimentos ocorreu à luz do guia técnico para remediação de sedimentos contaminados.

Os estudos desenvolvidos para subsidiar o BDE e, conseqüentemente, a proposta de medidas gestão ambiental dos sedimentos de corrente do Rio São Francisco e afluente incluíram: (1) avaliação de concentração de metais nos sedimentos, (2) avaliação do potencial de biodisponibilidade dos metais nos sedimentos, (3) avaliação da estabilidade geoquímica dos metais nos sedimentos, (4) avaliação da toxicidade dos sedimentos à biota bem como a sua causa, (5) avaliação do efeito da qualidade dos sedimentos à fauna bentônica.

O texto dessa tese está composto por 10 capítulos, sendo os três primeiros compostos por introdução, objetivos e relevância, respectivamente.

O capítulo 4, de revisão bibliográfica, traz em sua primeira parte informações sobre as características ambientais da região estudada desde o reservatório da Represa da Usina Hidrelétrica de Três Marias até o Rio Abaeté, incluindo o trecho sob influência de planta metalúrgica de zinco. A segunda parte desse capítulo aborda o conceito das metodologias adotadas para a avaliação da qualidade dos sedimentos do Rio São Francisco e afluente, incluindo: conceito de balanço-das-evidências (BDE); critérios de qualidade para identificação de contaminantes de interesse; teoria sobre estudos específicos para avaliação de biodisponibilidade, estabilidade e ecotoxicidade de metais em sedimentos, bem como bio-indicadores de qualidade. A terceira e última parte desse capítulo traz um resumo sobre o guia técnico de gestão de sedimentos contaminados.

O capítulo 5 consiste dos procedimentos metodológicos para avaliação da qualidade dos sedimentos. O capítulo 6 apresenta os resultados da avaliação e o balanço-das-evidências (BDE), bem como indica as medidas de gestão ambiental com base nos resultados apresentados neste mesmo capítulo. Os capítulos 7 e 8 consistem de conclusão e sugestão de trabalhos futuros. Capítulos 9 e 10 trazem glossário e referências bibliográficas.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal do desenvolvimento da tese de doutoramento foi obter informações da qualidade ambiental dos sedimentos de corrente do Rio São Francisco e um de seus afluentes, na região de Três Marias (MG), visando ao diagnóstico do impacto ambiental por presença dos metais e consequente proposição de medidas de gestão ambiental.

Os objetivos específicos envolveram estudos desenvolvidos para subsidiar a avaliação ambiental dos sedimentos de corrente do Rio São Francisco e afluente, e incluíram:

1. Análises de concentração de metal em sedimentos (massa bruta).
2. Ensaio de MES-SVA, para avaliar o potencial de biodisponibilidade dos metais nos sedimentos em estudo.
3. Experimentos de elutriação, para determinar o potencial de solubilização dos metais e, assim, a estabilidade geoquímica dos metais nos sedimentos.
4. Ensaio de ecotoxicidade, para avaliar a toxicidade dos sedimentos bem como tentar identificar a causa da eventual toxicidade a partir de manipulação das amostras.
5. Determinação de índice bioindicador BMWP (do inglês, *Biological Monitoring Working Party*, sem tradução formal para o português), para avaliar o efeito da qualidade dos sedimentos à fauna bentônica.

A avaliação ambiental foi realizada a partir da análise conjunta dos resultados dos estudos citados acima e à luz da abordagem balanço-das-evidências – BDE (CHAPMAN *et al.*, 2002 *apud* CHAPMAN 2007, MCPHERSON *et al.*, 2008). A partir da avaliação ambiental proporcionada pelo BDE e com base no guia técnico para remediação de sedimentos contaminados (US EPA, 2005), foram indicadas as medidas de gestão mais adequadas para o caso em estudo.

3. RELEVÂNCIA

A avaliação do impacto defendida por esta tese de doutorado constituiu um estudo sistêmico, atual e inédito nessa região da bacia do Rio São Francisco, e possivelmente no Brasil. Mais importante, o estudo forneceu subsídios para uma gestão ambiental responsável dos sedimentos contaminados, com base no real impacto ambiental da contaminação para a biota do Rio São Francisco e afluente, assegurando a sustentabilidade ambiental e econômica das atividades desenvolvidas na região, incluindo a pesca profissional, a principal fonte de sustento para as comunidades ribeirinhas.

Embora sejam frequentes os eventos de contaminação de sedimentos de rios e baías, e haja regulamentação sobre critério de qualidade de sedimentos para fins de dragagem (Resolução CONAMA 344, 2004 – CONAMA, 2004), os órgãos de meio ambiente brasileiros ainda não estabeleceram orientações detalhadas sobre como diagnosticar o impacto de uma contaminação e maneiras de gerenciá-la, ficando a cargo do responsável pela poluição essas definições. Os estudos associados a essa tese de doutorado podem ser usados como uma referência pelos órgãos ambientais brasileiros e outros interessados para estudos diversos de áreas contaminadas.

Adicionalmente, contou-se com o apoio de pesquisadores internacionais atuantes neste tema. Portanto, além de consolidar conhecimentos ainda incipientes no Brasil, criando capacidade técnico-científica, esse trabalho também viabilizou parcerias com pesquisadores da Universidade de Cádiz/ Espanha.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

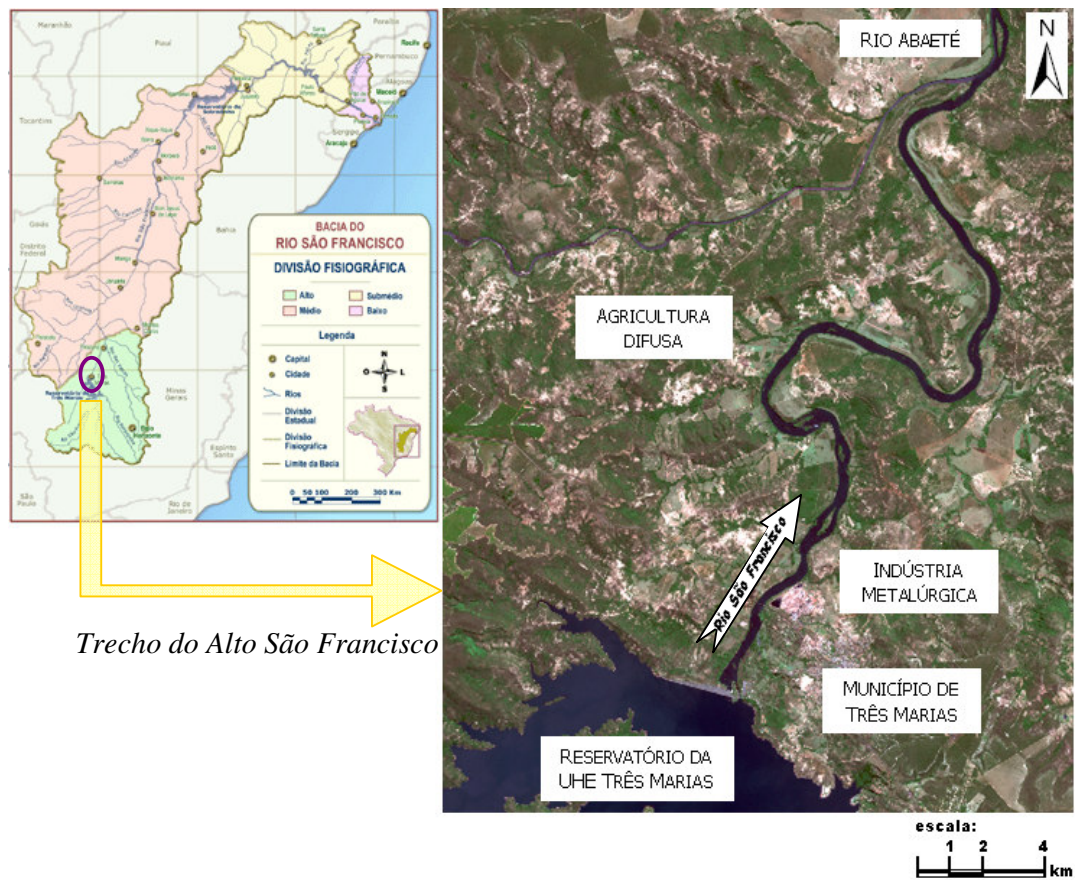
4.1. Caracterização do Rio São Francisco na Região de Três Marias

A bacia do Rio São Francisco, especificamente no trecho entre a Represa de Três Marias (MG) e a confluência com o Rio Abaeté (MG), afluente da margem esquerda, vem sendo submetido a impactos diversos de origem antropogênica que acarretam na alteração da qualidade de suas águas e conseqüentemente da fauna e da flora ali instaladas (IIEGA, 2005, GODINHO, 2003).

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 e promovem aumento de poluentes (metais, matéria orgânica, microrganismos, nutrientes, pesticidas e substâncias tóxicas diversas) e assoreamento. Esses impactos são constatados em avaliações de qualidade de água e sedimentos de corrente do Rio São Francisco e afluentes (IIEGA, 2005).

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.

A Figura 4.1 apresenta uma foto satélite de trecho do Rio São Francisco, da Represa de Três Marias ao Rio Abaeté, com indicação simplificada das principais atividades geradoras de impacto nas águas do Rio São Francisco.



Trecho do Alto São Francisco

Figura 4.1: Foto satélite de trecho do Alto Rio São Francisco, da Represa de Três Marias ao Rio Abaeté com indicação simplificada das principais atividades geradoras de impacto nas águas do Rio São Francisco.

A Figura 4.2 apresenta um esquema simplificado que ilustra as principais fontes de impacto para as águas do Rio São Francisco, no trecho entre a Represa de Três Marias (MG) e o Rio Abaeté (MG).

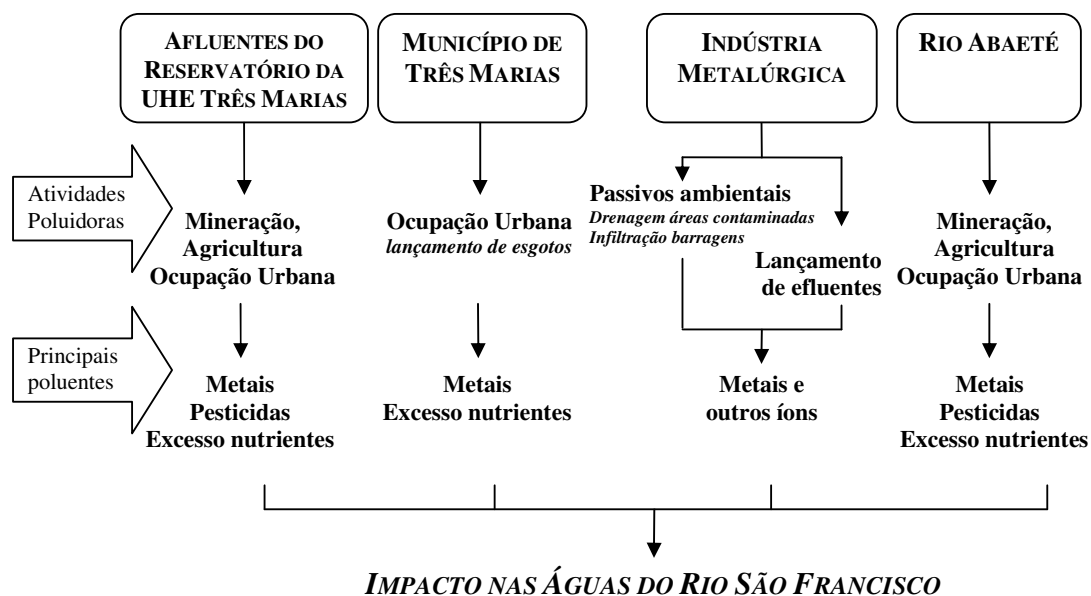


Figura 4.2: Representação esquemática das principais fontes de impacto para o Rio São Francisco.

Fonte: Adaptado de GOLDER (2006).

4.1.1 Reservatório da represa de Três Marias

No início da década de 60 instalou-se na cidade de Três Marias uma Usina Hidrelétrica – UHE, hoje operada pela Companhia Energética de Minas Gerais - CEMIG. A instalação da represa da UHE Três Marias provocou variados impactos no rio e no ecossistema de entorno. Os impactos primários foram: a inundação de uma área vasta, com consequente supressão da vegetação e perda de biodiversidade a montante da represa; e alteração no sistema hidrológico do rio, tanto a montante quanto a jusante da represa.

Desde a sua instalação, a represa concentra em seu reservatório 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 significativo aporte de matéria orgânica e excesso de nutrientes para o reservatório, dentre outros poluentes, com consequente impacto sobre a qualidade dos sedimentos e das águas, principalmente de fundo (IIEGA, 2005).

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, com sede na cidade de São Carlos, em São Paulo, analisou a qualidade da água em alguns pontos do reservatório e fez uma avaliação das condições limnológicas. As águas de fundo tendem a apresentar qualidade inferior às águas de superfície: temperatura mais baixa, pH mais baixo, menor quantidade de oxigênio dissolvido e condutividade e turbidez mais elevados (IIEGA, 2005). A qualidade das águas do fundo do reservatório reflete diretamente na qualidade do Rio São Francisco a jusante da represa. Afinal, a água que alimenta as turbinas, e mantém a vazão do rio, provém do fundo do reservatório.

4.1.2 Rio São Francisco a jusante da Represa de Três Marias

O Rio São Francisco, a jusante da Represa de Três Marias, está sujeito a múltiplos impactos: mudança do regime hidrológico devido à construção da represa, lançamento de esgotos domésticos e 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).

De outro lado, o Rio Abaeté 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. As elevadas concentrações de substâncias orgânicas provavelmente se devem a atividades de agricultura, que ocorrem tanto às margens do Rio Abaeté como às margens do Rio São Francisco. Estudos em água e sedimentos coletados ao longo do Rio São Francisco, entre a Represa de Três Marias e o Rio Abaeté, confirmam a presença de pesticidas e outras substâncias orgânicas em concentrações acima dos padrões seguros para preservação das comunidades aquáticas (Resolução CONAMA 244/ 2004 e Resolução CONAMA 357/ 2005 – CONAMA 2004; 2005) (IIEGA, 2005 e IIEGA, 2006).

O Rio São Francisco, no trecho em questão, também sofre influência do município de Três Marias, que possui cerca de 25.000 habitantes (IBGE, 2005) e lança todo o seu esgoto, sem tratamento prévio, no Córrego Barreiro Grande, afluente da margem direita. As águas do Córrego Barreiro Grande apresentam baixa concentração de oxigênio dissolvido, potencial redox negativo e elevadas concentrações de fósforo e íons amônio (NH_4^+), evidenciando assim a poluição por esgoto doméstico não tratado (IIEGA, 2005 e IIEGA, 2006).

Esse trecho ainda sofre impactos das atividades de uma indústria metalúrgica de zinco, de propriedade da Votorantim Metais, que produz zinco no município de Três Marias desde 1969. O principal impacto provocado pela indústria está relacionado com algumas ações do passado, como disposição de resíduos no entorno da planta metalúrgica. O antigo depósito de resíduos constitui um passivo ambiental e contribui para alteração da qualidade dos sedimentos do Rio São Francisco, próximo às instalações industriais, e das águas e sedimentos do Córrego Consciência, afluente da margem direita do Rio São Francisco, localizado dentro da área industrial. Observa-se nos sedimentos dos leitos do rio e córrego, a presença de diversos metais provenientes do processo de produção de zinco: Zn (zinco), Cd (cádmio), Pb (chumbo), Cu (cobre) e Co (cobalto) (IIEGA, 2006; IIEGA, 2007; GOLDER, 2006, GOLDER, 2007).

4.2. Estudos de avaliação de impacto ambiental

A qualidade ambiental de uma determinada região pode ser avaliada indiretamente a partir de análises químicas das fontes de contaminação. Outra maneira mais direta de se medir os efeitos dos poluentes no meio ambiente é por meio de ensaios de ecotoxicidade, em que se reproduzem em laboratório as respostas de organismos padronizados às fontes de contaminação. Entretanto, esses ensaios não levam em conta as adaptações a que os organismos, no ambiente real, se sujeitam. Informações mais realistas da qualidade ambiental também podem ser obtidas a partir de bioindicadores, mas, tanto os ensaios ecotoxicológicos quanto os bioindicadores não são capazes de identificar a causa da toxicidade eventualmente verificada, por isso estudos geoquímicos devem ser realizados.

Todas as informações obtidas em um diagnóstico ambiental são importantes e não devem ser desprezadas, elas se completam e devem ser interpretadas conjuntamente para embasar decisões sistêmicas e eficientes de gestão da qualidade ambiental. A Figura 4.3 ilustra algumas informações importantes em uma avaliação da qualidade ambiental. Essas informações recebem o nome de linhas-de-evidências (LDE).

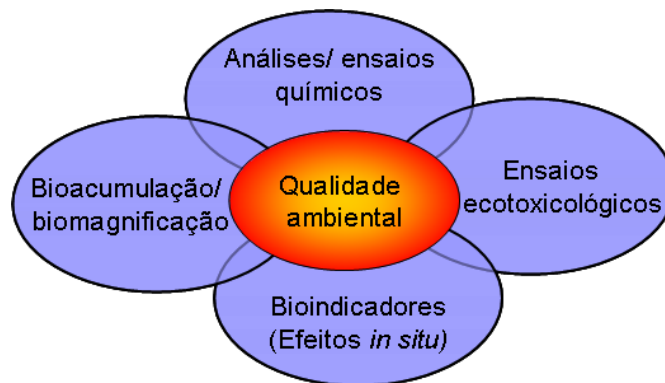


Figura 4.3: Linhas-de-evidências para avaliação da qualidade ambiental
 Fonte: Adaptado de CASILLAS (2007) e CASILLAS *et al* (2009).

A avaliação conjunta das múltiplas LDE's para determinação de possíveis impactos ambientais denomina-se balanço-das-evidências – BDE (CHAPMAN *et al.*, 2002 *apud* CHAPMAN, 2007, MCPHERSON *et al*, 2008). Cada LDE é interpretada conforme seu efeito à biota (negligenciável, moderado ou alto). A avaliação conjunta é feita na forma

de matriz de decisão, em que todas as LDE's são ponderadas conforme sua hierarquia (por exemplo, análises químicas pesam menos que ensaios ecotoxicológicos, que por sua vez pesam menos que estudo do efeito da contaminação *in situ*). A avaliação conjunta resulta em um indicador global de provável impacto ambiental, que subsidia uma decisão de gestão. A abordagem BDE apresenta três fatores críticos: o peso atribuído a cada LDE, a magnitude da resposta observada em cada LDE e a concorrência entre múltiplas LDE's (MEZIE *et al.*, 1996 *apud* CHAPMAN, 2007).

CHAPMAN e ANDESRON (2005) propuseram uma estrutura de gerenciamento do risco para contaminação em sedimentos composta por nove etapas de decisão (Figura 4.4). As etapas 1 e 2 compreendem o levantamento de informações necessárias para identificar os contaminantes de interesse e concluir sobre possibilidade de toxicidade ou biomagnificação. Em caso de possível toxicidade ou biomagnificação¹, evolui-se para a etapa 3, que consiste na comparação com condições de referência. Caso haja significativa diferença (+20%), procede-se com as etapas de 4 a 7, que consistem em modelamento da biomagnificação, avaliação da toxicidade do sedimento, avaliação da estrutura bentônica e construção da matriz de decisão, respectivamente. O resultado da matriz de decisão indicará a possibilidade de risco ambiental. Em caso positivo, é necessário complementar os estudos (bioacumulação, bioindicadores, identificação da causa da toxicidade etc.) e refazer a avaliação (etapa 8). Caso a indicação de risco permaneça, estuda-se as camadas mais profundas dos sedimentos e implementa-se ações de gestão (etapa 9).

¹ Das espécies químicas até hoje investigadas, metilmercúrio e possivelmente selênio são conhecidos por biomagnificar em organismos aquáticos. (PARAMETRIX, 1995 *apud* ICMM, 2007).

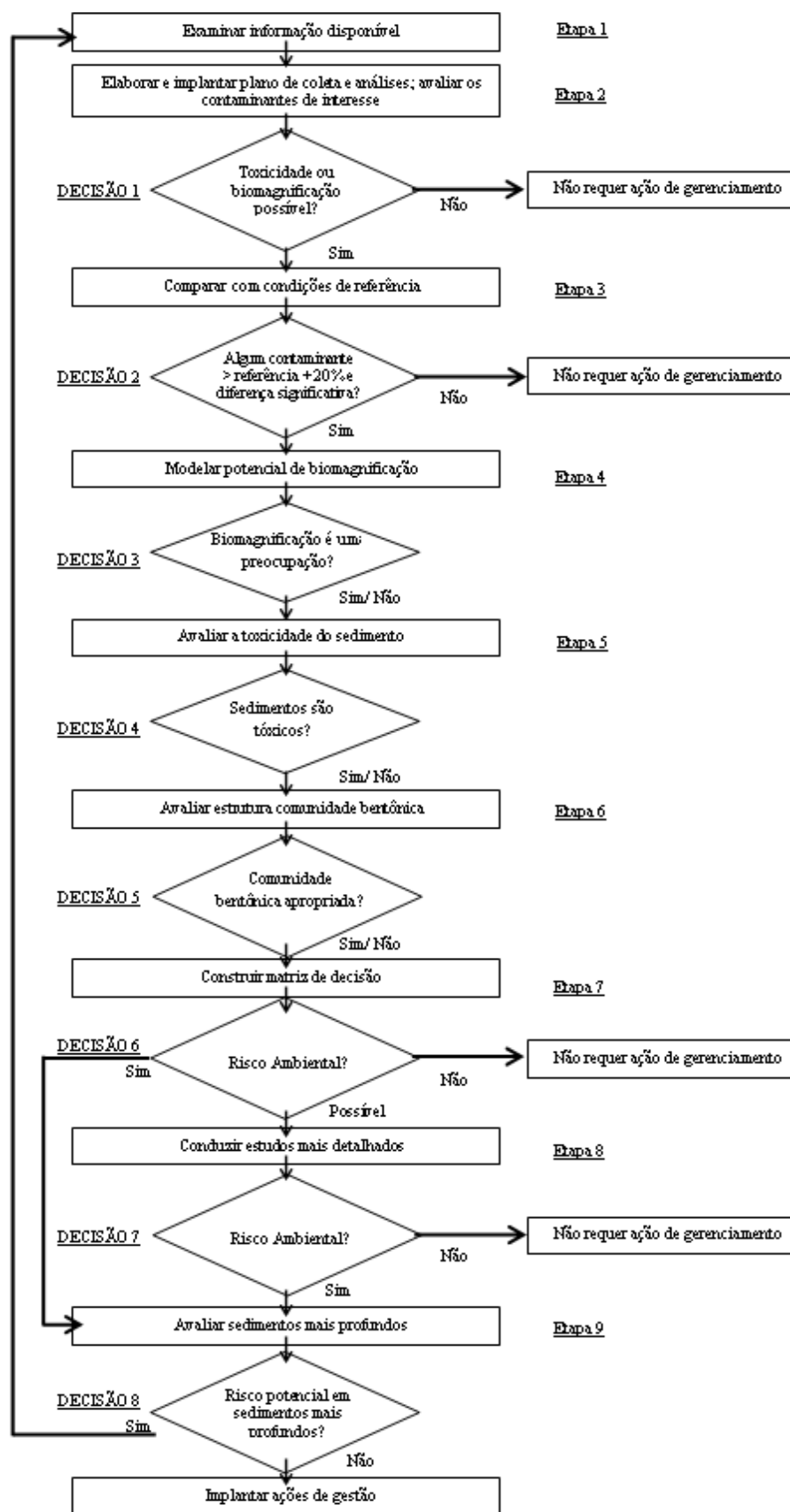


Figura 4.4: Estrutura de decisão para contaminação de sedimentos
 Fonte: Adaptado de CHAPMAN e ANDERSON, 2005.

4.2.1 Identificação dos contaminantes de interesse

Em avaliando o impacto ambiental da contaminação por metais em sedimentos de corrente, a identificação dos contaminantes de interesse inicia com a quantificação da concentração de contaminantes (etapa 2, Figura 4.4). Além de identificar os contaminantes de interesse, eles devem ser avaliados quanto ao seu potencial de impacto à biota.

Atualmente, os valores-guia de qualidade de sedimentos estão estabelecidos sobre concentração de contaminantes, apesar de, até o momento, não se ter conseguido estabelecer clara relação entre medidas de concentração de contaminantes e o seu potencial de impacto à vida aquática. Ao contrário, diversos estudos mostram que processos de formação de sulfetos metálicos, ligação com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e ligantes orgânicos regulam a biodisponibilidade e toxicidade dos metais em sedimentos (ICMM, 2007).

A legislação brasileira (Resolução CONAMA 344/ 2004 - CONAMA, 2004) estabeleceu critérios de qualidade para sedimentos a serem dragados em águas brasileiras com base nos valores do Guia Canadense de Qualidade de Sedimentos para Proteção da Vida Aquática, elaborado pelo Conselho de Ministros de Meio Ambiente do Canadá (CCME, 1999, atualizado em 2002). De acordo com o critério canadense, TEL (*threshold effect level*) é o limiar abaixo do qual não se observa efeito adverso à biota, e PEL (*probable effect level*) o valor acima do qual provavelmente se observa efeito adverso à biota. CONAMA (2004) referencia esses critérios como Nível 1 e Nível 2, respectivamente. Apesar da referência à biota, os valores de qualidade de sedimentos estabelecidos por CONAMA (2004) e CCME (1999) referem-se à concentração (massa bruta) de metais nos sedimentos, conforme se visualiza na Tabela 4.1.

Para determinação da concentração de metais em sedimentos, CONAMA (2004) sugere que a metodologia analítica para extração dos metais das amostras consista em ataque com ácido nítrico concentrado e aquecimento por microondas, que corresponde ao método 3051A (USEPA 2007 – primeira versão de 1998 revisada em 2007), ou metodologia similar. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado

de São Paulo - CETESB sugere a utilização do método 3051A (USEPA 2007) ou 3050B (USEPA 1996), que se trata de ataque com vários ácidos, conforme estabelece a Decisão de Diretoria 195/2005, que dispõe sobre valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2005). O CONAMA recentemente ratificou a orientação da CETESB a partir da aprovação da Resolução n° 420/2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009).

Tabela 4.1: Valores estabelecidos por CONAMA (2004) para qualidade de sedimentos

<i>Parâmetro</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>Unidade</i>	<i>mg/kg</i>				
TEL¹ / Nível 1²	0,6	35,7	18	35	123
PEL¹ / Nível 2²	3,5	197	35,9	91,3	315

1- Referência para TEL e PEL: CCME (1999)

2- Referência para Nível 1 e Nível 2: CONAMA (2004).

Na avaliação do real impacto ambiental de metais em sedimentos, os valores-guia podem ser aprimorados, considerando-se diversas linhas-de-evidências (LDE) a serem comparadas entre si a partir da abordagem balanço-das-evidências (BDE). As LDE podem incluir: avaliação da comunidade bentônica, informação de água intersticial, ensaios de ecotoxicidade, modelos de bioacumulação, informações geoquímicas relevantes (formação de sulfetos, presença de matéria orgânica, óxidos de Fe e Mn etc) (ICMM, 2007).

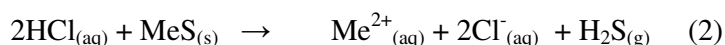
4.2.2 Potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos

A avaliação dos contaminantes de interesse prevista na etapa 2, Figura 4.4, consiste ainda na verificação de potencial de impacto à biota (biodisponibilidade e toxicidade). O potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos de corrente pode ser avaliado utilizando um modelo conhecido por **MES-SVA** (Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação / Metais Extraídos Simultaneamente) (do inglês, AVS/SEM - *Acid Volatile*

Sulfides / Simultaneously Extracted Metals) (USEPA, 2005; ICMM, 2007). Esse modelo se baseia na propriedade de que alguns cátions metálicos divalentes (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), por apresentarem uma baixa constante de solubilidade, são removidos da fração solúvel por precipitação, formando sulfetos metálicos secundários, de acordo com a reação (1) (ICMM, 2007):



A concentração de sulfetos no sedimento pode ser medida a partir do tratamento da amostra com ácido clorídrico, que volatiliza o sulfeto segundo a reação (2) (GOLDER, 2007):



O sulfeto volatilizado pelo ácido clorídrico recebe o nome de SVA (Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação). Os metais divalentes (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) extraídos pelo ácido, representado na equação (2) como $\text{Me}^{2+}_{(\text{aq})}$, recebem o nome de MES (Metais Extraídos Simultaneamente). Ressalte-se que MES inclui não somente os metais associados ao sulfeto, mas todos aqueles extraídos pelo ácido, por exemplo, metais ligados a óxidos de ferro e matéria orgânica.

Muitos estudos têm demonstrado que a toxicidade aos organismos bentônicos normalmente não se manifesta quando a concentração de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) excede a soma molar da concentração de metais simultaneamente extraídos (MES) no sedimento (DITORO *et al.*, 1990, 1991, 2000 *apud* USEPA, 2005; ANKLEY *et al.*, 1996; HANSEN *et al.*, 1996; PESCH *et al.*, 1995 *apud* ICMM, 2007). Desta forma, tem-se que:

$\Sigma \text{MES} - \text{SVA} \leq 0$; onde :

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

SVA = Concentração molar de sulfeto extraído por solução aquosa HCl 1N.

Na aplicação do modelo MES-SVA para um metal específico, deve-se considerar que os metais competem entre si para se ligarem ao SVA, conforme a sua solubilidade. Na ordem do menos solúvel para o mais solúvel, tem-se: $\text{Log}K_{\text{Cu}} < \text{Log}K_{\text{Pb}} < \text{Log}K_{\text{Cd}} <$

$\text{Log}K_{\text{Zn}} < \text{Log}K_{\text{Ni}}$. Dessa forma, o SVA se ligará preferencialmente ao Cu, se presente. Em havendo excesso de SVA após a ligação com o Cu, então ocorrerá ligação com Pb e Cd. Se ainda houver excesso, após ligação com Cu, Pb e Cd, somente então o SVA se ligará ao Zn e Ni, os dois elementos mais solúveis. (ICMM, 2007)

Excesso de MES não necessariamente significa que os metais sejam tóxicos à fauna bentônica. Outro mecanismo de atenuação da toxicidade pode estar associado, por exemplo, a adsorção em matéria orgânica total ou particulada (COT). De acordo com estudo conduzido por DITORO *et al.* (1991, 2000 *apud* USEPA, 2005), estabelece-se os seguintes limiares de toxicidade em função do excesso de MES normalizado pelo COT:

Se $(\Sigma\text{MES} - \text{SVA})/f_{\text{COT}} < 130\mu\text{mol/gCOT}$, então a toxicidade é improvável.

Se $(\Sigma\text{MES} - \text{SVA})/f_{\text{COT}} > 3.000\mu\text{mol/gCOT}$, então a toxicidade é provável.

Nos demais casos, a toxicidade é incerta.

A Figura 4.5 ilustra o fluxo de avaliação da potencial toxicidade dos sedimentos em função de excesso de MES normalizado pela fração de matéria orgânica total.

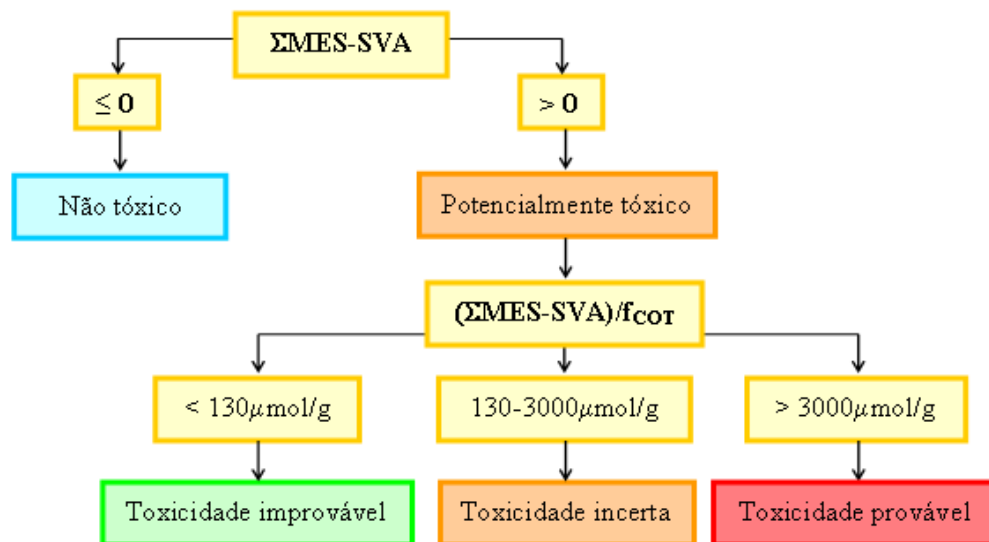


Figura 4.5: Classificação do potencial tóxico dos metais a partir de cálculo de $\Sigma\text{MES-SVA}$, normalizado pela fração de carbono orgânico total (f_{COT})

Fonte: Adaptado de MOZETO (2005)

A literatura está repleta de estudos com investigação da efetividade do modelo MES-SVA em prever a ausência de toxicidade por metais em sedimentos a partir de ensaios de toxicidade de efeito agudo. (ANKLEY *et al*, 1996 *apud* ICMM, 2007; DITORO *et al*, 1990, 1991, 2000 *apud* USEPA, 2005). Alguns estudos conduzidos com ensaios de efeito crônico também têm mostrado a efetividade do modelo MES-SVA (HANSEN *et al*, 1996 *apud* ICMM, 2007, DEWITT *et al.*, 1996 *apud* ICMM, 2007).

Alguns estudos de qualidade ambiental com base no modelo MES-SVA foram consultados e incluem: o rio Missouri (Estados Unidos da América), Represa do Rasgão (São Paulo- Brasil). Resultados desses estudos indicaram ausência de toxicidade no Rio Misouri (CHAPMAN *et al*, 2001) e na Represa do Rasgão (SILVÉRIO, 2003).

O modelo MES-SVA também foi aplicado em estudos de sedimentos de corrente do Rio São Francisco e afluentes, na região de Três Marias, e os resultados apontam para uma toxicidade improvável ou incerta (MOZETO *et al*, 2007, SARAIVA, 2007), demonstrando que a formação de sulfetos secundários é um importante mecanismo de imobilização dos metais nesses sedimentos.

4.2.3 Estabilidade geoquímica

No ambiente natural, o comportamento dos sulfetos secundários (SVA) e consequentemente dos metais associados (MES) pode oscilar a depender das modificações a que o ambiente está sujeito. Nesse sentido, sedimentos que não apresentam toxicidade podem se tornar tóxicos e vice-versa. Três fatores podem estar associados à variação de concentração de SVA: 1) variações de temperatura e concentrações de oxigênio e matéria orgânica, que influenciam a atividade microbiológica, 2) a estabilidade dos complexos sulfeto-metálicos sujeitos a oxidação, e 3) bioperturbação. (ICMM, 2007)

Estratificação devido a diferenças de temperaturas pode resultar em alteração da concentração de SVA. Estudos demonstram que a concentração de SVA é maior no final do verão e durante o outono e menor no inverno e primavera (ICMM, 2007). A

concentração de SVA também varia com a profundidade do sedimento, sendo maior quanto menor for a concentração de oxigênio. Na superfície do sedimento, onde ocorre o contato com a água e a maior atividade de bioperturbação, a concentração de SVA tende a decrescer, liberando metais para a água intersticial (DEWITT, 1996 *apud* ICMM, 2007). Mas como esses processos de re-oxidação são lentos e restritos a uma pequena parte dos sedimentos, não afetam a toxicidade global dos sedimentos (DITORO *et al*, 2001 *apud* ICMM, 2007). Ainda, o metal eventualmente solubilizado para a água intersticial não permanece ali, sendo diluído na coluna d'água (ICMM, 2007).

DITORO *et al*. (1996, *apud* ICMM, 2007) demonstraram que os sulfetos de Cd, Cu, Pb e Zn são cineticamente estáveis por várias horas, diferentemente dos sulfetos de Fe e Mn. BUYKX *et al*. (2000, *apud* ICMM, 2007) demonstraram que aeração de sedimentos por várias semanas afetou a especiação de Ni, Cu e Pb, mas Zn e Cd se ligaram a carbonatos e outras fases ligantes imediatamente após solubilização por decréscimo de SVA, voltando a ficar indisponível. De qualquer maneira, é interessante que se conduza estudos nesse sentido para subsidiar ações eficientes de gestão da contaminação.

A metodologia para estudo da estabilidade de metais mais frequente na literatura consiste em agitação vigorosa de amostras de sedimentos misturadas em água com objetivo de promover aeração e verificar a solubilização dos metais (TAO *et al*, 2005; MADDOCK *et al*., 2007, CAETANO *et al*, 2003).

PLUMB (1981) desenvolveu um manual com diretrizes para coletar, preservar e analisar sedimentos dragados e materiais de aterro com o objetivo de entender o impacto ecológico de operações de dragagem e aterro nas águas navegáveis dos Estados Unidos da América do Norte. Dentre os ensaios sugeridos está o experimento de elutriação, que simula a ressuspensão de leitos sedimentares a partir da agitação vigorosa de predeterminadas quantidades de sedimentos e água (eluyente), causando arraste de partículas/ substâncias para a fase aquosa (elutriato), que por sua vez é submetida a sedimentação e filtração em membrana de 0,45µm. O resultado da

elutriação pode ser usado para estimar a quantidade de recurso (normalmente água) afetado pela disposição e conseqüente interferência com outros usos críticos tais como abastecimento público ou irrigação, ou simplesmente para comparar com critérios de qualidade de água.

A comparação com critérios de qualidade de água é bastante conservadora, porque não se considera diluição ou a característica temporária da perturbação (critérios de qualidade implicitamente consideram exposição por 96 horas ou vários meses, enquanto a dragagem persiste por um par de horas - PLUMB, 1981). Portanto, um experimento de elutriação que resulta em concentrações de metais no elutriato menores que critérios de qualidade de água indica que efeitos adversos são improváveis. De outro lado, resultados que excedem os critérios de qualidade não necessariamente implicam em efeito adverso à qualidade da água.

A Resolução CONAMA 357/ 2005 (CONAMA 2005) estabelece os seguintes critérios de qualidade de água para corpos hídricos, cujos parâmetros previstos para proteção de comunidades aquáticas (Classe II de acordo com CONAMA, 2005) estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Limites estabelecidos por CONAMA (2005) para metais em curso d'água Classe II

<i>Parâmetro</i>	<i>Zn total</i>	<i>Cd total</i>	<i>Pb total</i>	<i>Cu dissol</i>	<i>Ni total</i>
<i>Unidade</i>	<i>mg/L</i>				
Concentração	0,18	0,001	0,01	0,009	0,025

4.2.4 Ecotoxicidade de sedimentos

Os estudos descritos até então nesse capítulo compreendem análises e ensaios físico-químicos para avaliar os contaminantes de interesse, na fonte de contaminação, e indicar possibilidade de efeito adverso à biota. Se nessa etapa forem identificados contaminantes com possibilidade de causar toxicidade ou biomagnificar, e acima dos valores naturais ou de referência, então os estudos devem continuar (etapas 4 e 5 da

Figura 4.4). Na etapa 5 são realizados ensaios ecotoxicológicos com o objetivo de reproduzir em laboratório o efeito dos contaminantes presentes nos sedimentos sobre a biota.

Os ensaios ecotoxicológicos podem ser realizados diretamente nos sedimentos, com organismos bentônicos ou epibentônicos, ou na água intersticial, com organismos aquáticos, como medida indireta da toxicidade dos sedimentos. De um lado, os ensaios ecotoxicológicos são uma medida mais direta do efeito de uma contaminação do que estudos físico-químicos ou modelamentos de biodisponibilidade. Por outro lado, os ensaios ecotoxicológicos por si não indicam a causa do efeito tóxico, por isso precisam ser conjugados a estudos físico-químicos. Ainda, os ensaios ecotoxicológicos nem sempre refletem o real efeito dos contaminantes sobre biota sujeita à contaminação, uma vez que os organismos usados nos testes não estão aclimatados ou adaptados. Os organismos adaptados podem apresentar maior ou menor tolerância à exposição aguda à contaminação, conforme demonstra estudo de CHAPMAN (1985 *apud* ICMM, 2007).

Para ensaios ecotoxicológicos em sedimentos, o organismo mais largamente utilizado é o anfípodo *Hyaella azteca* (USEPA, 2000; ASTM, 2003 *apud* BORGMANN *et al*, 2005; ABNT, 2007). Entretanto, questiona-se sobre a sua utilização uma vez que esse organismo não é obrigatoriamente bentônico, que ele prefere habitar a superfície dos sedimentos, o que não ocorre em um teste de laboratório, superestimando a toxicidade do sedimento (WANG *et al*, 2004 *apud* CHAPMAN *et al.*, 2005). Idealmente, além de *Hyaella azteca*, outros organismos poderiam ser testados concomitantemente, incluindo aqueles que se alimentam diretamente dos sedimentos, como organismos das famílias Tubificidae e Chironomidae, para uma interpretação mais consistente. Mas Tubificidae e Chironomidae são pouco sensíveis à contaminação, além disso, estudos mostram que não há relação clara entre toxicidade encontrada em testes conduzidos com esses organismos, e ausência *in situ* de organismos bentônicos sensíveis à contaminação, que é a evidência de campo mais importante na avaliação de sedimentos contaminados (BORGMANN e NORWOOD, 1997, BORGMANN *et al.*, 2001 e 2004 *apud* BORGMANN *et al*, 2005). Indubitavelmente, quando utilizados e interpretados de maneira adequada, ensaios com *Hyaella azteca* podem prover evidências valiosas em

uma avaliação de impacto ambiental por balanço-das-evidências (CHAPMAN *et al.*, 2005, BORGMAN *et al.*, 2005).

Há alguns estudos acadêmicos com espécies brasileiras tais como *Chironomus xanthus* e *Branchiura sowerbyi* (ALMEIDA^a, 2007), mas sem normatização pela ABNT.

Ensaio em água intersticial constituem maneira indireta de avaliar o potencial de toxicidade do sedimentos e podem fornecer informações importantes sobre poluição de sedimentos. Entretanto, esses ensaios podem tanto subestimar quanto superestimar a toxicidade dos sedimentos devido a algumas limitações: ensaio com água intersticial são pouco realistas do ponto de vista químico e biológico, água intersticial pode não ser a única rota de exposição, a sensibilidade do ensaio pode ser prejudicada devido a manipulações de laboratório, muitos organismos bentônicos não são influenciados por água intersticial. (CHAPMAN *et al.*, 2002).

O conhecimento da causa da toxicidade é importante na adoção de medidas de gestão da contaminação. Uma maneira de auxiliar na identificação da causa da toxicidade é realizar manipulação das amostras com o objetivo de isolar ou alterar a toxicidade de grupos específicos substâncias tóxicas e repetir os ensaios ecotoxicológicos, em uma abordagem denominada Avaliação e Identificação de Toxicidade - AIT (ou, do inglês, *Toxicity Identification Evaluation - TIE*). A manipulação pode ser realizada na amostra de sedimento ou de água intersticial. USEPA (2007) propõe o estudo de AIT em 3 fases, caracterização (Fase I), identificação (Fase II) e confirmação (Fase III):

Fase I - Caracterização: manipulações com o objetivo de se construir um perfil do causador de toxicidade, determinando a sua categoria geral (por exemplo, metais, orgânicos apolares, voláteis, amônia).

Fase II - Identificação: procedimentos mais refinados, para determinar a categoria específica dos compostos envolvidos na Fase I. Essa fase também tem como objetivo isolar os causadores de toxicidade dos outros componentes da amostra. Essa fase culmina com a identificação analítica do elemento suspeito de causar a toxicidade do sedimento.

Na Fase III – Confirmação: balanço-das-evidências com o objetivo de comprovar que o elemento suspeito de toxicidade identificado na Fase II é de fato a causa da toxicidade do sedimento. Análises de correlação são bastante utilizadas nessa fase.

Para amostras de sedimentos de rios e lagos, USEPA (2007) orienta a seguinte sequência de testes durante a fase I: adição de zeólita (para isolar amônia), adição de resina de troca iônica ou adição de sulfeto (para isolar metais catiônicos), carvão ativado (para isolar orgânicos não iônicos). Para água intersticial, USEPA (2007) recomenda testes de: aeração (para isolar voláteis ou substâncias facilmente oxidáveis), extração da fase sólida (para remover substâncias orgânicas apolares), graduação de pH (para avaliar a sensibilidade da substância tóxica a alteração de pH), adição de EDTA (metais catiônicos) e teste de zeólita (amônia).

Os testes da fase II vão depender do grupo de substâncias potencialmente tóxicas encontrado na fase I. No caso do agente tóxico suspeito ser metal catiônico, USEPA (2007) sugere: análise química e modelamento da biodisponibilidade (MES-SVA), teste de “zero valência magnésio” (para reduzir o metal tóxico), sensibilidade de espécies (*Hyaella azteca* é sensível à cobre, mais sensível a cádmio, e muito mais sensível a zinco, níquel e chumbo), teste com tiosulfato de sódio, troca catiônica, eluição de resina catiônica, dentre outros. No caso da substância tóxica suspeita ser sulfeto/ gás sulfídrico (proveniente da atividade microbiológica de redução de sulfato a sulfeto que forma SVA), USEPA (2007) sugere: graduação de pH com medição simultânea de amônia, medição de sulfeto, testes de aeração em baixo pH, dentre outros.

4.2.5 Bioindicadores de qualidade de sedimentos

A etapa 6 (Figura 4.4) consiste em avaliar a estrutura da comunidade bentônica como uma maneira de avaliar o efeito *in situ* da contaminação dos sedimentos. Essa medida leva em consideração a adaptação e/ou aclimação dos organismos ao ambiente em estudo, portanto constitui a linha-de-evidência mais realista. Entretanto, assim como nos ensaios ecotoxicológicos, os bioindicadores não permitem uma associação clara do efeito com a causa.

Um índice bioindicador comumente adotado para avaliar qualidade ambiental de corpos hídricos denomina-se BMWP (*Biological Monitoring Working Party*), que foi criado em 1980 pelo *National Water Council* (Inglaterra), mas sofreu adaptações para adequar a diferentes ambientes. O método do BMWP é qualitativo, baseado na presença de famílias de organismos bentônicos. A cada família é atribuída uma pontuação, sendo o índice BMWP a soma dos pontos correspondentes às famílias encontradas, independente da abundância de organismos.

JUNQUEIRA *et al.* (2000) propuseram uma adaptação do índice BMWP para a bacia do alto Rio das Velhas, um tributário direto do Rio São Francisco, estabelecendo os critérios apresentados na Tabela 4.3.

A pontuação proposta JUNQUEIRA *et al.* (2000) têm como base a sensibilidade das espécies à contaminação orgânica. Quanto maior o número obtido, melhor a qualidade do corpo hídrico, conforme Tabela 4.4. Outros critérios de pontuação para cálculos de índices BMWP também levam em consideração contaminação orgânica (ROLDAN, 2003 *apud* IIEGA, 2009; CASTRO, 2006; ALBA-TERCEDOR e SANCHEZ-ORTEGA, 1998 *apud* CALLISTO *et al.*, 2001).

Tabela 4.3: Pontuação para famílias de macroinvertebrados bentônicos adaptado ao Rio das Velhas (JUNQUEIRA *et al.*, 2000) para cálculo do bioindicador BMWP.

<i>Família</i>				<i>Ponto</i>
Gripopterygidae	Hydroscaphidae	Odontoceridae		10
Helicopschydae	Leptophlebiidae	Siphonuridae		
Aeshnidadae	Leptohiphidae	Libellulidae	Psephenidae	8
Calopterygidae	Microsporidae	Perlidae	Pyalidae	
Hebridae	Noctuidae	Philopotamidae		
Coenagrionidae	Hydrobiosidae	Leptoceridae	Staphylinidae	7
Glossosomatidae	Hydroptilidae	Polycentropodidae Veliidae		
Ancylidae	Hydropsychidae	Unionidae		6
Dixidae	Nepidae			
Baetidae	Elmidae	Gyrinidae	Naucoridae	5
Belostomatidae	Gomphidae	Hidrophylidae	Simuliidae	
Corixidae	Gerridae	Mesoveliidae	Tipulidae	
Dugesiidae				
Ceratopogonidae	Corydalidae	Empidoidea	Psychodidae	4
Chrysomelidae	Dytiscidae	Gelastocoridae		
Athericidae	Physidae	Sphaeridae		3
Glossiphoniidae	Planorbidae	Tabanidae		
Chironomidae	Erpobdellidae	Stratiomyidae		2
Ephydriidae	Psychodidae	Syrphidae		
Oligochaeta (todas as classes)				1
Culicidae	Sciomyzidae			

Tabela 4.4: Critério de qualidade de água de acordo com o índice BMWP

Classe	Pontuação	Qualidade
I	≥ 86	Excelente
II	64-85	Boa
III	37-63	Regular
IV	17-36	Ruim
V	≤16	Péssima

Outros indicadores de qualidade de sedimentos a partir de estudos da macrofauna bentônica compreendem: diversidade de Shannon (SHANNON e WEAVER, 1949), riqueza de Margaleff (MARGALEF, 1956) equitabilidade de Pielou (PIELOU, 1966), riqueza de espécies, dominância de espécies, abundância total, (Del Valls *et al.*, 1998), índice bentônico relativo (RBI - Relative Benthic Index) (Anderson *et al.*, 2001; Hunt *et al.*, 2001), índice exploratório bentônico (EBI - Exploratory Benthic Index) (Cesar, 2003; Cesar *et al.*, 2003; 2009).

4.3. Gerenciamento de sedimentos contaminados

O Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, organismo que elabora e aprova as normas ambientais brasileiras, aprovou a Resolução 344, de 25 de março de 2004, estabelecendo diretrizes gerais e procedimentos mínimos para avaliação de material a ser dragado em águas brasileiras (Resolução CONAMA 344/ 2004, CONAMA, 2004). Entretanto, essa norma, ou qualquer outra, não estabelece orientações detalhadas sobre como diagnosticar os impactos dessas contaminações e maneiras de gerenciá-la. Internacionalmente, gerentes de projetos que precisam tomar decisões sobre remediação de sedimentos contaminados adotam o Guia Técnico para Remediação de Sedimentos Contaminados (*Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites*), elaborado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América do Norte – EUA (*Environmental Protective Agency – EPA*), no ano de 2005.

De acordo com o Guia (USEPA^a, 2005), o gerenciamento do risco associado a contaminação de sedimentos deve se pautar em alguns princípios dentre os quais se destaca a identificação e controle das fontes de contaminação o mais cedo possível. Também, o gerenciamento da contaminação deve se pautar em avaliação de risco e ser específico para a área contaminada, dentre outros princípios.

Ainda de acordo com o Guia, as abordagens mais importantes de remediação ou alternativas disponíveis para gerenciar os riscos associados à contaminação de sedimentos podem ser resumidas em: (1) controle institucional, (2) monitoramento da recuperação natural, (3) cobertura, (4) dragagem ou escavação, e (5) tratamento *in situ*. Abordagens híbridas podem ser adotadas.

Em áreas estáveis do ponto de vista químico e que não representam risco à saúde humana ou ecológico, pode-se escolher não tomar ação de remediação. Não tomar ação é diferente da abordagem monitoramento da recuperação natural (MRN), que se baseia em processos naturais (físicos, químicos ou biológicos) para diminuir o risco identificado até níveis aceitáveis e atingir as metas de remediação.

A escolha da abordagem de remediação depende de diversos fatores que devem ser estudados caso a caso. De uma forma bastante simplificada, a Tabela 4.5 traz cenários típicos em que as técnicas clássicas de remediação ambiental podem ser aplicadas.

Tabela 4.5: Cenários típicos para adoção das técnicas clássicas de remediação de sedimentos contaminados

✓	Monitoramento da Recuperação Natural
✓	Processos naturais são suficientes para reduzir a biodisponibilidade ou toxicidade (risco) para níveis aceitáveis em um prazo razoável.
✓	Ocorre deposição de sedimentos nas áreas de contaminação/ condições hidrodinâmicas não comprometem a recuperação natural.
✓	Contaminantes apresentam baixa capacidade de bioacumulação.
✓	Contaminantes cobrem áreas difusas.
✓	Cobertura
✓	As condições não comprometem a cobertura.
✓	A redução de risco de longo prazo supera a destruição do habitat.
✓	A exposição humana esperada é elevada e não controlável por medidas institucionais.
✓	Os contaminantes cobrem áreas contíguas.
✓	Dragagem
✓	Prevê-se desobstrução para fins de navegação.
✓	Desvio da água é fácil ou a velocidade de corrente pode ser minimizada.
✓	Redução de risco de longo prazo supera a perturbação causada.
✓	A exposição humana esperada é elevada e não controlável por medidas institucionais.
✓	Concentrações elevadas de contaminantes cobrem áreas pequenas.

Medidas institucionais (controle de acesso à área contaminada, proibição ao consumo de alimentos potencialmente contaminados, restrições às atividades que representem risco à saúde humana etc.) devem sempre ser consideradas, mas as suas limitações devem ser reconhecidas. Tratamento *in situ* não é considerada uma abordagem clássica, ainda

apresenta muitas limitações, embora haja pesquisas com resultados viáveis em algumas situações (USEPA^a, 2005).

Na escolha da alternativa, é muito importante avaliar o risco remanescente global. As ações devem, na medida do possível, minimizar o risco de curto prazo ao mesmo tempo em que atingem a proteção de longo prazo. O guia (USEPA^a, 2005) encoraja uma abordagem de gestão adaptativa da contaminação de sedimentos, que consiste em adotar medidas mais simples no princípio que vão evoluindo até as medidas mais complexas, orientadas por monitoramento continuado e avaliação permanente da performance da remediação e do impacto no meio ambiente. Independente da tecnologia de remediação escolhida, sempre haverá incertezas associadas a ela e que um plano de monitoramento é imprescindível para verificar a efetividade e viabilizar decisões quanto à remediação ambiental.

5. METODOLOGIA

A avaliação do impacto sobre a biota dos sedimentos contaminados foi elaborada com base nas informações existentes bem como nas informações geradas no âmbito da presente tese de doutorado, quais sejam:

- 1- Concentração de metais em sedimentos e identificação de contaminantes de interesse (análises químicas de massa bruta).
- 2- Potencial de biodisponibilidade dos metais nos sedimentos (ensaios de MES-SVA).
- 3- Estabilidade geoquímica (experimentos de elutriação).
- 4- Ecotoxicidade dos sedimentos e causa da eventual toxicidade (ensaios de ecotoxicidade antes e depois de manipulação das amostras).
- 5- Efeito da qualidade dos sedimentos à fauna bentônica (determinação de índice bioindicador BMWP).

As metodologias dos ensaios e análises associados a esses estudos estão descritas nesse capítulo, bem como os critérios utilizados para avaliar cada linha-de-evidência – LDE conforme sua importância e significado ambiental.

5.1. Locais e procedimentos de coleta de sedimentos

Os locais de coleta de sedimentos para as análises físico-químicas e ensaios laboratoriais (análise química de massa bruta, ensaios de MES-SVA, estabilidade química e ecotoxicidade e avaliação da comunidade bentônica) estão apresentados na Tabela 5.1 e Figura 5.1.

Tabela 5.1: Identificação dos pontos de coleta de amostras de sedimento.

Amostra	Localização	Coordenadas (lat / long)	
PSF1	Rio São Francisco, a montante das fontes de contaminação	18° 11' 19,6''	45° 15' 18,5''
PSF4	Rio São Francisco, em frente ao antigo depósito de resíduos da indústria metalúrgica	18° 11' 8,8''	45° 14' 55,2''
PSF6	Rio São Francisco, a jusante do ponto de lançamento de efluentes da indústria metalúrgica	18° 10' 52,2''	45° 14' 24,6''
PSF7	Rio São Francisco, na confluência com o Córrego Consciência	18° 10' 43,1''	45° 14' 15,7''
PSF8	Rio São Francisco, na confluência com o Córrego Retiro Velho	18° 09' 59,5''	45° 13' 48,1''
PCS10	Córrego Consciência, dentro da indústria metalúrgica	18° 10' 55,4''	45° 14' 7,8''
PCS11	Córrego Consciência, próximo a foz com o Rio São Francisco	18° 10' 47,9''	45° 14' 17,3''

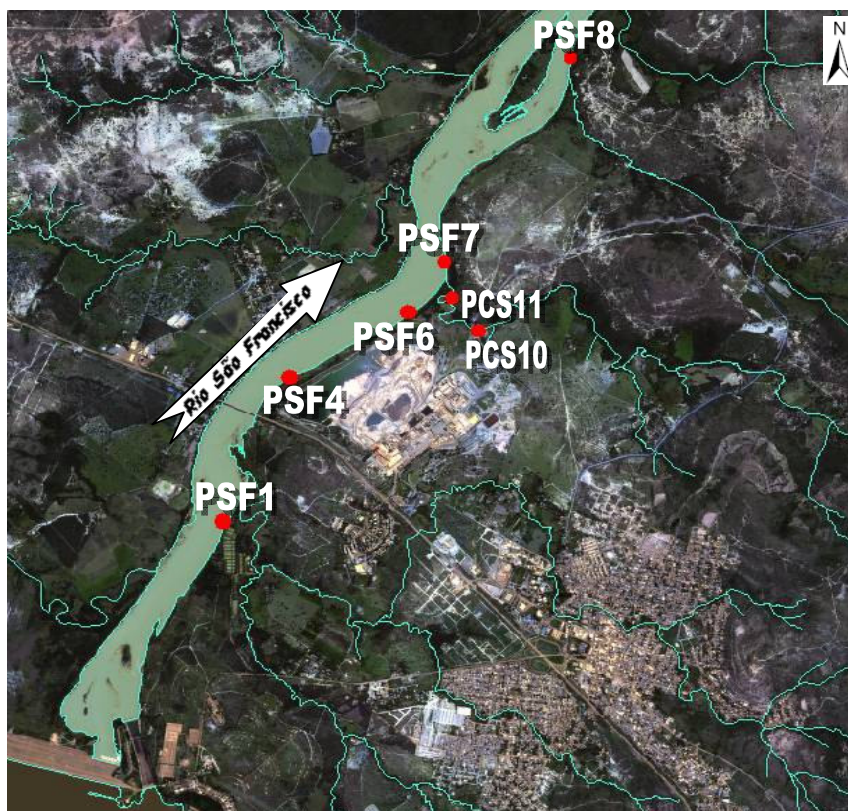


Figura 5.1: Mapa com a localização dos pontos de amostragem de sedimento

A coleta de sedimentos para avaliação dos macroinvertebrados bentônicos ocorreu em dezembro de 2008, utilizando-se uma draga tipo Petersen de capacidade de 5L de sedimento (a draga aberta corresponde a uma área de aproximadamente 365cm^2). Os sedimentos foram acondicionados em sacos plásticos e preservados com solução de formol a 8%. No laboratório, os sedimentos foram lavados com água, classificados por tamanho em peneira com abertura de $0,25\text{mm}$ e o material restante fixado em álcool 70%, para identificação dos organismos. As amostras foram coletadas em replicatas, sendo cinco amostras nos pontos PSF1, PSF4, PSF6, PSF7 e PSF 8, e três amostras no PCS10 e PCS11.

Para a coleta de sedimentos para análises químicas de massa bruta e ensaios de MES-SVA, elutriação e ecotoxicológicos, utilizou-se uma draga de Van Veen, de 4,5L (a draga aberta corresponde a uma área de aproximadamente 300cm^2) (Figura 5.2). Coletou-se cerca de 20kg de sedimentos em cada ponto. Todo o material foi

homogeneizado e quarterado em alíquotas, armazenado sob refrigeração e encaminhado para a realização de análises físico-químicas e ensaios laboratoriais conforme descrito adiante.

As coletas para os diferentes ensaios ocorreram em data diferentes, sendo as coletas para os ensaios ecotoxicológicos efetuadas em maio de 2008, as coletas para ensaios de elutriação em setembro de 2008, e aquelas referentes à análise de massa bruta e ensaio de MES-SVA em outubro de 2008.

Visando um adequado controle de qualidade (QA/QC), duplicatas das amostras foram coletadas e tiveram os seus resultados analisados conforme metodologia proposta por USEPA (1995) usando o índice RPD (*Relative Percentage Difference*) (equação 3). As amostras PSF6 e PSF7 foram homogeneizadas e divididas em duas para formar as respectivas duplicatas. O local da amostra PSF4 foi amostrado duas vezes, ou seja, a amostra PSF4 (duplicata) não consiste da mesma amostra que PSF4, portanto, tende a apresentar RPD (*Relative Percent Difference*) maior que as amostras PSF6 e PSF7. De acordo com USEPA (1995), o RPD entre duplicatas deve se manter abaixo de 20% para que o controle de qualidade (QA/QC) seja considerado adequado.

$$RPD = [(X1 - X2) \times 100] / [(X1 + X2) / 2] \quad (3)$$



Figura 5.2: Coleta de sedimentos com a draga Van Veen

5.2. Concentração de metais em sedimentos

Os sedimentos brutos foram primeiramente submetidos a análises físico-químicas para determinação da concentração de metal (massa bruta), de forma a verificar a sua adequação aos valores orientadores disponíveis (CCME, 1999 e CONAMA, 2004) e assim identificar os contaminantes de interesse.

A preparação das amostras para realização das análises físico-químicas foi realizada de acordo com o método 3050B², que propõe uma digestão (abertura química da amostra) ácida muito forte que dissolve quase todas as fases metálicas. Os elementos encontrados na forma de silicatos normalmente não são dissolvidos por esse procedimento, mas eles tampouco são tipicamente móveis no meio ambiente.

As amostras foram homogeneizadas e peneiradas. Adicionou-se 10mL de HNO₃ 1:1 e colocou-se em banho de água a 90°C por 10 minutos, com posterior esfriamento em banho de água. Adicionou-se mais 5mL de HNO₃ concentrado e aqueceu-se em banho a 90°C por mais 30 minutos, com posterior esfriamento. Outra vez, adicionou-se mais 2mL de água e 3mL de H₂O₂ a 30%, deixando em repouso até término de ebulição. Mais uma vez, colocou-se em banho de água a 90°C por 30 minutos, com posterior esfriamento. Por fim, adicionou-se 10mL de HCl concentrado e aqueceu-se por 10 minutos, com posterior esfriamento. Submeteu-se à filtragem e correção de volume.

Foram analisados os metais zinco (Zn), cádmio (Cd,) cobre (Cu), chumbo (Pb) e níquel (Ni), utilizando o equipamento o ICP-OES (espectromêtro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente), modelo Optima 5300DV, do fabricante PerkinElmer. (Figura 5.3). Foram seguidos os métodos estabelecidos por *Standard Methods for the Determination of Water and Wastewater*- SMEWW: 3030 e 3120B (SMEWW, 2005).

², Norma estabelecida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1996), também é usada como referência em legislações estabelecidas por CETESB e CONAMA.

Controle de qualidade (QA/QC) consistiu de análise de substâncias padronizadas. Resultados com recuperação superior a 80% foram aceitos.

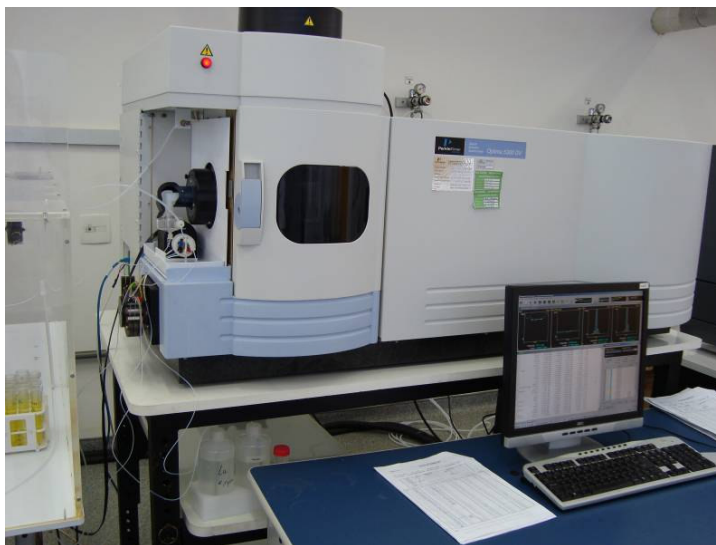


Figura 5.3: Foto do ICP-OES utilizado para as análises químicas de Zn, Cd, Pb, Cu e Pb

Para determinação da concentração procedeu-se com os cálculos seguintes. As concentrações do analito nas soluções das amostras e reagente branco foram determinadas a partir de: $C = \frac{Y}{m}$ (3); onde C é a concentração (mg/L ou $\mu\text{g/L}$) do analito na solução, Y é a absorvância da amostra e m é a inclinação da curva de calibração obtida por análises de regressão linear dos dados dos padrões de calibração (NOOA, 1993).

Sendo B a concentração meia (>3 leituras) dos brancos e s_B o desvio padrão de B, o limite de detecção da solução (LD) foi calculado da seguinte maneira: $LD=B+3s_B$.

A concentração do analito nas amostras secas pôde ser calculada da seguinte maneira:

$$X = \frac{(C-B)(DF)(Vol)}{W_t} \quad (4);$$

onde X é a concentração do analito na amostra seca (mg/L ou $\mu\text{g/L}$), C é a concentração do analito na solução (mesma unidade que X), B é a leitura meia do branco, DF é a

quantidade de qualquer diluição adicional da solução da amostra, Vol é o volume da solução da amostra original e Wt é o peso seco da amostra.

5.3. Ensaios de MES-SVA

Para subsidiar a avaliação dos contaminantes de interesse, os sedimentos foram submetidos a estudos de biodisponibilidade a partir de ensaios laboratoriais para determinação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES), segundo a metodologia descrita em USEPA (1991).

O aparato utilizado para os ensaios de MES-SVA foi composto por balões de reação e frascos receptores, ambos de vidro borossilicato, conforme ilustra a Figura 5.4. As amostras de sedimento ainda úmidas (2g) foram pesadas e introduzidas nos balões de reação juntamente com 100 mL de água deionizada. A suspensão de cada balão foi submetida à agitação mediante um fluxo de nitrogênio. Em seguida, adicionou-se 20 mL de HCl (6M) previamente desaerado com nitrogênio. Os sulfetos volatilizáveis extraídos pelo ataque ácido (SVA) e arrastados pelo gás de arraste (N_2) através dos tubos de vidro foram capturados nos frascos receptores contendo NaOH (0,5N).



Figura 5.4: Aparato utilizado para separar sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e os metais extraídos simultaneamente (MES).

A suspensão de cada balão (correspondente ao MES) foi filtrada para a determinação de metais (Cu, Cd, Pb, Ni e Zn). Para a determinação da fração SVA e MES foram utilizados os métodos estabelecidos por *Standard Methods for the Determination of Water and Wastewater- SMEWW*: 3030 B, C, D, E, F, I, 3120 B.; 4500S2-D (azul de metileno) (SMEWW, 2005).

O carbono orgânico total – COT foi avaliado em Analisador de Carbono Orgânico Total da marca Shimadzu (modelo TOC-VCPN) segundo o método analítico 5530C (SMEWW, 2005).

A partir dos resultados, calculou-se a soma molar dos metais extraídos simultaneamente (Σ MES) e subtraiu-se da concentração molar de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA). Nos casos em que essa diferença foi positiva, procedeu-se com a normalização pela fração de carbono orgânico total (f_{COT}), para interpretação conforme orientação de USEPA (2005).

5.4. Experimentos de elutriação

Ainda buscando avaliar os contaminantes de interesse, os sedimentos foram submetidos a estudos de estabilidade geoquímica a partir de ensaios de elutriação, segundo a metodologia descrita em PLUMB (1981), de preparação de elutriatos, originalmente elaborado para avaliar o impacto de disposição de material de dragagem em águas interiores ou no oceano. Para a presente tese, esse teste foi utilizado para inferir o impacto do sedimento sobre a vida aquática quando este é sujeito à ressuspensão, seja por eventos naturais (bioperturbação, regime hidrológico) ou antropogênicos (dragagem).

Foram utilizados sedimentos frescos e água controle, em razão de 1:4, ou seja, 8L de água deionizada e 2L de sedimentos. A velocidade de rotação do agitador foi mantida a 500rpm durante 30 min. Cada amostra foi submetida a 3 experimentos de elutriação idênticos. Durante a execução dos experimentos mediu-se o pH, Eh, condutividade

iônica e oxigênio dissolvido em três momentos: após uma mistura inicial entre o sedimento e a água controle; após uma agitação de 30 minutos; e após o repouso de 60 minutos.

A Figura 5.5 mostra o experimento de elutriação montado, promovendo agitação das amostras PCS10, PSF6 e PSF4, da esquerda para direita.



Figura 5.5: Experimento de elutriação

Após tempo de repouso, as soluções foram submetidas à análise de metais totais e dissolvidos. O elutriato (fase aquosa) de cada experimento foi submetido à filtração em papel filtro, para separação dos colóides ($1,0\mu\text{m}$). Uma alíquota das soluções obtidas foi novamente filtrada, em membrana de nylon de $0,45\mu\text{m}$. Foram analisados os metais zinco (Zn), cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb) e níquel (Ni), segundo o método analítico 3030 e 3120B (SMEWW, 2005), utilizando o equipamento ICP-OES (Optima 5300DV/ Perkin-Elmer).

Os resultados foram comparados à Resolução CONAMA 357 (CONAMA, 2005) para verificar a adequação à legislação.

5.5. Ensaios de Ecotoxicidade

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados em amostras de sedimentos e de água intersticial, como medida indireta da toxicidade dos sedimentos. As amostras de água intersticial também foram manipuladas para tentar avaliar a influência de metais e ácido sulfídrico (H_2S) na eventual toxicidade da água intersticial e, indiretamente, do sedimento. A água intersticial foi obtida por meio de centrifugação das amostras de sedimentos (Figura 5.6) e então manipulada com reagentes químicos de forma a isolar ou alterar a potência dos diferentes grupos de substâncias tóxicas para, posteriormente, serem submetidas a ensaios ecotoxicológicos.



Figura 5.6: Centrifugação das amostras

Para a manipulação das amostras de água intersticial utilizou-se: 1) adição de EDTA (ácido etilenodiamino tetracético), para complexar os metais (Figura 5.7); 2) acidificação da amostra seguida de aeração e correção de pH, para eliminar o H_2S (Figura 5.8). O EDTA foi adicionado até uma concentração final de 30mg/L conforme orientação de USEPA, 2007.



Figura 5.7: Manipulação com adição de EDTA.

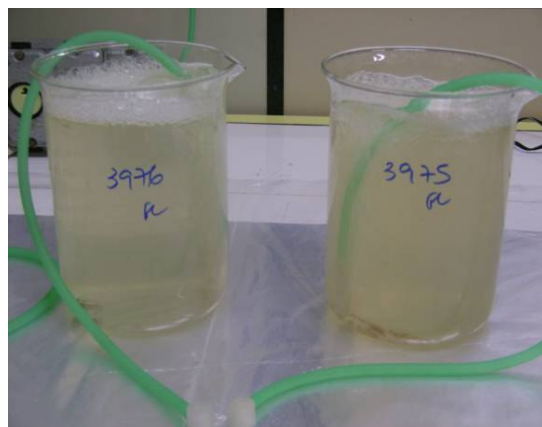


Figura 5.8: Aeração com nitrogênio.

As amostras de sedimentos foram mantidas refrigeradas abaixo de 10°C até a realização do ensaio. A extração da fração líquida (água intersticial) foi realizada em centrífuga refrigerada Beckman (modelo J2 21M) a 7500rpm por 15min, conforme NBR 15.469 (ABNT, 2007). Após extração a água intersticial foi congelada até o dia da realização do ensaio, quando foi descongelada em temperatura ambiente para compor as seguintes soluções-teste: 6,25%, 12,5%, 25%, 50% e 100%.

Procedeu-se com ensaios ecotoxicológicos agudo, com o organismo *Hyaella azteca*, conforme NBR 15.470 (ABNT, 2007). A quantidade de sedimento necessária foi 200g para cada ensaio, sendo que foram realizadas cinco replicatas por amostra.

As amostras de água intersticial bruta e manipulada foram submetidas a ensaios de toxicidade aguda e crônica usando os organismos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, respectivamente, que são adotados internacionalmente e padronizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (NBR 12.713:2004 e NBR 13.373:2005) (Tabela 5.2). A quantidade de água intersticial necessária foi 300mL para os testes de efeito agudo (15mL por ensaio, 5 diluições por amostra, 4 replicatas por ensaio) e 500mL para os testes de efeito crônico (10mL por ensaio, 5 diluições e 10 replicatas).

Importante lembrar que ensaios conduzidos com *Hyaella azteca* são conservadores, porque sedimento não constitui o habitat natural desses organismos. Ausência de toxicidade durante os testes, portanto, é um forte indício de que a amostra não causa efeito adverso à biota, enquanto presença de ecotoxicidade em laboratório não necessariamente significa efeito adverso *in situ*; outras linhas-de-evidências devem ser estudadas. (WANG *et al*, 2004 *apud* CHAPMAN *et al.*, 2005).

Tabela 5.2: Características dos ensaios ecotoxicológicos

<i>Organismo</i>	<i>Amostra</i>	<i>Tipo ensaios</i>	<i>Exposição</i>	<i>Efeito</i>	<i>Metodologia</i>
<i>Daphnia similis</i>	Água intersticial	Agudo	48 horas	Mobilidade	NBR 12.713 (ABNT, 2004)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Água intersticial	Crônico	7 a 8 dias	Reprodução	NBR 13.373 (ABNT, 2005)
<i>Hyaella azteca</i>	Sedimento	Agudo	10 dias	Sobrevivência	NBR 15.470 (ABNT, 2007)

Os resultados dos ensaios de ecotoxicidade aguda em sedimentos (com *Hyaella azteca*) e crônica em água intersticial (com *Ceriodaphnia dubia*) foram interpretados em termos de significativa diferença em relação à amostra controle, a partir do teste *Steel's Many-One Rank*, utilizando o programa estatístico *Toxstat* versão 3.3 (GULLEY *et al.*, 1991). Os ensaios de ecotoxicidade aguda em água intersticial (com *Daphnia similis*) foi interpretado segundo a metodologia Trimmed Spearman Karber (HAMILTON *et al*, 1997).

5.6. Índice bioindicador BMWP

A avaliação do efeito da qualidade dos sedimentos à fauna bentônica ocorreu a partir da determinação do índice bioindicador BMWP, conforme proposto por JUNQUEIRA *et al.* (2000), aplicado à bacia do alto Rio das Velhas, um tributário direto do Rio São Francisco que provavelmente apresenta condições ambientais semelhantes à área de estudo associada a essa tese.

Como nem todas as famílias de organismos bentônicos encontradas nas amostras coletadas foram contempladas por JUNQUEIRA *et al.* (2000) (Tabela 4.3, página 26), suplementarmente, adotou-se pontuação citada em outras literaturas:




- CASTRO (2006): Psychomyiidae (8 pontos).
- ROLDAN (2003) (adaptação para a Colômbia): Calamoceratidae (10 pontos).
- ALBA-TERCEDOR e SANCHEZ-ORTEGA (1998) (adaptação para a Espanha) Nematoda (2 pontos).

As amostras coletadas foram submetidas a peneiramento para separação dos organismos, que foram identificados através de estereomicroscópio e classificados até a menor categoria taxonômica possível. A partir dessas informações foi calculado o índice BMWP com base nos critérios de pontuação estabelecidos por JUNQUEIRA *et al.* (2000).

5.7. Balanço-das-evidências - critérios

Os resultados de cada análise, ensaio ou indicador constituem linhas-de-evidências (LDE), e foram avaliados de acordo com o efeito da contaminação para o meio ambiente. O critério para avaliação foi elaborado com base em legislação disponível, valores-guia internacionais, literatura disponível, ou, na ausência destes, comparação com o ponto de referência (PSF1) ou testes de controle, conforme Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Critério de avaliação das linhas-de-evidências.

<i>Evidência</i>			
Contaminação ¹	$m \leq \text{Nível 1}$	$\text{Nível1} < m \leq \text{Nível2}$	$m > \text{Nível 2}$
Biodisponibilidade ²	$(\Sigma\text{MES-SVA})/f_{\text{COT}} \leq 130$	$(\Sigma\text{MES-SVA})/f_{\text{COT}} > 130 \text{ e } < 3000$	$(\Sigma\text{MES-SVA})/f_{\text{COT}} \geq 3000$
Estabilidade ³	$\text{Me} \leq \text{Classe II}$	$\text{Me} > \text{Classe II}$	-
Ecotoxicidade aguda sedimentos ⁴	ausência diferença significativa	-	presença diferença significativa
Ecotoxicidade aguda água intersticial ⁵	ausência toxicidade aguda	-	presença toxicidade aguda
Ecotoxicidade crônica água intersticial ⁶	ausência toxicidade crônica	$\text{VC} \geq \text{VC}_{\text{PSF1}}$	presença de toxicidade crônica e $\text{VC} < \text{VC}_{\text{PSF1}}$
Causa da toxicidade ⁷	sem alteração	-	diminuição
Bioindicadores ⁸	$\text{BMWP} \geq 64$	$17 \leq \text{BMWP} \leq 63$	$\text{BMWP} \leq 16$
	<i>Efeito adverso improvável</i>	<i>Efeito adverso incerto</i>	<i>Efeito adverso provável</i>

Referências para avaliação: 1- CONAMA (2004). 2- USEPA (2005). 3- CONAMA (2005). 4, 5 e 6 – Resultados dos ensaios e comparação com amostra de referência PSF1. 7- Comparação da toxicidade entre ensaios realizados antes e depois de manipulação com EDTA. 8- JUNQUEIRA *et al.* (2000) e comparação com PSF1.

Síglas: 1- m = concentração de metais nos sedimentos. 2- ΣMES = soma molar dos metais extraídos simultaneamente em $\mu\text{mol/g}$; SVA: sulfetos volatilizáveis por acidificação em $\mu\text{mol/g}$; f_{COT} = fração de carbono orgânico total. 3- Me_{diss} = concentração de metais no elutriato; Me_{PSF01} = concentração de metais no elutriato da amostra PSF1. 5- CE50 = concentração nominal que causa imobilidade de 50% dos organismos testes. 6- VC = valor crônico. 8- BMWP = *Biological Monitoring Working Party*.

Os resultados de contaminação (metais em sedimentos) reportados no item 6.1. foram avaliados com base na Resolução CONAMA 344 (2004) (vide página 16), que adotou os valores do guia canadense de qualidade de sedimentos (CCME, 1999). Resultados que apresentaram todos os parâmetros (Zn, Cd, Pb, Ni e Cu) abaixo do Nível 1 (CONAMA, 2004) foram avaliados como de “efeito adverso improvável”. Resultados que apresentaram qualquer parâmetro acima do Nível 2 foram avaliados como de “efeito adverso provável”. Amostras em que todos os parâmetros se apresentaram abaixo de Nível 2, mas algum parâmetro acima de Nível 1, foram avaliados como “efeito adverso incerto” e precisam ser mais bem estudados.

Os resultados de biodisponibilidade (MES-SVA) reportados no item 6.2. foram avaliados com base em USEPA (2005) (vide página 18). Quando a normalização pelo carbono orgânico total da diferença entre a soma molar dos metais extraídos simultaneamente e a concentração molar de sulfeto volatilizável por acidificação resultou em um valor menor que $130 \mu\text{mol } \Sigma\text{MES/gCOT}$, então a amostra foi avaliada como de “efeito adverso improvável”. Quando o valor dessa equação ($\Sigma\text{MES-SVA}/f_{\text{COT}}$) superou $3.000 \mu\text{mol } \Sigma\text{MES/gCOT}$, a amostra foi avaliada como de “efeito adverso provável”. Valores intermediários foram avaliados como de “efeito adverso incerto” e precisam ser mais bem estudados.

Os resultados de estabilidade (elutriação) reportados no item 6.3. foram avaliados com base em CONAMA (2005) (vide página 21). Quando as concentrações dos metais estudados (Zn, Cd, Pb, Cu e Ni) apresentaram-se abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005) para corpo hídrico Classe II, a amostra foi avaliada como de “efeito adverso improvável”. Amostras que apresentaram qualquer resultado acima do que se estabelece nessa legislação foram avaliadas como de “efeito adverso incerto”. Não se pode avaliar nenhum resultado como de “efeito adverso provável” por causa do caráter conservador do teste, embora tenha sido possível avaliar tendências de solubilização a partir dos resultados obtidos.

Os resultados de toxicidade reportados no item 6.4. foram comparados com o ponto de referência (PSF1) e com os ensaios de controle, realizados com substância padrão de

laboratório. Sedimentos: Nos resultados com “*Hyalella azteca*”, sempre que houve diferença significativa em relação à amostra controle, avaliou-se como de “efeito adverso provável”. Quando não houve diferença significativa, avaliou-se como de “efeito adverso improvável”. Ecotoxicidade aguda em água intersticial: Nos resultados com “*Daphnia similis*”, avaliou-se como de “efeito adverso provável” sempre que se verificou toxicidade aguda e como de “efeito adverso improvável” quando não se verificou toxicidade aguda. Ecotoxicidade crônica em água intersticial: Tendo em vista que a amostra de referência PSF1 apresentou toxicidade crônica para “*Ceriodaphnia dubia*”, avaliou-se como de “efeito adverso incerto” os resultados que apresentaram toxicidade crônica similar ao PSF1 e de “efeito adverso provável” as amostras mais tóxicas que PSF1. A ausência de toxicidade crônica se existente seria avaliada como “efeito adverso improvável”. Manipulação: Os resultados de “AIT” foram pontuados conforme a influência dos metais na toxicidade das amostras. Se a causa da toxicidade foi atribuída aos metais, ou seja, se a toxicidade diminuiu com acréscimo de ETDA, então a amostra foi considerada de “efeito adverso provável”. Caso contrário, “efeito adverso improvável”.

Os resultados de bioindicadores de qualidade de sedimentos (índice BMWP) reportados no item 6.5. seguiram a proposta de JUNQUEIRA *et al.* (2000) (página 26). Valores de BMWP maiores ou igual a 64 são considerados de qualidade boa e excelente e foram considerados de “efeito adverso improvável”. Valores abaixo de 17 são considerados de qualidade péssima e foram avaliados como de “efeito adverso provável”. Valores intermediários foram avaliados como de “efeito adverso incerto”. Vale considerar que a amostra de referência (PSF1) não apresentou índice elevado ($BMWP_{PSF1} = 37$, qualidade ruim a regular) apesar da aparente ausência de contaminação.

Para subsidiar a avaliação global do impacto ambiental da contaminação dos sedimentos por metais, tendo em vista que os resultados podem ser contraditórios devido às incertezas intrínsecas a cada metodologia adotada, as LDE's foram hierarquizadas segundo a sua relevância. A hierarquização reflete o fato de que estudos de biodisponibilidade são mais representativos da qualidade ambiental que análises químicas para simples obtenção de concentração de metais totais, assim como ensaios

ecotoxicológicos estão mais próximos de representar a toxicidade dos contaminantes que qualquer análise química, sendo que a LDE mais importante é aquela associada a estudos da comunidade bentônica, que está sob efeito do contaminante e reflete o real impacto da contaminação. Para estabelecer esse critério, foram utilizadas literaturas disponíveis (CHAPMAN 2007, MCPHERSON *et al*, 2008, CHAPMAN e ANDERSON, 2005)

Todos os resultados foram inseridos em uma matriz de decisão, conforme critérios supra descritos (Tabela 5.3), e posteriormente interpretados para resultar no “indicador global”, conforme apresentado na matriz de decisão da Tabela 6.12 (página 67). O “indicador global” leva em consideração a hierarquia das evidências, sendo os resultados de toxicidade e efeito *in situ* (organismos bentônicos) as evidências mais importantes.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Concentração de metais em sedimentos

Os valores de concentração de metais das amostras de sedimentos referentes à coleta de outubro/2008 estão apresentados na Tabela 6.1 e ilustrados nos gráficos subsequentes, para melhor visualização. Os resultados foram comparados com os valores de Nível 1 e Nível 2 (CONAMA, 2004).

Tabela 6.1: Concentração de metais nas amostras de sedimentos

Parâmetro	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
<i>Unidade</i>	<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>
<i>LD</i>	3	3	3	0,001	3
PSF1	< 3	11	9,2	13	24
PSF4	18,7	126	8	353	1572
PSF4 (duplicata)	5,9	28,8	8	NA	1199
PSF6	< 3	17,4	15	22	315
PSF6 (duplicata)	< 3	15,8	15	19	183
PSF7	7	15,7	6	48	1255
PSF7 (duplicata)	6,2	13,7	4	43	1156
PSF8	4,1	15,3	6	47	1675
PCS10	32,3	189	16	725	9489
PCS11	22,2	71,2	8	328	9342
Nível1	0,6	35,7	18	35	123
Nível2	3,5	197	35,9	91,3	315

LD = limite de detecção / NA = não analisado

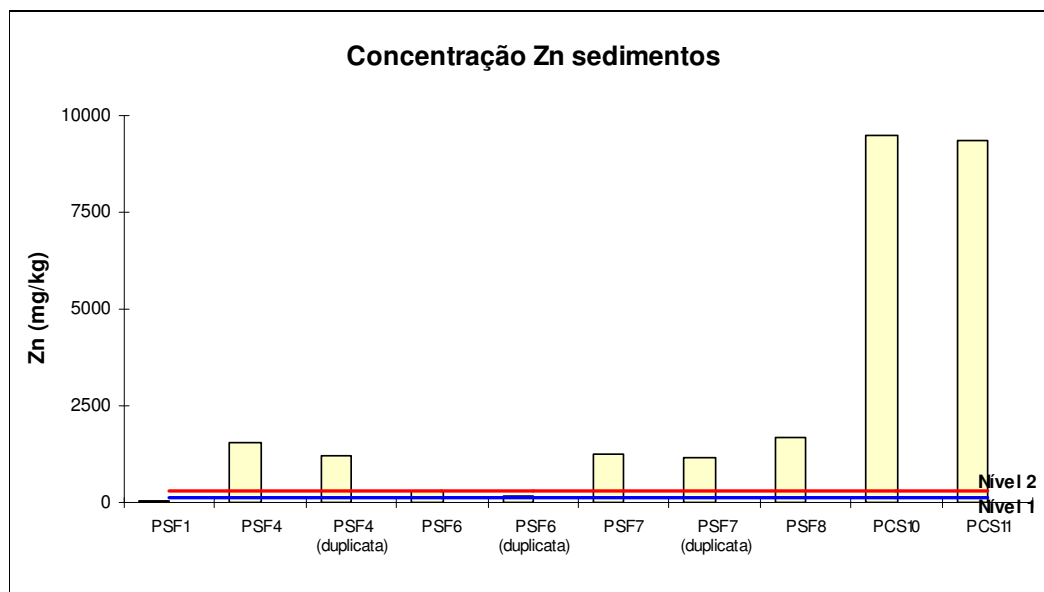


Figura 6.1: Concentração de zinco em sedimentos (massa bruta)

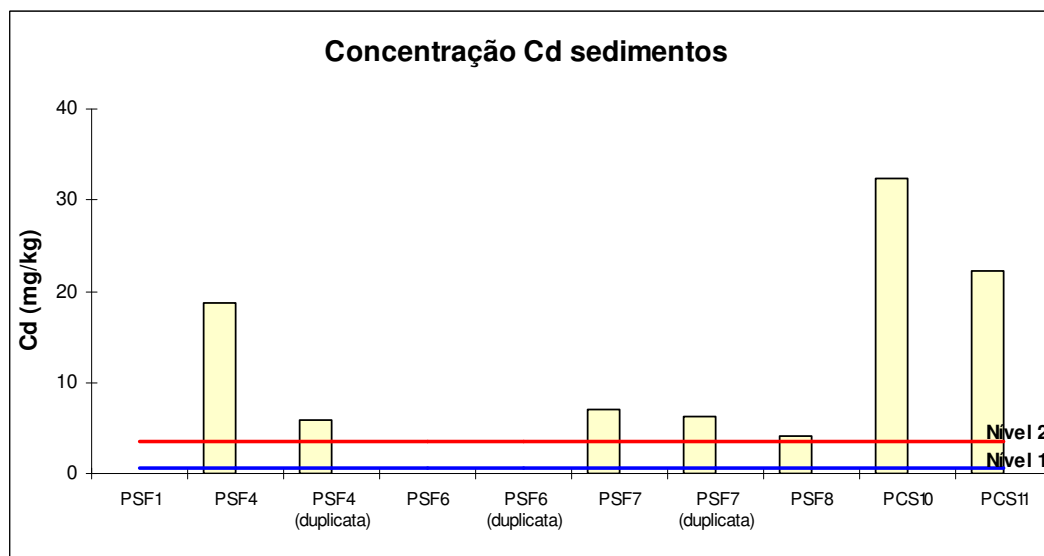


Figura 6.2: Concentração de cádmio em sedimentos (massa bruta)

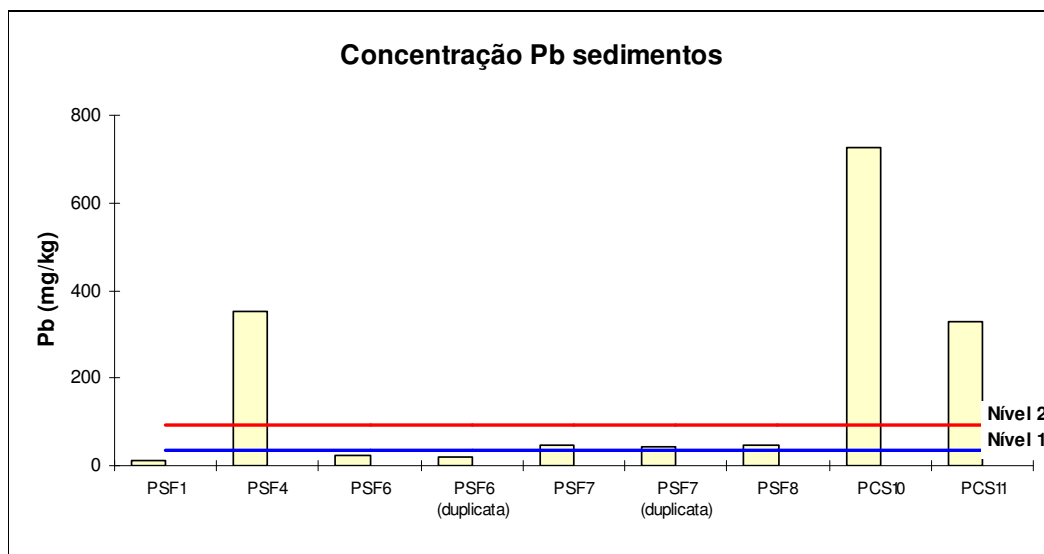


Figura 6.3: Concentração de chumbo em sedimentos (massa bruta)

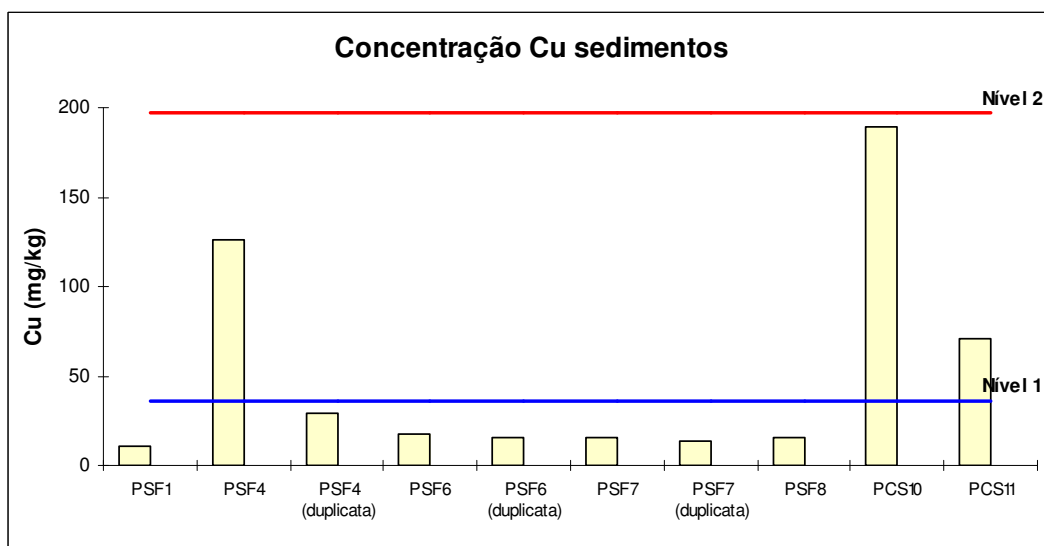


Figura 6.4: Concentração de cobre em sedimentos (massa bruta)

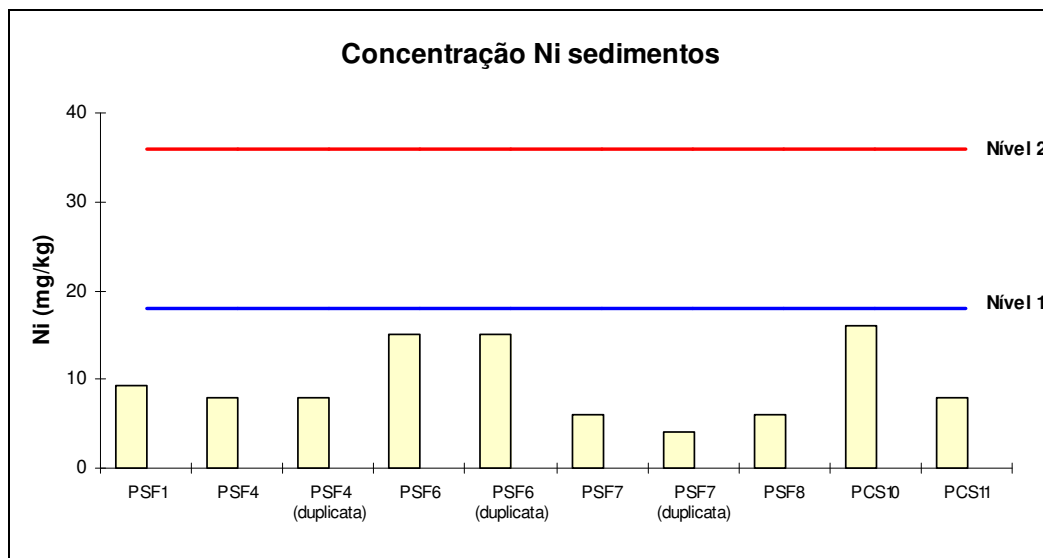


Figura 6.5: Concentração de níquel em sedimentos (massa bruta)

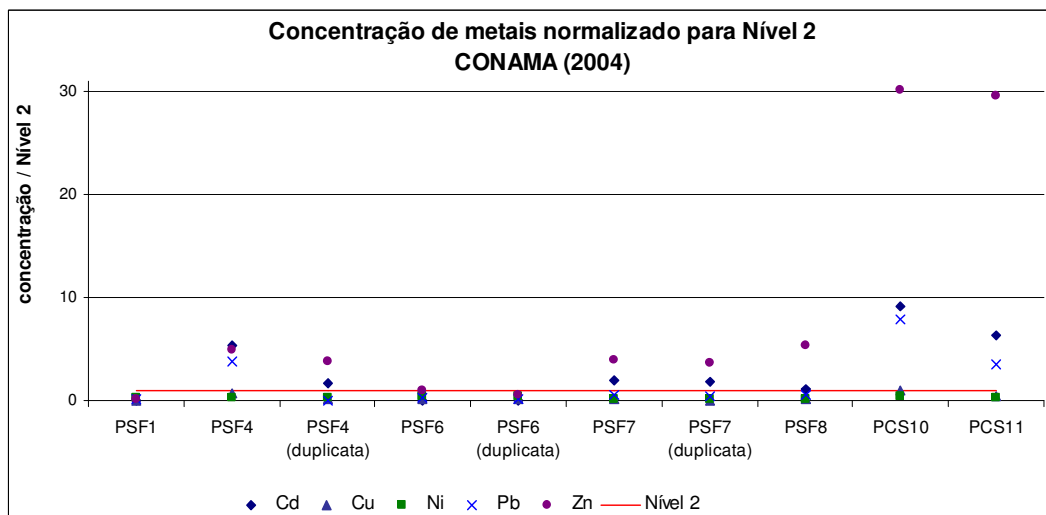


Figura 6.6: Concentração de metais (Zn, Cd, Pb, Cu e Ni) normalizados para Nível 2 (concentração / Nível 2).

A partir da Tabela 6.1 e dos gráficos da Figura 6.1 a Figura 6.6, verifica-se que a maioria das amostras, com exceção das amostras PSF1 (referência) e PSF6 (Rio São Francisco a jusante do lançamento de efluentes), apresentou os metais cádmio (Cd) e zinco (Zn) acima dos valores de Nível 1 e Nível 2, estabelecidos por CONAMA (2004).

Para o metal chumbo (Pb), as amostras PSF4 (Rio São Francisco em frente ao antigo depósito de resíduos), PCS10 e PCS11 (Córrego Consciência) apresentaram valores acima de Nível2, as amostras PSF7 (Rio São Francisco a jusante do Córrego Consciência) e PSF8 (Rio São Francisco a jusante do Córrego Retiro Velho) apresentaram valores de chumbo (Pb) acima de Nível1, mas abaixo de Nível2, e a amostra PSF6 (a jusante do efluente) apresentou valores chumbo (Pb) abaixo de Nível1 e Nível2.

As amostras PSF4 (em frente ao antigo depósito de resíduos) e PCS10 e PCS11 (Córrego Consciência) apresentaram valores de cobre (Cu) acima de Nível1, mas abaixo de Nível2. As demais amostras apresentaram valores abaixo de Nível2 e Nível1.

Nenhuma amostra apresentou valor acima de Nível1 ou Nível2 para o metal níquel (Ni).

O controle de qualidade foi realizado a partir do índice RPD (*Relative Difference Percentage*) conforme metodologia proposta por USEPA (1995) e está apresentado na Tabela 6.2. As amostras PSF6 e PSF7 apresentaram resultados semelhantes às suas respectivas duplicatas (diferença inferior a 20%), exceto zinco (Zn) no PSF6 (53%) e níquel (Ni) no PSF7 (40%). A amostra PSF4 apresentou diferença significativa em relação à sua duplicata (até 126%). Isso era esperado uma vez que PSF4 e PSF4 (duplicata) não eram exatamente a mesma amostra e sim duas coletas diferentes no mesmo local, refletindo a variabilidade entre coletas.

Tabela 6.2: Análise de duplicatas pelo método RPD (concentração de metal)

Amostras	Parâmetro				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
PSF4	18,7	126	8	353	1572
PSF4 (duplicata)	5,9	28,8	8	NA	1199
RPD	104%	126%	0%	NA	27%
PSF6	< 3	17,4	15	22	315
PSF6 (duplicata)	< 3	15,8	15	19	183
RPD	0%	10%	0%	15%	53%
PSF7	7	15,7	6	48	1255
PSF7 (duplicata)	6,2	13,7	4	43	1156
RPD	12%	14%	40%	11%	8%

Uma análise isolada dos resultados permite concluir, preliminarmente, que a maioria das amostras de sedimentos apresentou concentração de metais acima do limiar em que provavelmente se observa efeito adverso à biota, mais frequentemente para os metais zinco (Zn) e cádmio (Cd), exceto as amostras PSF1 e PSF6. Ressalte-se que as amostras PSF4, PCS10 e PCS11, apresentaram concentração de chumbo (Pb) e cobre (Cu) mais elevada que as demais amostras. Esses resultados precisariam ser analisados conjuntamente com informações sobre biodisponibilidade e efeito a organismos bentônicos para embasar uma conclusão mais realista.

6.2. Ensaios de MES-SVA

Os resultados dos ensaios de MES-SVA referentes à coleta de outubro/2008 estão apresentados na Tabela 6.3. Os resultados foram originalmente reportados em massa (ppm) e precisaram ser convertidos para moles, dividindo-se o valor reportado pela massa molar de cada elemento (Zn = 65,4g/mol; Cd = 112,4g/mol; Cu = 63,4g/mol; Ni = 58,7g/mol; Pb = 207,2g/mol; S = 32,1g/mol).

Tabela 6.3: Concentração de metais extraídos simultaneamente (MES) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA)

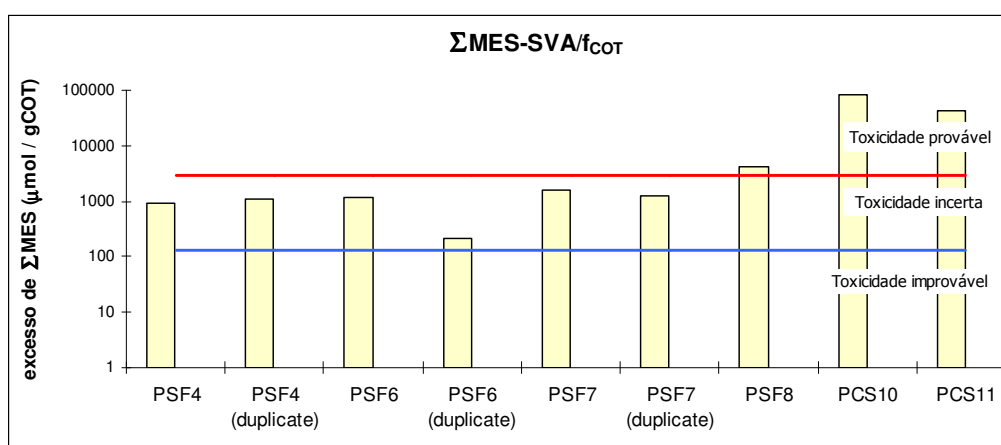
Parâmetro	MES					Σ MES	SVA	Σ MES - SVA
	Cu	Pb	Cd	Zn	Ni			
Unidade	$\mu\text{mol/g}$							
LD	0,07	0,06	0,04	0,07	0,07	–	–	–
PSF1	0,28	0,09	< 0,04	0,39	0,06	0,86	2,31	-1,45
PSF4	0,28	0,12	< 0,04	13,93	0,12	14,49	6,24	8,25
PSF4 (duplicata)	0,39	0,14	< 0,04	16,17	0,08	16,81	4,37	12,45
PSF6	0,20	0,14	< 0,04	7,46	< 0,07	7,92	0,62	7,30
PSF6 (duplicata)	0,16	0,12	< 0,04	1,92	< 0,07	2,31	0,94	1,37
PSF7	0,15	0,21	0,05	18,82	0,07	19,30	10,92	8,38
PSF7 (duplicata)	0,13	0,19	0,05	16,54	< 0,07	16,98	10,61	6,37
PSF8	0,22	0,30	< 0,04	26,61	< 0,07	27,23	7,80	19,43
PCS10	1,34	2,45	0,18	126,23	< 0,07	130,26	2,18	128,08
PCS11	0,56	1,12	0,14	115,25	0,08	117,14	9,36	107,78

Conforme se verifica na Tabela 6.3, a diferença entre concentração de sulfeto volatilizável por acidificação (SVA) e a soma molar dos metais extraídos simultaneamente (MES) foi negativa apenas para a amostra PSF1, o que significa que a amostra é não tóxica. Esse resultado provavelmente se deve às baixas concentrações de metais em sedimentos, pois essa é uma amostra de referência, portanto não se espera elevadas concentrações de metais.

Para as demais amostras, conforme sugere USEPA (2005), procedeu-se com a normalização pela fração de carbono orgânico total, (f_{COT}), cujos resultados e cálculos estão apresentados na Tabela 6.4 e ilustrados na Figura 6.7 para melhor visualização. A amostra PSF1 apresentou $\Sigma\text{MES-SVA} < 0$ e por isso não foi inserida no gráfico da Figura 6.7.

Tabela 6.4: Excesso de Σ MES normalizado pela fração de carbono orgânico total

Parâmetro	TOC	f_{COT}	$(\Sigma MES-SVA)/f_{COT}$
<i>Unidade</i>	<i>mg/kg</i>	-	<i>$\mu mol / g_{COP}$</i>
PSF4	9064	0,009	910
PSF4 (duplicata)	6349	0,012	1077
PSF6	5367	0,006	1148
PSF6 (duplicata)	4715	0,006	215
PSF7	2599	0,005	1561
PSF7 (duplicata)	11558	0,005	1245
PSF8	6332	0,005	4122
PCS10	5117	0,002	83435
PCS11	1535	0,003	41470
Toxicidade improvável à biota			< 130
Toxicidade incerta			> 130 e < 3000
Toxicidade provável à biota			> 3001

**Figura 6.7: Excesso de Σ MES normalizado pela fração de carbono orgânico total**

O controle de qualidade foi realizado a partir do índice RPD (*Relative Difference Percentage*) conforme metodologia proposta por USEPA (1995) e está apresentado na Tabela 6.5. A amostra PSF7 variou pouco em relação à sua duplicata (< 20%). A amostra PSF4 variou em até 41%, conforme já se esperava, mas menos que na análise de metal total pelo método 3050B. A amostra PSF6 apresentou diferença significativa para Zn em relação a sua duplicata (118%). Essa diferença pode estar relacionada à incerteza do método adotado.

Tabela 6.5: Análise de duplicatas pelo método RPD (MES e SVA)

Amostra	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	ΣMES	SVA
<i>Unidade</i>	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g
PSF4	< 0,04	0,28	0,12	0,12	13,93	14,48	6,24
PSF4 (duplicata)	< 0,04	0,39	0,08	0,14	16,17	16,81	4,37
RPD	3%	32%	41%	17%	15%	15%	35%
PSF6	< 0,04	0,20	< 0,07	0,14	7,46	7,91	0,62
PSF6 (duplicata)	< 0,04	0,16	< 0,07	0,12	1,92	2,31	0,94
RPD	13%	22%	2%	21%	118%	110%	40%
PSF7	0,05	0,15	0,07	0,21	18,82	19,30	10,92
PSF7 (duplicata)	0,05	0,13	< 0,07	0,19	16,54	16,97	10,61
RPD	1%	16%	8%	7%	13%	13%	3%

Depreende-se dos resultados acima apresentados que as amostras PSF4 (Rio São Francisco em frente ao antigo depósito de resíduos), PSF6 (Rio São Francisco a jusante do lançamento de efluentes) e PSF7 (Rio São Francisco a jusante do Córrego Consciência) apresentaram excesso de MES entre 130 e 3.000 μmol/gCOT, portanto apresentam toxicidade incerta, de acordo com a USEPA (2005), e precisam de estudos complementares. As amostras PCS10 e PCS11 (Córrego Consciência) e PSF8 (Rio São Francisco a jusante do Córrego Retiro Velho) apresentaram excesso de MES superior a 3000μmol/gCOT, portanto podem apresentar toxicidade à biota. Importante lembrar que nenhum dado é analisado isoladamente, mas deve ser interpretado conjuntamente com as demais LDE para subsidiar ações sistêmicas de gestão ambiental.

6.3. Experimentos de elutriação

Os resultados obtidos nos ensaio de elutriação referentes à coleta de setembro/2008 estão apresentados na Tabela 6.6. As amostras PSF7 e PCS11 não foram coletadas/avaliadas. Os resultados foram comparados com a Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA 2005) e com o ponto de referência (PSF1). A comparação com PSF1 se faz necessária porque a legislação estabelece critérios de qualidade para metal total, exceto para o cobre (Cu), cujo valor limite se estabeleceu para a fração dissolvida.

A partir da análise dos resultados da fração total, verifica-se que todas as amostras apresentaram algum parâmetro acima da legislação (CONAMA, 2005), inclusive a amostra de referência PSF1. Os valores marcados em cinza na Tabela 6.6 são aqueles que ultrapassam o limite estabelecido na legislação. Esse resultado é esperado uma vez que as partículas suspensas foram incluídas nas análises e refletem a qualidade dos sedimentos brutos.

Tabela 6.6: Concentração de metais em elutriato

	Parâmetros									
	TOTAL					DISSOLVIDO				
	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
Unidade	mg/L					mg/L				
LD	0,001	0,009	0,01	0,01	0,02	0,001	0,009	0,01	0,01	0,02
Limite	0,001	-	0,01	0,18	0,025	-	0,009	-	-	-
PSF01	< 0,001	0,59	0,74	0,36	0,18	< 0,001	< 0,009	0,05	0,19	< 0,02
PSF04	0,027	0,04	0,13	7,23	< 0,02	< 0,001	< 0,009	0,02	0,18	< 0,02
PSF06	< 0,001	< 0,009	< 0,01	0,22	< 0,02	< 0,001	< 0,009	< 0,01	< 0,01	< 0,02
PSF08	0,142	1,42	7,43	42,8	0,09	< 0,001	< 0,009	0,03	0,20	< 0,02
PCS10	0,012	0,08	0,80	50,9	0,04	< 0,001	< 0,009	0,21	48,4	< 0,02

Ocorre que, para analisar a estabilidade geoquímica dos metais dos sedimentos, é importante observar a fração solúvel. A metodologia de elutriação sugerida por PLUMB (1981) orienta a efetuar filtração do elutriato em membrana de 0,45µm. Tomando-se esse ponto de vista, apesar das elevadas concentrações de metais observadas nas análises de metal total, a maioria das amostras submetidas à elutriação apresentou padrão de solubilização semelhante ou inferior à amostra de referência (PSF1), exceto o ponto PCS10, no Córrego Consciência, que apresentou concentrações elevadas de zinco

e chumbo no elutriato (em negrito na Tabela 6.6). A Figura 6.8 traz a normalização da concentração de metais dissolvidos no elutriato pela amostra PSF1 e auxilia na visualização dessa análise.

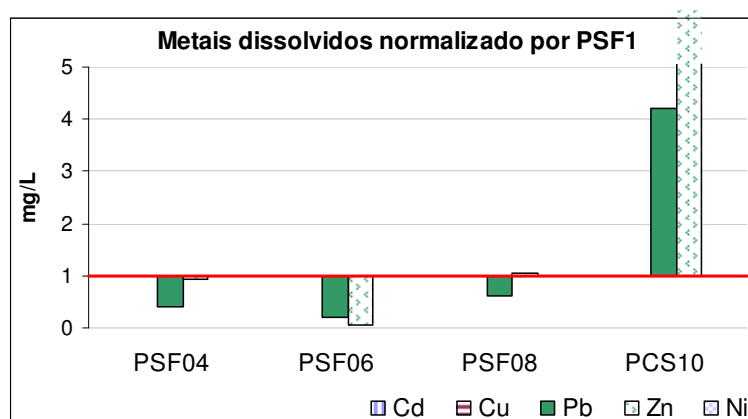


Figura 6.8: Normalização da concentração de metais pela amostra PSF1

Conclui-se que a maioria dos metais estudados nos sedimentos do Rio São Francisco apresentou a mesma estabilidade geoquímica apresentada na amostra de referência, configurando o mesmo risco de solubilização caso submetidos à turbulência e ressuspensão. A amostra do Córrego Consciência apresentou risco de solubilização de zinco e chumbo bastante acima de PSF1.

Mecanismos geoquímicos como o de precipitação de sulfetos secundários, adsorção de metais em hidróxidos de ferro e manganês podem estar contribuindo para esse baixo potencial de solubilização de metais nos sedimentos do Rio São Francisco.

6.4. Ensaios de ecotoxicidade

6.4.1 Ecotoxicidade dos sedimentos

Os resultados dos ensaios de ecotoxicidade aguda em sedimentos (com *Hyalella azteca*) referentes à coleta de maio/2008 estão apresentados na Tabela 6.7 e Figura 6.9. A amostra PSF7 não foi coletada para nenhum ensaio ecotoxicológico.

Tabela 6.7: Toxicidade aguda (*Hyalella azteca*) em sedimentos brutos

Pontos	Mortalidade após 10 dias (%)
Controle	16-18
PSF1	4
PSF4	96
PSF4 (duplicata)	70
PSF6	36
PSF6 (duplicata)	22
PSF8	0
PCS10	96
PCS11	90

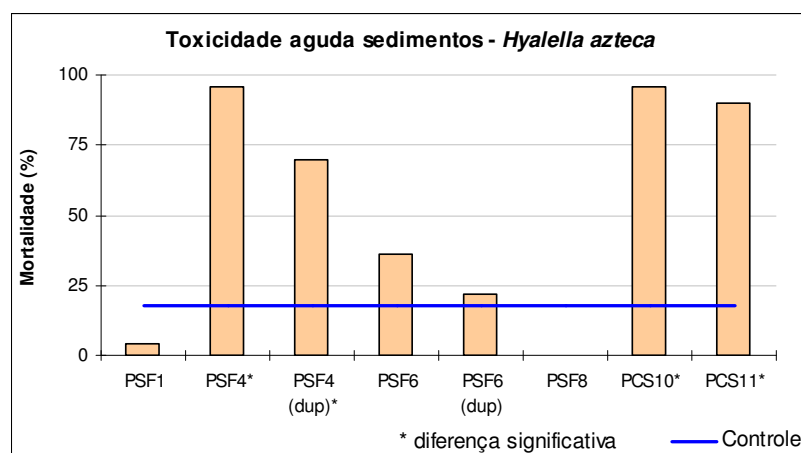


Figura 6.9: Toxicidade aguda (mortalidade) nos sedimentos para o organismo *Hyalella azteca*.

De acordo com os resultados, as amostras PSF 4 (original e duplicata; Rio São Francisco, em frente ao antigo depósito de resíduos), PCS10 e PCS11 (Córrego Consciência) apresentaram diferença significativa em relação ao controle. Ressalte-se que esse teste superestima a toxicidade dos sedimentos. Portanto, uma mortalidade baixa pode ser um forte indício de que as amostras estudadas não apresentam toxicidade.

6.4.2 Ecotoxicidade da água intersticial bruta

Os resultados de ecotoxicidade aguda (com *Daphnia similis*) e crônica (com *Ceriodaphnia dubia*) em água intersticial bruta referentes à coleta de maio/2008 estão apresentados na Tabela 6.8 e na Tabela 6.9, respectivamente. O gráfico da Figura 6.10 também ilustra esses resultados.

Das amostras PSF4 (duplicata) (Rio São Francisco em frente ao antigo depósito de resíduos) e PSF8 (Rio São Francisco a jusante do Córrego Retiro Velho) não se conseguiu extrair água intersticial para realização dos ensaios de ecotoxicidade aguda ou crônica. A água intersticial extraída da amostra PSF6 (São Francisco a jusante do lançamento de efluentes) não foi suficiente para todos os testes, tendo sido realizado apenas o teste de toxicidade aguda (com *Daphnia similis*). O volume mínimo necessário para os ensaios de efeito agudo foi 300mL e para os ensaios de efeito crônico foi 500mL.

Tabela 6.8: Toxicidade aguda (*Daphnia similis*) em água intersticial bruta

	PSF1	PSF4	PSF6	PSF6 (dup)	PCS10	PCS11
Diluição (%)	Imobilidade após 48 horas (%)					
Controle	0	5	0	5	5	5
6,3	0	5	10	15	5	5
12,5	0	0	20	15	0	0
25	0	15	15	10	5	5
50	0	5	25	5	0	0
100	0	15	15	25	15	15
CE50 (%)	>100	>100	>100	>100	>100	>100

CE50: Concentração tóxica - que causa imobilidade em 50% dos organismos

Tabela 6.9: Toxicidade crônica (*Ceriodaphnia dubia*) em água intersticial bruta

	PSF1	PSF4	PSF6 (dup)	PCS10	PCS11
Diluição (%)	Reprodução (jovens / fêmea)				
Controle	15	15	20,6	15	16,8
6,3	17,2	17,3	23,6	13,8	12,1
12,5	16,7	10,2	27,2	13	20,7
25	16,3	12,1	19	7,3	18,9
50	14,4	12,2	12,1	0	2,4
100	6,4	5,6	4,7	0	0
CENO (%)	50	50	25	12,5	25
CEO (%)	100	100	50	25	50
VC (%)	70,71	70,71	35,36	17,68	35,36

CEO: Concentração de efeito observado

CENO: Concentração de efeito não observado

VC: valor crônico = $\sqrt{CENO \times CEO}$

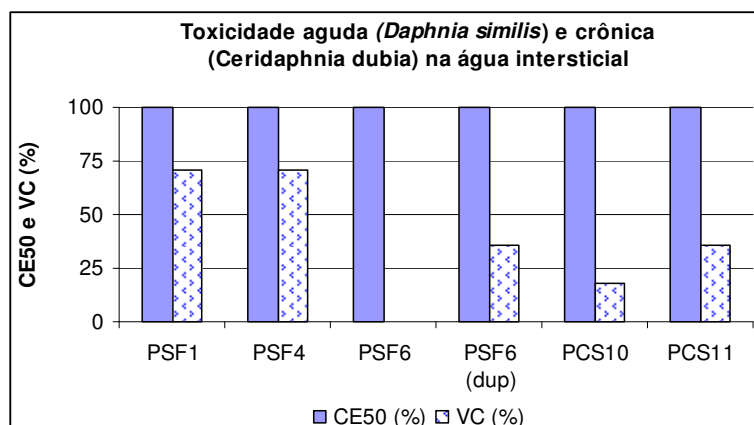


Figura 6.10: Toxicidade aguda (imobilidade) e crônica (reprodução) para água intersticial, para os organismos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, respectivamente.

Os resultados demonstram que nenhuma amostra de água intersticial apresentou toxicidade aguda ($CE_{50} > 100\%$). No que concerne ao ensaio de efeito crônico, todas as amostras apresentaram toxicidade, sendo que a amostra PSF4 (em frente ao antigo depósito de resíduos) apresentou resposta semelhante ao ponto de referência PSF1 (a montante das fontes de contaminação por metais, $VC_{PSF1} = 70,71\%$). As amostras PSF6 (duplicata) (a jusante do lançamento de efluentes) e PCS 11 (Córrego Consciência) apresentaram toxicidade maior que a amostra de referência ($VC = 35,36\%$). A amostra PCS10 (Córrego Consciência) apresentou elevada toxicidade ($VC = 17,68\%$).

Analisando-se todos os resultados de ecotoxicidade conjuntamente, de sedimentos e água intersticial, conclui-se que as amostras do Córrego Consciência provavelmente causam efeito adverso à biota, afinal, de três testes de ecotoxicidade realizados, as amostras PCS10 e PCS11 apresentaram efeito em dois (teste de efeito crônico em água intersticial e teste de efeito agudo em sedimentos). As amostras do Rio São Francisco a jusante do antigo depósito de resíduos e a jusante do lançamento de efluentes precisam de estudos complementares. A primeira (PSF4) apresentou toxicidade no teste de efeito agudo no sedimento, mas apresentou efeito crônico semelhante à amostra de referência (PSF1) no teste de efeito crônico. A segunda amostra (PSF6) apresentou toxicidade maior que a referência (PSF1) e que PSF4 no teste de efeito crônico na água intersticial, mas não apresentou toxicidade no teste de efeito agudo no sedimento. Essas amostras

podem ser consideradas de efeito adverso incerto e precisam ser melhor testadas quanto à causa da toxicidade crônica, o que não foi objeto dessa tese.

6.4.3 Ecotoxicidade com água intersticial manipulada

Tendo em vista que não se observou ecotoxicidade aguda para as amostras de água intersticial bruta, não se justificou realizar ensaios de toxicidade aguda após manipulação das amostras de água intersticial. Procedeu-se, portanto, apenas com ensaios de ecotoxicidade crônica, cujos resultados estão apresentados na Tabela 6.10, bem como a comparação com os ensaios com água intersticial bruta, sem tratamento, reportados no item anterior. A Figura 6.11 também ilustra esses resultados. Não se manipulou a amostra PSF1. Conforme se esclareceu anteriormente, não se obteve água intersticial das amostras PSF4 (duplicata), PSF6 e PSF8.

Tabela 6.10: Comparação entre toxicidade crônica (*Ceriodaphnia dubia*) em água intersticial bruta e manipulada (com nitrogênio e EDTA)

Diluição (%)	PSF4			PSF6 (duplicata)		
	bruta	N2	EDTA	bruta	N2	EDTA
	Reprodução (jovens / fêmea)					
Controle	15	23,2	23,2	20,6	20,6	20,6
6,3	17,3	14,4	25,7	23,6	10,2	26,3
12,5	10,2	16,2	14,7	27,2	7,5	28,8
25	12,1	1,4	10,7	19	6,1	25,7
50	12,2	0	4,3	12,1	1,3	14
100	5,6	0	2	4,7	2,6	5,7
CENO	50	12,5	25	25	< 6,25	25
CEO	100	25	50	50	6,25	50
VC (%)	70,71	17,68	35,36	35,36	< 6,25	35,36

Diluição (%)	PCS10			PCS11		
	bruta	N2	EDTA	bruta	N2	EDTA
	Reprodução (jovens / fêmea)					
Controle	15	15,8	15,8	16,8	15,8	18,5
6,3	13,8	11,9	16,37	12,1	15,1	25,9
12,5	13	15,8	16,1	20,7	12,9	26,9
25	7,3	16,5	17,7	18,9	18,5	15,3
50	0	21,2	25,2	2,4	27,5	15,8
100	0	19,5	13,4	0	16,9	16,7
CENO	12,5	100	100	25	100	100
CEO	25	100	100	50	100	100
VC (%)	17,68	100	100	35	100	100

CEO: Concentração de efeito observado

CENO: Concentração de efeito não observado

VC: valor crônico

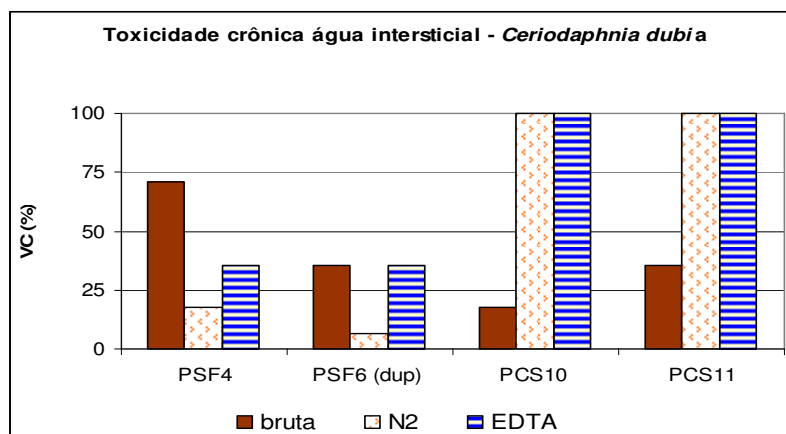


Figura 6.11: Toxicidade crônica (reprodução) das amostras de água intersticial bruta e manipulada (com nitrogênio e EDTA), para *Ceriodaphnia dubia*.

As amostras PSF4 (em frente ao antigo depósito de resíduos) e PSF6 (duplicata, a jusante do lançamento de efluentes) não tiveram a sua toxicidade diminuída com a manipulação, ao contrário, em alguns casos houve aumento da toxicidade, o que não se esperava. A causa desse aumento de toxicidade não está clara. Os procedimentos para identificar a causa de toxicidade de uma amostra são complexos. A manipulação de pH e reagentes que visem diminuir a toxicidade de um conjunto de contaminantes pode acabar potencializando a toxicidade de outros. A adição de EDTA (ácido etilendiamino tetracético) pode causar uma acidificação da amostra e potencializar o efeito tóxico do gás sulfídrico (MOZETO *et al*, 2006). O EDTA em si também pode ser tóxico aos organismos. Testes realizados com *Ceriodaphnia dubia* demonstram que a concentração tóxica de EDTA (LC50) varia entre 30mg/L a 710mg/L em função da dureza e salinidade da água (USEPA^a, 1991).

As amostras PCS10 e PCS11 (Córrego Consciência) apresentaram nítida diminuição da toxicidade após manipulação, mas a causa dessa redução não foi determinada. A diminuição da toxicidade das amostras submetidas à adição de EDTA demonstraria a contribuição dos metais à toxicidade encontrada na amostra bruta. A aeração com nitrogênio serviria para eliminar o gás sulfídrico (H₂S) e assim indicar a eventual contribuição dos sulfetos à toxicidade da amostra bruta. Ocorre que ambas as medidas anularam a toxicidade, não se podendo concluir com clareza sobre a sua causa, que tanto pode ser os metais, quanto os sulfetos. Vale ressaltar que durante a manipulação

de pH prévia à adição de nitrogênio se visualizou a precipitação de hidróxidos metálicos, o que não era o objetivo da manipulação e pode ter alterado a toxicidade da amostra por outra razão que não a eliminação dos sulfetos.

Testes adicionais devem ser realizados para que se conheça a causa da toxicidade dos sedimentos do Rio São Francisco. Entretanto, preliminarmente, com os dados até então disponíveis, poder-se-ia inferir que a causa possivelmente associa-se aos sulfetos e geração de gás sulfídrico e que no Córrego Consciência é mais provável que a toxicidade esteja associada aos metais. Essa hipótese precisa ser confirmada em estudos futuros, que não são objeto da presente tese.

6.5. Índice bioindicador BMWP

Os resultados em termos de número de indivíduos de macroinvertebrados bentônicos e as pontuações correspondentes às famílias identificadas, conforme proposta de JUNQUEIRA *et al.* (2000), referentes à coleta dezembro/2008 estão apresentados na Tabela 6.11.

Tabela 6.11: Abundância de macroinvertebrados bentônicos e índice BMWP

<i>Taxa</i>		<i>PSF1</i>		<i>PSF4</i>		<i>PSF6</i>		<i>PSF7</i>		<i>PSF8</i>		<i>PCS10</i>		<i>PCS11</i>	
		I	P	I	P	I	P	I	P	I	P	I	P	I	P
Insecta															
Diptera	Tabanidae		0		0		0		0		0		0	2	3
	Chironomidae	91	2	53	2	4	2	9	2	53	2	1	2		0
Odonata	Libellulidae		0	1	8		0	1	8	2	8		0		0
	Coenagrionidae		0	4	7		0		0		0		0		0
Trichoptera	Leptoceridae	9	7		0		0	1	7		0	3	7		0
	Polycentropodidae		0	1	7		0		0	1	7		0		0
	Helicopsychidae		0		0		0	1	10		0		0		0
	Psychomyiidae ¹		0		0		0		0	1	8		0		0
	Calamoceratidae ²	10	10		0		0		0		0		0	1	10
Lepidoptera	Pyralidae	1	8		0		0		0		0		0		0
Ephemeroptera	Baetidae		0	1	5		0		0		0		0		0
Coleoptera	Elmidae		0		0		0		0	1	5	1	5		0
Anellida															
Oligochaeta	Tubificidae	175	1	8	1	18	1	37	1	133	1		0		0
Hirudinae	Glossiphonidae	4	3		0		0		0		0		0		0
Mollusca															
Bivalvia	Sphaeriidae	4	3		0		0		0		0		0		0
Gastropoda	Planorbidae	90	3		0	6	3	1	3		0		0		0
Nematoda ³			0		0		0		0	48	2		0	1	2
Total de indivíduos		384		68		28		50		239		5		4	
BMWP			37		30		6		31		33		14		15

I = número de indivíduos

P = pontos obtidos conforme JUNQUEIRA *et al.* (2000)

Outras referências: 1 – CASTRO (2006) 2 – ROLDAN (2003 *apud* IIEGA, 2009) 3 – ALBA-TERCEDOR e SANCHEZ-ORTEGA (1998 *apud* CALLISTO *et al.*, 2001)

A partir dos resultados de BMWP e de acordo com a proposta de JUNQUEIRA *et al.* (2000) (página 26), as amostras foram classificadas conforme mostra a Figura 6.12.

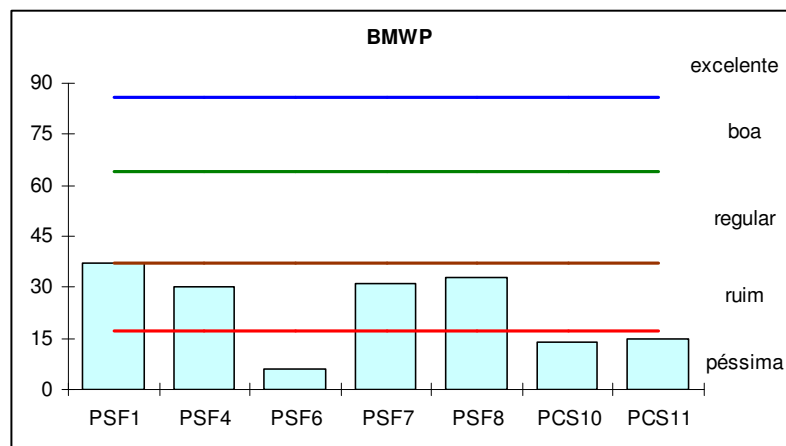


Figura 6.12: Índices bioindicadores BMWP

De acordo com os resultados apresentados, a qualidade do PSF1 (ponto de referência) foi classificada como regular, Classe III. Para ser atribuída qualidade regular o BMWP pode variar entre 37 e 63. O BMWP de PSF1 ficou no limiar entre regular e ruim. Os pontos PSF4, PSF7 e PSF8 tiveram valores pouco piores que PSF1, sendo classificados como de qualidade ruim. Os pontos PSF6, PCS10 e PCS11 tiveram valores de BMWP muito baixos, sendo-lhes atribuída qualidade péssima.

Ressalte-se que esse não pareceu um índice adequado para avaliar o grau de contaminação dos sedimentos por metais, porque o ponto de referência, que aparentemente não está contaminado, resultou em um índice baixo de BMWP, que significa uma estrutura bentônica debilitada de acordo com o padrão estabelecido por JUNQUEIRA *et al*, 2000.

Ocorre que o trecho do Rio São Francisco objeto desse estudo apresenta uma hidrodinâmica que não favorece a fixação de organismos bentônicos, dando impressão que a qualidade de suas águas é ruim. Os sedimentos depositados são frequentemente erodidos pelas fortes correntezas (GOLDER, 2008). A mesma interpretação não vale para o Córrego Consciência.

6.6. Balanço-das-evidências

Os resultados apresentados ao longo deste capítulo foram avaliados de acordo com o seu provável efeito à biota aquática, conforme critérios descritos na Tabela 5.3 (página 43), e ponderados de acordo com a sua relevância para a interpretação da qualidade ambiental. Todos os resultados foram inseridos em uma matriz de decisão, que está apresentada na Tabela 6.12.

Tabela 6.12: Balanço-das-evidências – BDE para avaliação qualidade ambiental

Amostras	Contaminação	Bio-disponibilidade	Estabilidade	Toxicidade				Bioindicador	Indicador global	Interpretação
				aguda sedimentos	aguda água intersticial	crônica água intersticial	causa			
<i>PSF01 referência</i>							NA			Não existe contaminação, mas se observa toxicidade crônica na água intersticial e índice BMWP baixo. O teste de elutriação mostrou solubilização acima dos parâmetros da legislação.
<i>PSF04</i>										Contaminação elevada, presença de ecotoxicidade nos sedimentos, mas a qualidade da fauna bentônica está similar ao ponto de referência (PSF1).
<i>PSF04 (dup)</i>		NA	NA		NA	NA	NA			
<i>PSF06</i>						NA	NA			Contaminação moderada, sem efeito tóxico nos sedimentos, mas a qualidade da fauna bentônica está péssima.
<i>PSF06 (dup)</i>		NA	NA							
<i>PSF07</i>		NA	NA	NA	NA	NA	NA			Contaminação elevada, não se estudou ecotoxicidade, mas a qualidade da fauna bentônica está similar ao PSF1.
<i>PSF08</i>					NA	NA	NA			Contaminação elevada e biodisponível, porém sem efeito tóxico no sedimento e qualidade da fauna bentônica está similar ao PSF1.
<i>PCS10</i>										Contaminação elevada, metais biodisponíveis, presença de ecotoxicidade com causa associada a metais, estrutura bentônica debilitada. Ainda, ensaios de elutriação mostraram potencial de solubilização de Pb e Zn elevados, apesar de ter sido avaliado como incerto (vide Figura 6.8)
<i>PCS11</i>		NA	NA							Contaminação elevada, metais biodisponíveis, presença de ecotoxicidade com causa associada a metais, estrutura bentônica debilitada.

NA – não aplicável

A partir da análise da Tabela 6.12, primeiramente se verifica que a amostra de referência (PSF1) apresenta um valor baixo para o índice bioindicador BMWP, provavelmente devido às condições hidrológicas do local, uma vez que não se verificou contaminação nessa amostra. A amostra também apresentou toxicidade crônica na água intersticial, apesar não se constatar contaminação. A causa da toxicidade deve ser investigada oportunamente e, talvez, o organismo empregado não seja o mais adequado. Portanto, essas duas linhas-de-evidências devem ser analisadas com cautela na interpretação das demais amostras. Por fim, no estudo de estabilidade a partir de experimento de elutriação, a amostra PSF1 mostrou potencial de solubilizar chumbo e zinco (Zn e Pb dissolvidos se apresentaram mais elevados que o limite estabelecido por CONAMA (2005) para metal total), o que foi repetido nas amostras de jusante. Essa solubilização não significa risco real para a biota, pois é uma representação bastante conservadora.

Os sedimentos das regiões representadas pelas amostras PSF4, PSF6 e PSF7, precisam ser alvo de estudos complementares, pois com os resultados disponíveis ainda não se pode afirmar que eles não causem efeito adverso à biota. O PSF4 (a jusante do antigo depósito de resíduos) apresentou toxicidade nos sedimentos. Em termos de contaminação, essa amostra apresentou o metal chumbo mais elevado que as demais amostras. Convém estender o estudo para determinar a causa da toxicidade. Por outro lado, o índice BMWP dessa amostra apresentou-se muito próximo da amostra de referência, mas a abundância de organismos foi maior na amostra PSF1 (384 organismos) que na amostra PSF4 (68 organismos). Talvez esse índice não seja ideal para refletir o impacto da contaminação à fauna bentônica na região em estudo. O PSF6 (a jusante do lançamento) apresentou contaminação moderada com características de toxicidade semelhantes à amostra de referência. Entretanto, o índice BMWP apresentou-se bastante inferior na amostra PSF6 que na amostra de referência, inclusive, pior que os índices do Córrego Consciência. Possivelmente, esse efeito deve-se ao próprio lançamento de efluentes, que pode proporcionar um regime hídrico desfavorável à fixação dos organismos bentônicos. Como se pode observar nos resultados, o impacto na fauna bentônica provavelmente não se deve à toxicidade dos metais. O PSF7 (a jusante do Córrego Consciência) não teve a sua toxicidade adequadamente estudada,

podendo se afirmar apenas que apresenta estrutura bentônica similar à amostra de referência, com abundância similar à amostra PSF4.

A região representada pela amostra PSF8, Rio São Francisco a jusante do Córrego Retiro Velho, provavelmente não representa risco de efeito adverso à biota. Apesar da contaminação, essa região apresenta características de toxicidade e estrutura bentônica muito próxima à amostra de referência. No entanto, deve-se continuar o monitoramento nessa região, bem como refazer a avaliação de risco periodicamente, para assegurar que o risco permanece ausente.

Os sedimentos do Córrego Consciência provavelmente apresentam risco de efeito adverso à biota que esse efeito está associado à contaminação por metais. Portanto, alguma ação de remediação da contaminação ou gerenciamento do risco deve ser adotada.

Ressalte-se que as LDE's foram avaliadas a partir de campanhas únicas, devendo ser refinadas para diminuir as incertezas. Esse balanço-das-evidências, conforme apresentado na Tabela 6.12, pode ser refeito periodicamente a luz de novos resultados. Ainda, as campanhas para as diferentes linhas de estudo devem ser distribuídas de forma a abranger diferentes condições climáticas e de operação da UHE Três Marias. Mas também se faz importante mencionar que os resultados do BDE são consoantes com outros estudos que foram desenvolvidos na bacia e citados ao longo dessa tese.

6.7. Medidas de Gestão Ambiental

Os resultados obtidos a partir do balanço-das-evidências (BDE) apresentado nesta tese de doutoramento mostraram que os sedimentos do Rio São Francisco apresentam efeito incerto à biota aquática, devendo ser alvo de novas pesquisas (mais campanhas e novos estudos que subsidiem novo balanço-das-evidências). Importante ressaltar que estudos de biodisponibilidade de zinco nas águas do Rio São Francisco conduzidos por ALMEIDA^b (2007), no mesmo trecho objeto da presente tese de doutoramento, sugeriram que a água do Rio São Francisco não apresenta risco à biota aquática.

Os resultados também demonstraram que os sedimentos do Rio São Francisco estão sujeitos a mecanismos naturais de atenuação da contaminação, como formação de sulfetos secundários, o que favorece a diminuição da toxicidade dos sedimentos sem que haja intervenção direta. Em seu trabalho de doutorado junto ao Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais (IGC/ UFMG), desenvolvido na mesma região, OLIVEIRA (2007) alegou que a concentração de metais nos sedimentos do Rio São Francisco vem diminuindo ao longo do tempo. Ocorre que ainda hoje é provável que existam fontes ativas de contribuição de metais para esses sedimentos, o que pode estar retardando a atenuação da contaminação.

Portanto, a identificação e a cessação das fontes de contaminação associada aos mecanismos naturais de atenuação da contaminação deve favorecer a diminuição da concentração de metais nos sedimentos mais rapidamente. Essa diminuição poderá ser constatada por meio de monitoramento específico. Essa medida de gestão está alinhada com os princípios de USEPA^a (2005).

Caso o balanço-das-evidências realizado com os novos estudos indique provável efeito à biota, talvez seja necessário redefinir a medida de remediação mais adequada.

Com relação ao Córrego Consciência, o BDE mostrou que o efeito adverso à biota é provável, portanto faz-se necessária uma medida de remediação de resultados mais rápidos.

Apesar de mecanismos de atenuação natural terem sido identificados nos sedimentos do Córrego Consciência, o prazo para se atingir a meta de remediação será provavelmente elevado, devido às elevadas concentrações de metais nos sedimentos e água deste córrego. Uma medida de efeito mais rápido poderia ser cobertura ou remoção, sendo que o segundo se apresenta mais simples para o caso em estudo, tendo em vista que o córrego apresenta fluxo intermitente que facilita escavação e existe local adequado para disposição final dos sedimentos contaminados.

Importante ressaltar que pode ocorrer uma elevação do impacto no curto prazo, pelo revolvimento dos sedimentos estabilizados, mas esse prejuízo será compensado pelo ganho ambiental de longo prazo. Também é importante salientar que dificilmente ocorrerá a remoção da totalidade dos sedimentos contaminados, portanto o local deverá ser submetido a criterioso programa de monitoramento para avaliação do risco remanescente associados aos sedimentos restantes. Caso o risco permaneça, porém em escala menos crítica, talvez, então, seja adequado pensar no Monitoramento da Recuperação Natural (MRN). Essa decisão deve ser realizada à luz dos novos resultados.

7. CONCLUSÕES

A avaliação do impacto ambiental dos sedimentos do Rio São Francisco por contaminação de metais abrangeu o levantamento de informações diversas, levando em consideração características químicas e ecotoxicológicas. Os resultados individuais, abaixo resumidos, apresentaram incertezas, que foram amenizadas quando todas as informações foram avaliadas em conjunto.

1. A maioria das amostras, com exceção das amostras PSF1 (referência) e PSF6, apresentou concentração elevada de metais (acima dos valores de Nível1 e Nível2, estabelecidos por CONAMA, 2004). A amostra PSF6 (Rio São Francisco a jusante do lançamento de efluentes) apresentou valores abaixo de Nível 2, mas acima de Nível 1, indicando contaminação moderada.

2. Foi identificada a presença de sulfetos secundários em todas as amostras. As amostras PSF4 (Rio São Francisco em frente ao antigo depósito de resíduos), PSF6 e PSF7 (Rio São Francisco a jusante do Córrego Consciência) apresentaram toxicidade incerta (excesso de MES entre 130 e 3.000 $\mu\text{mol/gCOT}$, de acordo com a USEPA, 2005). As amostras PCS10 e PCS11 (Córrego Consciência) e PSF8 (Rio São Francisco a jusante do Córrego Retiro Velho) apresentaram excesso de MES superior a 3000 $\mu\text{mol/gCOT}$, portanto podem apresentar toxicidade à biota.

3. A amostra de referência (PSF1) apresentou potencial de solubilização para os parâmetros zinco e chumbo. As amostras do Rio São Francisco apresentaram padrão de solubilização semelhante ou inferior à amostra de referência (PSF1). A amostra do Córrego Consciência apresentou concentrações elevadas de zinco e chumbo no elutriato.

Mecanismos geoquímicos como o de precipitação de sulfetos secundários, adsorção de metais em hidróxidos de ferro e manganês podem estar contribuindo para esse baixo potencial de solubilização de metais.

4. Ensaios de ecotoxicidade nos sedimentos mostraram que as amostras PSF1, PSF6 e PSF8 não apresentam toxicidade para *Hyalella azteca*. As amostras PSF4, PCS10 e

PCS11 apresentaram diferença significativa em relação ao controle. Ressalte-se que esse teste superestima a toxicidade dos sedimentos (WANG *et al*, 2004). Portanto, uma mortalidade baixa é um forte indício de que os sedimentos não são tóxicos.

Nenhuma amostra de água intersticial apresentou toxicidade aguda (CE50>100%). No que concerne ao ensaio de efeito crônico, todas as amostras apresentaram toxicidade, sendo que a amostra PSF4 apresentou resposta semelhante ao ponto de referência, as amostras PFS6, PCS10 e PCS11 apresentaram toxicidade maior que a amostra de referência.

Analisando-se todos os resultados de ecotoxicidade conjuntamente, de sedimentos e água intersticial, conclui-se que as amostras do Córrego Consciência provavelmente causam efeito adverso à biota. As amostras do Rio São Francisco a jusante do antigo depósito de resíduos e a jusante do lançamento de efluentes podem ser consideradas de efeito adverso incerto e precisam ser melhor testadas (ensaios ecotoxicológicos contraditórios). A amostra a jusante do Córrego Retiro Velho pode ser consideradas de efeito adverso improvável. A amostra PSF7 não teve a sua ecotoxicidade estudada.

Na tentativa de identificação da causa da toxicidade, as amostras PSF4 e PSF6 não tiveram a sua toxicidade diminuída com a manipulação. As amostras PCS10 e PCS11 apresentaram nítida diminuição da toxicidade após manipulação.

5. No estudo de macroinvertebrados bentônicos, a qualidade do PSF1 (ponto de referência) ficou no limiar entre regular e ruim. Os pontos PSF4, PSF7 e PSF8 tiveram valores semelhantes a PSF1. Os pontos PSF6, PCS10 e PCS11 tiveram valores de BMWP muito baixos, sendo-lhes atribuída qualidade péssima. Ressalte-se que esse não pareceu um índice adequado para indicar o grau de contaminação dos sedimentos por metais, porque o ponto que não apresentou contaminação aparente apresentou a estrutura bentônica debilitada de acordo com o padrão estabelecido por JUNQUEIRA *et al*, 2000.

6. O balanço-das-evidências indicou os sedimentos das regiões representadas pelas amostras PSF4, PSF6 e PSF7, precisam ser mais bem estudados, pois com os resultados disponíveis ainda não se pode afirmar que eles não causem efeito adverso à biota. A

região representada pela amostra PSF8, Rio São Francisco a jusante do Córrego Retiro Velho, provavelmente não representa risco de efeito adverso à biota. Apesar da contaminação, essa região apresenta características de toxicidade e estrutura bentônica muito próximas à amostra de referência (PSF1). No entanto, deve-se continuar o monitoramento e refazer a avaliação do impacto ambiental da contaminação periodicamente. Os sedimentos do Córrego Consciência provavelmente apresentam risco de efeito adverso à biota e esse efeito pode estar associado à contaminação por metais. Portanto, alguma ação de remediação da contaminação ou gerenciamento do risco deve ser adotada.

Ressalte-se que as linhas-de-evidências foram avaliadas a partir de campanhas únicas, devendo ser refinadas para diminuir as incertezas. O balanço-das-evidências à luz de novos resultados pode ser refeito periodicamente.

7. Como medida de gestão para a contaminação dos sedimentos do Rio São Francisco, identificou-se como mais adequado: 1) identificar e remover fontes ativas de contribuição de metais para os sedimentos do Rio São Francisco (antigos depósitos de rejeitos), 2) estudar a viabilidade de recuperação do Córrego Consciência que provavelmente constitui uma fonte ativa de contaminação para o Rio São Francisco, 3) continuar monitoramento nos sedimentos do Rio São Francisco para refinar a avaliação de impacto a partir da abordagem balanço-das-evidências.

Os resultados obtidos nesse doutoramento ratificam estudos preliminarmente desenvolvidos na região e citados ao longo desse documento. As conclusões do BDE contribuíram para uma gestão ambiental responsável dos sedimentos contaminados, tendo subsidiado projetos de gestão ambiental na região. Ainda, por serem sistêmico, atual e inédito nessa região da bacia do Rio São Francisco, os estudos tornaram-se uma referência para os órgãos ambientais brasileiros e outros interessados em estudar impactos causados por áreas contaminadas. Podem, inclusive, servir como base para a elaboração e/ou modificação de legislações ambientais para áreas contaminadas. Por fim, a condução dos trabalhos viabilizou parcerias com pesquisadores da Universidade de Cádiz/ Espanha e com outros consultores internacionais, o que contribuiu para a melhoria da capacidade técnico-científica dos pesquisadores brasileiros também envolvidos no trabalho.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Não foi objeto desse trabalho, mas poderiam contribuir para melhor avaliação do impacto ambiental dos sedimentos do leito do Rio São Francisco, os seguintes estudos:

- Causa da toxicidade crônica na amostra de referência (PSF1) e nas demais amostras (estudos mais detalhados).
- Identificação de organismos bentônicos presentes no Rio São Francisco bem como desenvolvimento de procedimento para ensaio ecotoxicológico com organismo nativo.
- Adaptação de bioindicador de qualidade de sedimentos para o Rio São Francisco que seja adequado também para refletir o efeito de contaminação inorgânica (metais).
- Oscilação na formação de sulfetos secundários (sazonalidade) bem como melhor entendimento de sua estabilidade.
- Identificação das bactérias sulfato redutoras (BSR) existentes nos sedimentos.
- Identificação do tipo de matéria orgânica presente no Rio São Francisco (natural ou de poluição doméstica) e o seu papel na biodisponibilidade dos complexos metálicos.
- Outros estudos de biodisponibilidade tais como: extração sequencial (TESSIER *et al*, 1979); modelamento da biodisponibilidade de metais em elutriato e água intersticial a partir do *software* Modelo do Ligante Biótico - BLM (ALMEIDA^b, 2007).

Além de diminuir as incertezas associadas ao balanço-das-evidências, esses estudos contribuiriam para a consolidação do conhecimento acadêmico no Brasil e forneceriam instrumentos inéditos e consistentes para estudos ambientais no país.

9. GLOSSÁRIO

AIT: Avaliação de Identificação de Toxicidade (do inglês, *Toxicity Identification Evaluation* - TIE), consiste em conjunto de manipulações físico-químicas, previamente à realização de ensaios ecotoxicológicos, com objetivo de identificar substância ou grupo de substâncias tóxicas.

BDE: Balando Das Evidências (do inglês, *Weight Of Evidence* - WOE).

Bentônico: Associado a sedimentos; organismos bentônicos, ou bentos, são organismos que vivem nos sedimentos (enterrados); organismos que vivem na superfície dos sedimentos ou fundo do ambiente aquático são denominados epibentônicos; organismos que vivem em coluna d'água são denominados pelágicos.

Bioacumulação: Assimilação e acúmulo de substância química por um organismo biológico a partir do meio ambiente (comumente água) e/ou alimentos.

Biodisponibilidade: Disponibilidade para assimilação ou transformação por organismo biológico (acessibilidade). Diferente de toxicidade, que está relacionada com o efeito no organismo biológico, biodisponibilidade está relacionada com a substância/ poluente, sendo influenciada por sua especiação (forma química) e/ ou condições do meio. Em ambientes aquáticos, biodisponibilidade de metais está principalmente associada à presença de formas iônicas, livres, que podem se adsorver aos organismos aquático, bem como à presença de outros ligantes como carbono orgânico dissolvido e cátions majoritários (por exemplo, Ca, Mg).

Biomagnificação: Processo no qual a concentração de uma substância bioacumulada aumenta à medida que sobe na cadeia trófica.

BMWP: *Biological Monitoring Working Party* (sem tradução formal para o português); índice bioindicador qualitativo utilizado para avaliar a qualidade ambiental de um corpo hídrico.

CCME: *Canadian Council of Ministers of the Environment* (livre tradução para português, conselho canadense de ministros do meio ambiente, correspondente órgão ambiental do Canadá).

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente.

Contaminação: Presença de substâncias químicas em concentrações superiores ao natural.

Ecotoxicidade: Efeito tóxico de poluentes ao ecossistema (organismos biológicos - vegetais, animais); ecotoxicidade por ter efeito agudo ou crônico; ensaios de ecotoxicidade aguda consistem na observação do efeito em sobrevivência ou mobilidade dos organismos-teste em curto espaço de tempo, sendo a toxicidade aguda reportada em termos de LC50 ou EC50 que é a concentração que causa efeito em 50% da população-teste; ensaios de ecotoxicidade crônica medem efeito em reprodução em maior espaço de tempo, sendo a toxicidade crônica reportada como VC, concentração que causa efeito significativo em relação ao teste-controle, calculada a partir da média geométrica entre a concentração de efeito observado (CEO) e a concentração de efeito não observado (CENO).

Eh: Tendência de uma espécie química em adquirir elétrons, i.e. ser reduzido; Eh é medido em V (volts); sinônimos: potencial eletroquímico, potencial de oxidação/redução, potencial de redução, potencial redox, ORP (*Oxidation Reduction Potential*).

Eluente: Solvente utilizado no teste de elutriação, i.e. água.

Elutriação (teste de): Simulação simplificada de ressuspensão de leitos sedimentares em que predeterminadas quantidades água (eluente) e sedimentos são misturados e agitados causando arraste de partículas/ substâncias para a fase aquosa (elutriato), seguida de repouso para sedimentação e filtração em 0,45mm.

Elutriato: Fase aquosa obtida do teste de elutriação, i.e. água misturada aos sedimentos suspensos.

EPA: Environmental Protection Agency (livre tradução para o português, agência de proteção ambiental, correspondente órgão ambiental dos Estados Unidos).

EDTA: Ácido etilenodiamino tetracético (do inglês, *Ethylene Diamine Tetraacetic Acid*).

f_{COR} : Fração de carbono orgânico total (%).

LDE: Linha De Evidência (do inglês, *Line Of Evidence*).

MES Metais extraídos simultaneamente (do inglês, *Simultaneously Extracted Metals - SEM*).

Nutriente: Elemento ou composto químico necessário para o metabolismo de um organismo vivo. Em ambiente aquático, excesso de nutrientes (fósforo, nitrogênio, enxofre etc.) pode causar eutrofização, que é a proliferação excessiva de algas que, ao decomporem, acarretam em deterioração da qualidade da água.

OD: Oxigênio Dissolvido.

PEL: Probable Effect Level (sem tradução formal para o português), que é o valor acima do qual provavelmente se observa efeito adverso à biota, conforme definido pelo órgão canadense (CCME)..

Poluição: Contaminação que resulta em efeito adverso ao meio biótico.

Potencial redox: Sinônimo de Eh (vide Eh nesse glossário)

QA/QC: *Quality assurance/ quality control*. Controle de qualidade.

RPD: *Relative Percent Difference*. Índice utilizado para calcular variação entre duplicatas. $RPD = (V1 - V2) \times 100 / [(V1 + V2) / 2]$, em que V1 é o maior valor e V2 o menor.

Sulfeto secundário: Sinônimo de SVA (vide SVA nesse glossário)

SVA: Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (do inglês, *Acid Volatile Sulfides* - AVS), também denominado sulfeto secundário.

TEL: *Threshold Effect Level* (sem tradução formal para o português), que é o limiar abaixo do qual não se observa efeito adverso à biota definido pelo órgão canadense (CCME).

Toxicidade: Qualidade que caracteriza o grau de nocividade para um organismo vivo ou parte dele, podendo ser imediata ou progressiva (do grego, "que envenena"). Ver também "ecotoxicidade".

UHE: Usina Hidro Elétrica.

Zeólita: Mineral que possui estrutura porosa, normalmente aluminossilicato hidratado associado a íons positivos (natrolite, analcime, chabazite, estibilite etc).

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. *NBR 12.713*; Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia ssp* (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. *NBR 13.373*; Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2005.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. *NBR 15.470*; Ecotoxicologia aquática – Toxicidade em sedimento – Método de ensaio com *Hyalella spp* (Amphipoda). Rio de Janeiro, 2007.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. *NBR 15.469*; Ecotoxicologia aquática – Preservação e preparo de amostras. Rio de Janeiro, 2007

ALBA-TERCEDOR, J., SANCHEZ-ORTEGA, A., Un método rápido y simple para evaluar la calidad biológica de las aguas corrientes basado en el de Helawell (1978). *Limnética* 4: 51-56, 1988 *apud* CALLISTO, M., MORETTI, M., GOULART, M., Macroinvertebrados Bentônicos como Ferramenta para Avaliar a Saúde de Riachos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos* 6:1. 2001.

ANDERSON, B.S., HUNT, J.W., PHILLIPS, B.M., FAIREY, R., ROBERTS, C.A., OAKDEN, J.M., PUCKTT, H.M., STEPHENSON, M., TJEERDEMA, R.S., LONG, E.R., WILSON, C.J., LYONS, J.M.. Sediment quality in Los Angeles Harbor, USA: A triad assessment. *Environmental Toxicology Chemistry*, 20: 359-370. 2001

ALLEN, H.E., Fu, G., DENG, B. Analysis of acid-volatile sulfide (SVA) and Metais Extraídos Simultaneamente (MES) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1441-1453, 1993 *apud*

GOLDER ASSOCIATES BRASIL. Zoneamento da distribuição da contaminação de sedimentos do leito submerso do rio São Francisco, Relatório interno¹, BH, 2007.

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

ALMEIDA^a, C.A., Aspectos do ciclo de vida de espécies bentônicas nativas e sua utilização na avaliação da qualidade de sedimentos de lagos naturais e reservatórios. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2007.

ALMEIDA^b, D.F., Aplicação do Modelo do Ligante Biótico – BLM – para a determinação da biodisponibilidade de zinco nas águas do Rio São Francisco. Dissertação de Mestrado, 119p, UFMG, 2007.

ANKLEY, G.T. Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (12), 2138-2146. 1996 *apud* ICMM – International Council of Mining and Metals. Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG). Londres, UK. 2007.

ASTM – AMERICAN ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS. Test method for measuring the toxicity of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates. Standard E1706-00e2, 2003, *apud* BORGAMAN, U., GRAPENTINE, L., NORWOOD, W. P., BIRD, G., DIXON, D. G., LINDEMAN, D., Sediment toxicity testing with amphipod *Hyaella azteca*: relevance and application. *Chemosphere* 61, pp. 1740-1743, 2005

BORGAMAN, U., GRAPENTINE, L., NORWOOD, W. P., BIRD, G., DIXON, D. G., LINDEMAN, D., Sediment toxicity testing with amphipod *Hyaella azteca*: relevance and application. *Chemosphere* 61, pp. 1740-1743, 2005

BORGMANN, U., NORWOOD, W. P., Identification of toxic agent in metal-contaminated sediments from Manitouwadge Lake, Ontario, using toxicity-accumulation relationships in *Hyaella azteca*. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 54, 1055-1063, 1997 *apud* BORGAMAN, U., GRAPENTINE, L., NORWOOD, W. P., BIRD, G., DIXON, D. G., LINDEMAN, D., Sediment toxicity testing with amphipod *Hyaella azteca*: relevance and application. *Chemosphere* 61, pp. 1740-1743, 2005

BORGAMAN, U., NOWIERSKI, M., GRAPENTINE, L., DIXON, D. G., Assessing the cause of impacts on benthic organism near Rouyn-Noranda, Quebec. *Environmental Pollution*, 129, 39-48, 2004, *apud* BORGAMAN, U., GRAPENTINE, L., NORWOOD, W. P., BIRD, G., DIXON, D. G., LINDEMAN, D., Sediment toxicity testing with amphipod *Hyaella azteca*: relevance and application. *Chemosphere* 61, pp. 1740-1743, 2005

BORGMANN, U., NORWOOD, W. P., REYNOLDSON, T. B., ROSA, F., Identifying cause in sediment assessment: Bioavailability and the Sediment Quality Triad, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 58, 950-960, 2001, *apud* BORGAMAN, U., GRAPENTINE, L., NORWOOD, W. P., BIRD, G., DIXON, D. G., LINDEMAN, D., Sediment toxicity testing with amphipod *Hyaella azteca*: relevance and application. *Chemosphere* 61, pp. 1740-1743, 2005

BUYKX, S. E. J., BLEIJENBERG, M., VAN DEN HOOP, M. A. G. T., LOCH, J. P. G. The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide-rich freshwater desiments using a sequential exatrtion procedure. *Journal Environmental Monitoring*, Vol 2, pp 23-27., 2000, *apud* ICMM – International Council of Mining and Metals. *Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG)*. Londres, UK. 2007.

CAETANO M., MADUREIRA M. J., VALE C., Metal Remobilization During Resuspension of Anoxic Contaminated Sediments: Short-Term Laboratory Study, *Water, Air and Soil Pollution*, 143, p23-40, 2003.

CASTRO, S. V., Efeitos de Metais Pesados Presentes na Água sobre a Estrutura das Comunidades Bentônicas do Alto Rio das Velhas - MG. Tese de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. 2006.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian Sediment Quality Guidelines for Protection of Aquatic Life: Summary tables (atualização 2002). Canadá, 1999.

CESAR, A. Análisis ecotoxicológico integrado de la contaminación marina en los sedimentos de la costa de Murcia: el caso de Portmán, Sudeste - España. Tese de doctorado. Universidad de Murcia, España. 232p. 2003

CESAR, A., MARÍN, A., MARIN-GUIRAO, L.R.. Integrative assessment of marine contamination in Portmán Bay (Southeast Spain). In: Anais do III Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais. 21 a 23 de setembro de 2003. Santos, SP. CD Rom, pp. 22-27. 2003

CESAR, A., MARÍN, A., MARIN-GUIRAO, L., VITA, R., LLORET, J., DELVALLS, T. A. Integrative ecotoxicological assessment of sediment in Portmán Bay (southeast Spain). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. , p.1832 – 1841. 2009

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de Diretoria Nº 195/2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. 23 de novembro de 2005.

CHAPMAN D. C., ALLERT A. L., FAIRCHILD, J. F., MAY, T. W., SCHMITT, C. J., CALLAHAN E. V.. Toxicity and Bioavailability of Metals in the Missouri River Adjacent to a Lead Refinery. *Biological Science Report*. EUA. 2001.

CHAPMAN, G.A.. Acclimation as a factor influencing metal criteria. In: Bahner, R. and Hansen, D. (Eds.), *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment*, 8th Symposium.

CHAPMAN, P. M., Determining when contamination is pollution – Weight of Evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International*, No. 33 pp. 492-501. 2007.

CHAPMAN P. M., ANDERSON J., A Decision-Making Framework for Sediment Contamination. *Integrated Environmental Assessment and Management*, Vol. 1, No. 3 pp. 163–173. 2005.

CHAPMAN, P. M., GOULET, R. R., WANG, F., Response to Borgmann *et al*, (2005) – Sediment toxicity testing with *Hyalella azteca*. *Chemosphere* 61, 2005.

CHAPMAN, P. M., WANG, F., GERMANO, J. D., BATLEY, G., Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Marine Pollution Bulletin*: 44, 2002.

CHAPMAN, P. M., MCDONALD B. G., LAWRENCE G. S., Weight of Evidence frameworks for sediment quality and other assessment. *Human and Ecological Risk Assessment*., 8: 1489-1515, 2002, *apud* CHAPMAN, P. M., Determining when contamination is pollution – Weight of Evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International*, No. 33 pp. 492-501. 2007.

CHAPMAN, P. M., ADAMS, W. J., GREEN, A., Appropriate Applications of Sediment Quality Values for Metals and Metalloids. *Environmental Science & Technology*, Vol 33, No. 22. 1999.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – Resolução nº 344 de 25 de março de 2004. Estabelece diretrizes gerais e procedimentos mínimos para avaliação do material a ser dragado de áreas brasileiras, Brasília, 2004.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, Brasília, 2005.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, Brasília, 2009.

DELVALLS T. A., Diseño y aplicación de modelos integrados. Evaluación de la contaminación y sus efectos sobre los sistemas marinos y litorales y la salud humana. *Ministerio de la Presidencia. B.O.E. Espanha. 2007.*

DELVALLS T. A., REGUERAL D. F., RIBA I., FORJAL J.M.. An integrated approach to determine sediment quality in areas above CO₂ injection and storage on agreement with the international conventions on the protection of the marine environment requirements. *Ecotoxicology*. Volume: In press. Holanda. 2009.

DELVALLS T. A., CHAPMAN, P.M. Site specific sediment quality values for the Gulf of Cádiz (Spain) and San Francisco Bay (USA), using the sediment quality triad and multivariate analysis. *Ciencias Marinas*. 24(3): 313-336. 1998.

DEWITT, T.H., SWART, R.C., HANSEN, D.J., BERRY, W.J., MCGOVERN, D., Interstitial metal and acid volatile sulfide predict the bioavailability of cadmium during a full lifecycle sediment toxicity test using the estuarine amphipod, *Leptocheirus plumulosus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2095-2101, 1996 *apud* ICMM – International Council of Mining and Metals. Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG). Londres, UK. 2007.

DINANNO, M. P., CURUTCHET, G., RATTO, S.. Anaerobic Potential Acidification and Metal Release Risk Assessment by Chemical Characterization and Batch Reresuspension Experiments. *Journal Soils Sediments*: 7 (3), 187-194. 2007.

DITORO, D.M., KAVVADAS, C.D., MATHEW, R., PAQUIN, P.R. and WINFIELD, R.P. The Persistence and Availability of Metals in Aquatic Environments. *ICME, International Council on Metals in the Environment*, 67. 2001 *apud* ICMM – International Council of Mining and Metals. Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG). Londres, UK. 2007.

DITORO, D.M., MAHONY, J.D., GONZALES, A.M.. Particle oxidation model of synthetic FeS and sediment acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (12), 2156-2167. 1996 *apud* ICMM – International Council of Mining and Metals. Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG). Londres, UK. 2007.

DITORO, D.M., MAHONY, J.D., HANSEN, D.J., BERRY, W.J. A model of the oxidation of iron and cadmium sulfide in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (12), 2168-2186. 1996 *apud* ICMM – International Council of Mining and Metals. Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG). Londres, UK. 2007.

DITORO, D. M., HANSEN, D. J., MCGRATH, J. M., BERRY, W. J. Predicting the toxicity of metals in sediments using SEM and AVS, 2000 *apud* USEPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EUA. EPA-600-R-02-011: Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediments Benchmarking for the Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cd, Cu, Pb, Ni, Ag, Zn). Office of Research and Development. EUA, 2005.

DITORO DM, ZARBA CS, HANSEN DJ, BERRY WJ, SWARTZ RC, COWAN CE, Pavlou SP, ALLEN HE, THOMAS NA, PAQUIN PR. 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry* 10:1541-1583. *apud* USEPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Procedures for Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc). EPA-600-R02-011. Washington, EUA. 2005.

DITORO, D. M., MAHONEY, J. D., HANSEN, D. J. , SCOUT, K. J. HICKS, M. B., MAYR, S. M. E REDMOND, M. S. Toxicity of Cadmium in Sediments: The role of Acid Volatile Sulphide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 1487-1502. 1990 *apud* USEPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Procedures for Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc). EPA-600-R02-011. Washington, EUA. 2005.

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 - Golder Associates Brasil. Zoneamento da distribuição da contaminação de sedimentos do leito submerso do rio São Francisco (RT-079-515-6014-0002-01-J). Relatório interno¹, Belo Horizonte, 2008.

GOLDER - Golder Associates Brasil. Zoneamento da distribuição da contaminação de sedimentos do leito submerso do rio São Francisco (RT-069-5731-5140-0016-00-J). Relatório interno¹, Belo Horizonte, 2007.

GOLDER - Golder Associates Brasil. Zoneamento da distribuição da contaminação de sedimentos do leito submerso do Rio São Francisco – Campanha prévia. Relatório interno¹, Belo Horizonte, 2006.

GULLEY, D.D., BOELTER, A.M., BERGMAN, H. L., TOXSTAT 3.3. Laramie: University of Wyoming. EUA. 1991.

HAMILTON, M. RUSSO, R. C., THURSTON, R. V., Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environmental Science & Technology*. V. 11(7)p. 714-719. 1977.

HANSEN, D.J., BERRY, W.J., MAHONY, J.D., BOOTHMAN, W.S., DITORO, D.M., ROBSON, D.L., ANKLEY, G.T., MA, D., YAN, Q., PESCH, C.E. Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentrations of metals and acid-volatile sulfide normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (12), 2080-2094, 1996 *apud* ICMM – International Council of Mining and Metals. *Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG)*. Londres, UK. 2007.

HUNT, J.W., ANDERSON, B.S., PHILLIPS, B.M., TJEERDEMA, R.S., TABERSKI, K.M., WILSON, C.J., PUCKETT, H.M., STEPHENSON, M., FAIREY, R., OAKDEN, J.. A large scale categorization of sites in San Francisco bay, USA, based on the sediment quality triad, toxicity identification evaluations, and gradient studies. *Environmental Toxicology Chemistry*, 20: 1252-1265. 2001

ICMM – International Council of Mining and Metals. *Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG)*. Londres, UK. 2007.

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. Relatório internoⁱ, São Carlos, 2005.

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. Relatório internoⁱ, 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). Relatório internoⁱ, São Carlos, 2007.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, Censo Agropecuário, 2005. (<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.

JUNQUEIRA, M. V., AMARANTE, M. C., DIAS, C. F. S., FRANÇA, E. S.,
Biomonitoramento da qualidade das águas da Bacia do Alto Rio das Velhas (MG/ Brasil) através de macroinvertebrados. *Acta Limnológica Brasileira*. Vol. 12 pp. 73-87. 2000.

LANGMUIR, D. Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall, EUA, 1997.
LIGON, F. K.; W. E. DIETRICH & W. J. TRUSH. Downstream ecological effects of dams. *BioScience* 45(3):183-192, 1995. *apud* GODINHO, H. P., GODINHO, A. L. Águas, peixes e pescadores do São Francisco das Minas Gerais. Belo Horizonte: PUC Minas, 2003.

LUNDHAMER, S. Erfassung der Kontamination an Metallen im Flusswasser des São Francisco bei Três Marias, Brasilien. Tese de Diploma. Fachhochschule München. 74p. 1991.

MADDOCK J. E. L., CARVALHO M. F., SANTELLI R. E., MACHADO W.,
Contaminant Metal Behaviour During Re-suspension of Sulphidic Estuarine Sediments, *Water, Air and Soil Pollution*, 181, p193-200, 2007.

MARGALEF, R. Información y diversidad específica en las comunidades de organismos. *Investigación Pesquera*, 3: 99-106. 1956

MCPHERSON, C., CHAPMAN, P. M., DEBRUYN, A. M. H., COOPER, L., The importance of benthos in weight of evidence sediments assessment – A case study. *Science of the Total Environment*, No. 394 pp. 252-264. 2008.

MENZIE C., HENNING, H. M., CURA, J., FINKELSTEIN, K., GENTILE, J., MAUGHAN, J *et al.* Special report to Massachusetts weight of evidence workgroup: a weight-of-evidence approach for evaluating ecological risks. *Human Ecological Risk Assessment*: 2: 277-304, 1996, *apud* CHAPMAN, P. M., Determining when contamination is pollution – Weight of Evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International*, No. 33 pp. 492-501. 2007.

MOZETO, A. A., NASCIMENTO, M. R. L., SILVA, E. F. A., FIORAVANTI, M. I. A.. Avaliação da Contaminação por Metais e Metalóide (Água, Sedimento e Peixe) no Rio São Francisco em Três Marias (MG- Brasil): Projeto de Pesquisa Participativa com a Comunidade Local. Departamento de Química da UFSCAR, São Carlos. 2005.

MOZETO, A. A., NASCIMENTO, M. R. L., SILVA, E. F. A., FIORAVANTI, M. I. A.. Avaliação da Contaminação por Metais e Metalóide (Água, Sedimento e Peixe) no Rio São Francisco em Três Marias (MG- Brasil): Projeto de Pesquisa Participativa com a Comunidade Local. Departamento de Química da UFSCAR, São Carlos. 2007.

MOZETO, A. A., UMBUZEIRO, G. A., JARDIM, W. F.. Métodos de Coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce, 222p, São Carlos, 2006 *apud* GOLDER ASSOCIATES BRASIL. Zoneamento da distribuição da contaminação de sedimentos do leito submerso do rio São Francisco (RT-079-515-6014-0002-01-J). Relatório interno¹. BH, 2008.

OLIVEIRA, M. R., Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais. Tese de doutorado. UFMG/ IGC. 2007.

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.

PARAMETRIX. Persistence, Bioaccumulation and Toxicity of Metals and Metal Compounds. ICME, International Council on Metals in the Environment. 93, 1995 *apud* ICMM – International Council of Mining and Metals. Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG). Londres, UK. 2007.

PARKINSON, D.; J. C. PHILIPPORT & E. BARAS. A preliminary investigation of spawning migration of grayling in a small stream as determined by radio-tracking. *Journal Fish Biology*. 55:172-182, 1999. *apud* GODINHO, H. P., GODINHO, A. L. Águas, peixes e pescadores do São Francisco das Minas Gerais. Belo Horizonte: PUC Minas, 2003.

PESCH, C. E., HANSEN, D. J., BOOTHMAN, W. S., BERRY, W. J., MAHONY, J. D. The Role of Acid Volatile Sulfide and Interstitial Water Metal Concentrations in Determining Bioavailability of Cadmium and Nickel from Contaminated Sediments to the Marine *Polychaete Nereis Acanthodonta*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. Vol. 14 (1). SETAC. 1995.

PIELOU, J.. The measurement of diversity in different types of biological collections. *Journal of Theoretical Biology*. 13: 131-144. 1966

PLUMB, R. H. Procedures for Handling and Chemical Analysis of Sediment and Water Samples. *US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station Environmental Laboratory*. Technical Report USEPA/ CE-81-1. 478p. EUA, 1981.

ROLDAN, G., Bioindicación de la calidad del agua en Colômbia - Uso del método BMWP. Universidad de Antioquia, Medellín. 2003, *apud* IIEGA – Instituto Internacional de Ecología e Gerenciamento Ambiental. Programa de Monitoramento da Qualidade dos Corpos de Água, Sedimento e Biota (plantas, peixes e bentos), para documentar a recuperação dos corpos de água dos Córregos Barreiro Grande, Consciência, Espírito Santo e Lavagem e do Rio São Francisco. Relatório interno¹, São Carlos. 2009.

SARAIVA, K. V., Critérios para Avaliação da Qualidade de Sedimentos – Estudo de Caso: Sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, Afluente do Rio São Francisco. Dissertação de mestrado. UFMG, 2007.

SHANNON, C. E., WEAVER, W.. The Mathematical Theory of Communication. Urbana, *University of Illinois Press*, 117 pp. 1949

SILVÉRIO, P. F. Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimento para metais: experimento de campo e laboratório. Tese de doutorado USP, 2003.

SMEWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20° Ed., APHA, c 1998. 1V. EUA, 2005.

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

TAO F., JIANTONG L., BANGDING X., XIAOGUO C., XIAOQING X., Mobilization Potential of Heavy Metals: A Comparison Between River and Lake Sediments, *Water Air and Soil Pollution*, 161, p209-225, 2005.

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.

apud GOLDER ASSOCIATES BRASIL. Zoneamento da distribuição da contaminação de sedimentos do leito submerso do rio São Francisco, Relatório interno¹, BH, 2007.

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, 202 p, 2000.

USEPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EUA. EPA/600/R-07/080: Sediment Toxicity Identification Evaluation (TIE) Phases I, II, and III Guidance Document. 145p. EUA, 2007.

USEPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Procedures for Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc). EPA-600-R02-011. Washington, EUA. 2005.

USEPA^a- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EUA. EPA-540-R-05-012: *Sediment Remediation Guidance - Guidance for Hazardous Waste Sites*. 236p. EUA, 2005.

USEPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates. Second Edition. 191p. EPA 600/R-99/064. EUA, 2000.

USEPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EUA. Method 3051 A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington DC -EUA, 2007.

USEPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EUA. Method 3050 B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Washington DC -EUA, 1996.

USEPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EUA. EPA 823-B-95-001. *QA/QC Guidance for Sampling and Analysis of Sediments, Water, and Tissues for Dredged Material Evaluations*. EUA, 1995.

USEPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EUA. EPA 821/R-91-100. *Draft Analytical Method for Determination of Acid Volatile Sulfide in Sediment*. U.S. Washington, DC. 1991.

USEPA^a - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EUA. EPA 600/6-91-003. *Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluation: Phase I Toxicity Characterization Procedures*. U.S. Washington, DC. 1991.

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.

WANG, F., GOULET, R. R., CHAPMAN, P. M., Testing sediment biological effects with the freshwater amphipod *Hyalella azteca*: the gap between laboratory and nature. *Chemosphere* 57, 2004. *apud* CHAPMAN, P. M., GOULET, R. R., WANG, F., Response to Borgmann *et al*, (2005) – Sediment toxicity testing with *Hyalella azteca*. *Chemosphere* 61, 2005.

ⁱ Relatório interno disponibilizado pela Votorantim Metais Zinco S.A