

Universidade Brasil
Campus de Fernandópolis

MESSIAS PEREIRA JUNIOR

CONCENTRAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NO
CÓRREGO PIQUIÁ, MUNICÍPIO DE AÇAILÂNDIA - MA

CONCENTRATION OF POTENTIALLY TOXIC METALS AT PIQUIÁ CREEK IN THE
CITY OF AÇAILÂNDIA - MA

Fernandópolis, SP

2017

Messias Pereira Junior

CONCENTRAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NO
CÓRREGO PIQUIÁ, MUNICÍPIO DE AÇAILÂNDIA - MA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Sergio Vanzela

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Brasil, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Fernandópolis, SP

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

P493c Pereira Junior, Messias
Concentração de metais potencialmente tóxicos no Córrego Piquiá, município de Açailândia – MA / Messias Pereira Junior. – Fernandópolis, 2017.
64 f. : il. ; 29,5cm.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, da Universidade Brasil, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof^o Dr. Luiz Sergio Vanzela

1. Poluição pontual. 2. Poluição difusa. 3. Metais potencialmente tóxicos. I.Título.

CDD 628.168

Termo de Autorização

Para Publicação de Dissertações e Teses no Formato Eletrônico na Página WWW do Respectivo Programa da Universidade Brasil e no Banco de Teses da CAPES

Na qualidade de titular(es) dos direitos de autor da publicação, e de acordo com a Portaria CAPES no. 13, de 15 de fevereiro de 2006, autorizo(amos) a Universidade Brasil a disponibilizar através do site <http://www.universidadebrasil.edu.br>, na página do respectivo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu*, bem como no Banco de Dissertações e Teses da CAPES, através do site <http://bancodeteses.capes.gov.br>, a versão digital do texto integral da Dissertação/Tese abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira.

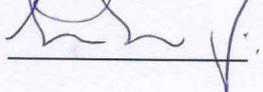
A utilização do conteúdo deste texto, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, fica condicionada à citação da fonte.

Título do Trabalho: **“IMPACTO DE EFLUENTES DE SIDERÚRGIA NA ÁGUA DO CORREGO PIQUIÁ, MUNICÍPIO DE AÇAILÂNDIA - MA”**

Autor(es):

Discente: Messias Pereira Júnior

Orientador: Luiz Sergio Vanzela

Assinatura: 
Assinatura: 

Data: 28/agosto/2017

TERMO DE APROVAÇÃO

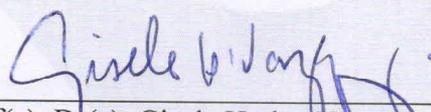
MESSIAS PEREIRA JÚNIOR

**IMPACTO DE EFLUENTES DE SIDERÚRGIA NA ÁGUA DO CORREGO
PIQUIÁ, MUNICÍPIO DE AÇAILÂNDIA - MA**

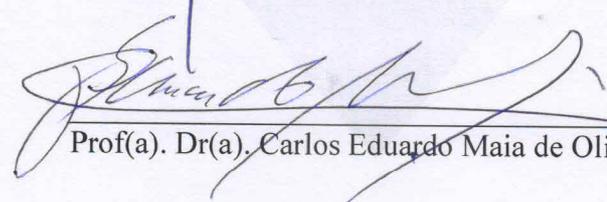
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Brasil, pela seguinte banca examinadora:



Prof(a). Dr(a) Luiz Sergio Vanzela (Presidente)



Prof(a). Dr(a). Gisele Herbst Vazquez



Prof(a). Dr(a). Carlos Eduardo Maia de Oliveira

Fernandópolis, 28 de agosto de 2017.

Presidente da Banca Prof(a). Dr(a). Luiz Sergio Vanzela

Dedicatória

A Deus por tudo que tem feito por mim, e a força que minha família e amigos tem me proporcionado.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me ajudou nas horas difíceis me dando condições para prosseguir.

A minha família, em especial a minha esposa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Sergio Vanzela, que aceitou me orientar.

A SAAE, Sistema de Abastecimento de Água e esgoto de Açailândia Maranhão.

A UEMA, Universidade Estadual do Maranhão.

A FACIMP, Faculdade de Imperatriz.

A todos que me apoiaram nessa jornada.

Se Deus é por nós, quem será contra nós?

Romanos 8:3

CONCENTRAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NO CÓRREGO PIQUIÁ, MUNICÍPIO DE AÇAILÂNDIA - MA

RESUMO

Considerando-se que os efluentes de indústrias siderúrgicas, sem o devido tratamento, podem deteriorar a qualidade de água dos mananciais, o objetivo deste trabalho foi avaliar a concentração de cobre, cromo, chumbo e ferro do lançamento de efluentes de uma indústria siderúrgica em água e sedimento do córrego Piquiá no município de Açailândia - MA. Foram analisados a concentração dos metais na água e nos sedimentos à montante e a jusante do lançamento. Os metais foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica de chama, para as variáveis em que foi obtida significância estatística, a comparação entre as médias prosseguiu seguindo o critério de Gravetter & Wallnau. Os dados foram comparados com o CONAMA e com o NOAA. Com base em três avaliações realizadas em épocas diferentes do ano, observou-se incrementos médios na concentração variando de 325 a mais de 2114% nos metais totais na água e de 77 a 338% nos metais biodisponíveis na água. Também incrementou de 97 a 769% na concentração média de metais totais nos sedimentos e de 31 a 1139% nos metais biodisponíveis nos sedimentos. Em função do incremento significativo na concentração desses metais observados a montante à jusante do lançamento, concluiu-se que, os efluentes lançados impactaram a qualidade da água e sedimentos do córrego Piquiá.

Palavras Chaves: poluição pontual, poluição difusa, metais potencialmente tóxicos.

CONCENTRATION OF POTENTIALLY TOXIC METALS AT PIQUIÁ CREEK IN THE CITY OF AÇAILÂNDIA - MA

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the concentration of copper, chromium, lead and iron in the discharge of effluents from a steel industry in water and sediment of the Piquiá Creek in the city of Açailândia - MA. The concentration of the metals in the water and in the sediments upstream and downstream of the launch were analyzed. The metals were determined by flame atomic absorption spectrophotometry, for the variables in which statistical significance was obtained, the comparison between the averages continued following the Gravetter & Wallnau criterion. The data were compared with CONAMA and NOAA. Based on three evaluations conducted at different times of the year, mean increases in concentration ranged from 325 to more than 2114% in total metals in water and 77 to 338% in metals bioavailable in water. It also increased from 97 to 769% in the mean concentration of total metals in the sediments and 31 to 1139% in the bioavailable metals in the sediments. Due to the significant increase in the concentration of these metals upstream downstream of the launch, it was concluded that, during the period evaluated, the effluents released impacted the water quality of the Piquiá Creek.

Key words: point-source pollution, diffuse pollution, potentially toxic metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Circuito dos Metais potencialmente tóxicos no Meio Ambiente.....	12
Figura 2. Ciclo ambiental do cromo.....	19
Figura 3. Ciclo do Oxigênio no Meio Aquático.....	23
Figura 4. Adsorção dos metais no sedimento ou em materiais particulados em função do pH.	26
Figura 5. Representação esquemática da partição dos metais (M) em sistemas aquáticos naturais	34
Figura 6. Representação esquemática de interações e transporte para metais em sistemas aquáticos. Fonte: Sturmm e Morgan [72].....	37
Figura 7. Detalhe da localização da bacia hidrográfica do Piquiá, no Maranhão.	39
Figura 8. Detalhe da bacia hidrográfica do Córrego Piquiá e algumas de suas características principais.	40
Figura 9. Detalhe da localização dos pontos de amostragem.	41
Figura 10. Fluxograma das etapas do fracionamento de metais na água.....	43
Figura 11. Comparação entre as médias de concentração de cromo total (a), cobre total (b), chumbo total (c) e ferro total (d) na água do córrego Piquiá nos pontos, em cada data de coleta.....	46
Figura 12. Comparação entre as médias de concentração de cromo biodisponível (a), cobre biodisponível (b), chumbo biodisponível (c) e ferro biodisponível (d) na água do córrego Piquiá nos pontos, em cada data de coleta.....	48
Figura 13. Comparação entre as médias de concentração de cromo total (a), cobre total (b), chumbo total (c) e ferro total (d) no sedimento do córrego Piquiá nos pontos, em cada data de coleta.....	50
Figura 14. Comparação entre as médias de concentração de cromo biodisponível (a), cobre biodisponível (b), chumbo biodisponível (c) e ferro biodisponível (d) no sedimento do córrego Piquiá nos pontos, em cada data de coleta.	51
Figura 15. Variação percentual média na concentração de cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e ferro (Fe) do ponto p1 para p2, sendo o total na água (at), biodisponível na água (ab), total no sedimento (st) e biodisponível no sedimento (sb).....	53

Figura 16. Variação percentual média na concentração de cromo (Cr), cobre (Cu, chumbo (Pb) e ferro (Fe) do ponto p2 para p3 e de p3 para p4, sendo o total na água (at), biodisponível na água (ab), total no sedimento (st) e biodisponível no sedimento (sb).....53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de Efluentes Industriais Contendo Íons Metálicos Dissolvidos. TR	13
Tabela 2. Principais Efeitos Nocivos Associados aos Metais potencialmente tóxicos.	15
Tabela 3. Classificação dos elementos de acordo com sua toxicidade e ocorrência nos sistemas aquáticos.	31
Tabela 4. Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) para águas Classe 3	32
Tabela 5. Concentração padrão de aceitação para consumo humano para metais..	32
Tabela 6. Precipitação acumulada de 24 horas (P_{24h}), de 15 dias (P_{15d}) e de 30 dias (P_{30d}) antes da coleta das amostras.	41
Tabela 7. Condições de operações do FAAS na determinação de Cu, Pb, Fe e Cr.	44
Tabela 8. Resultado da análise de variância para a concentração dos metais totais na água.	45
Tabela 9. Média da concentração dos metais em águas superficiais, em coletâneas de vários trabalhos para comparação com os resultados obtidos neste trabalho para os pontos P2 do período chuvoso e a média do período não chuvoso. (D- metais dissolvidos; T-metais totais).....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APP – Área de Preservação Permanente

CE – Condutibilidade elétrica

CESA – Centro de Estudos Superiores de Açailândia

CONAMA – Conselho Nacional e Meio Ambiente

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

CVRD – Companhia VALE do Rio Doce

C.E = Condutividade elétrica

C. V = Coeficiente de variação

DQO = Demanda química de oxigênio

EFC – Estrada de Ferro Carajás

EFNS – Estrada de Ferro Norte/Sul

ECP – Efeito da concentração de partículas

EDTA = Ácido etilenodiaminotetracético

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Produção Agropecuária

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

K_d – Coeficiente de distribuição

M^{+n} – íons metálicos

% *Mad* – Percentagem de metais adsorvido no material particulado em suspensão

Md = Metais dissolvidos

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MO – Matéria orgânica

MPC – Concentração máxima permissível

%*Mpb* – Percentagem de metais biodisponíveis

Mpt – Metais pseudo-totais

MPT – Metais potencialmente tóxicos

MPS – Material particulado em suspensão

NBR – Normas Brasileiras Regulamentares

NBN – Nível de base natural

NOOA - National Oceanic and Atmospheric Administration

OD – Oxigênio dissolvido

PDPA – Plano Diretor Participativo de Açailândia

PE - Potencial redox

PERH – Política Estadual de Recursos Hídricos

PGC – Projeto Grande Carajás

pH – Potencial de hidrogênio

PNRH – Política Nacional de Recursos Hídricos

SAV – sulfeto ácido volátil

UEMA – Universidade Estadual do Maranhão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.2 Fundamentação	11
1.2.1 Poluição dos sistemas aquáticos naturais.....	11
1.3 Metais potencialmente tóxicos e Efeitos Toxicológicos.....	13
1.3.1 Aspectos toxicológicos do Chumbo.....	15
1.3.2 Aspectos toxicológicos do cobre	16
1.3.3 Aspectos toxicológicos do cromo	18
1.3.4 Aspectos toxicológicos do ferro.....	20
1.4 Características Físico-Químicas da Água	22
1.4.1 Temperatura da Água.....	22
1.4.2 Oxigênio Dissolvido (OD)	22
1.4.3 Condutividade Elétrica.....	25
1.4.4 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	25
1.5 Sedimentos e Metais potencialmente tóxicos.....	27
1.6 Águas e Metais potencialmente tóxicos	30
1.7 Partição dos metais potencialmente tóxicos em ecossistemas aquáticos.....	33
1.7.1 Partição dos metais potencialmente tóxicos (MPT) em águas superficiais	33
1.7.2. Partição de metais potencialmente tóxicos (MPT) em sedimentos	36
1.8. Objetivos	38
1.8.1 Geral.....	38
1.8.2 Específicos	38
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	39
2.1 Área de estudo	39
2.2 Preparo das amostras	42
2.3 Determinação dos metais em água.....	422
2.4 Determinação dos metais em sedimento	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
3.1 Concentração de metais na água.....	45
3.2 Concentração de metais no sedimento	49
5. CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos, produzidos em todos os estágios das atividades humanas, em termos tanto de composição como de volume, variam em função das práticas de consumo e dos métodos de produção. As principais preocupações estão voltadas para as repercussões que podem ter sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente (solo, água, ar e paisagens). Os resíduos perigosos, produzidos sobretudo pela indústria, são particularmente preocupantes, pois, quando incorretamente gerenciados, tornam-se uma grave ameaça ao meio ambiente [1].

A qualidade da água e o controle dos impactos ambientais é de extrema importância para a sociedade atual. A utilização desse recurso pode ser comprometido pela excessiva carga poluidora, em função da grande quantidade de resíduos e rejeitos oriundos das atividades humanas, tendo como princípio a produção e o consumo exacerbado, das atividades agrícolas, industriais e urbanas [2,3].

Segundo Carapeto (4) vários processos que controlam a qualidade da água de um rio esta relacionado a diversas situações complexas onde pequenas alterações na bacia hidrográfica pode acarretar alterações significativas, sendo as características físicas e químicas da água indicadores da “saúde” do ecossistema.

A qualidade da água é o reflexo de muitos processos que ocorrem ao longo da bacia hidrográfica [4,5]. De acordo com Rocha et al. [6], a qualidade da água não se traduz apenas pelas suas características físicas e químicas, mas pela qualidade de todo o funcionamento do ecossistema.

Um agente tóxico é qualquer substância que cause danos graves ou a morte pela interação físico-química com o tecido vivo. A toxicidade é a capacidade que uma substância tem de produzir dano a um organismo vivo quando entra em contato com o mesmo [7,8]. Os efeitos causados dependem da dose, tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/adsorção [9]. Existem cerca de vinte elementos considerados tóxicos para a saúde dos humanos incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V [9-12]. Destes, os dez primeiros são os de maior utilização industrial e, por isso mesmo, são os mais estudados do ponto de vista toxicológico.

Tais elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e

distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos [13]. As bioacumulações e biomagnificações se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para as diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos ao longo do tempo ou de longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões [14,15].

A intoxicação por metais potencialmente tóxicos provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio [16,17]. Nos seres vivos, o principal mecanismo de ação dos metais potencialmente tóxicos ocorre pela formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudica o perfeito funcionamento do organismo e a combinação com as membranas celulares, que perturba ou em casos mais drásticos, impede completamente o transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na^+ e K^+ , e de substâncias orgânicas [7,9,16].

Essas substâncias são capazes de interagir com o organismo vivo causando múltiplas alterações que podem gerar graves consequências em populações, comunidades ou ecossistemas, dependendo do grau de contaminação e tempo de exposição [18]. Neste contexto, somente é possível avaliar o efeito tóxico de metais potencialmente tóxicos em ecossistemas aquáticos por uma avaliação integrada, utilizando dados relativos a análise da água, sedimento e bioindicador [10].

Historicamente, o entendimento dos mecanismos de transporte dos metais potencialmente tóxicos no meio ambiente e seus efeitos em sistemas biológicos estiveram intimamente associados ao desenvolvimento da química analítica. Os métodos sensíveis são essenciais para a determinação desses elementos [19]. A especificidade em relação à espécie química do metal é altamente desejável para a elucidação de mecanismos e avaliação precisa dos efeitos. Já a especificidade em relação às fases ou parcelas de uma fase (geralmente obtida na etapa amostral) é necessária para descrição do transporte dos metais. A multi-elementariedade da análise é desejável para permitir analogias e avaliações ambientais mais abrangentes [19].

1.2 Fundamentação

1.2.1 Poluição dos sistemas aquáticos naturais

As atividades humanas geram alterações no meio ocasionando desequilíbrios, o que pode acarretar sérios danos à natureza [20]. O resultado desses desequilíbrios é a poluição ou a contaminação do ambiente [4]. A ação antrópica sobre o meio aquático é a principal responsável pela maioria das alterações nos recursos hídricos [4]. Os rios vêm sendo depositários de rejeitos por muitos anos, alterando profundamente o estado natural do meio aquático. As alterações da qualidade da água representam uma das maiores evidências do impacto das atividades humanas sobre a biosfera [21].

Segundo Carapeto [4] a desagregação das rochas dos solos diretamente em contato com a água forma espécies inorgânicas, como os metais potencialmente tóxicos. Os seres vivos presentes na água também alteram sua composição pelo processo de respiração e alimentação, enquanto as algas fazem fotossíntese consumindo CO_2 da água e liberando O_2 , como um ciclo diário bem definido. As plantas aquáticas utilizam nutrientes dissolvidos na água. Assim, toda a cadeia é sustentada com base no teor de nutrientes e, conseqüentemente, tais concentrações regulam a produtividade do ecossistema.

Além disso, Rocha et al. [6] citam outras formas de introdução de elementos metálicos no corpo aquático como por exemplo:

- Nos processos de combustão (naturais ou antropogênicos) esses elementos são transferidos para o ar na forma de fumos ou material particulado que tende a se depositar na terra e na água;
- Outras fontes, não naturais, como a descarga de veículos, as siderúrgicas, as minerações, o esgoto, etc. Desta forma, os metais potencialmente tóxicos introduzidos nos sistemas aquáticos provêm de fontes múltiplas, já que os metais potencialmente tóxicos estão presentes em qualquer circuito no meio ambiente como é indicado por Forstner & Wittmann [11] na Figura 1.

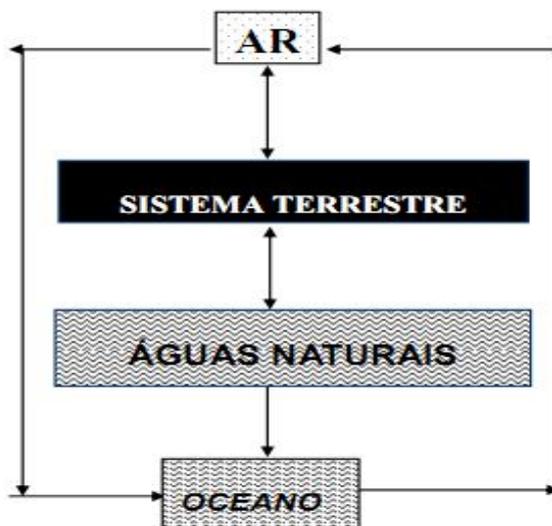


Figura 1. Circuito dos metais potencialmente tóxicos no meio ambiente.
Fonte: FORSTNER & WITTMANN [11].

Existem milhões de toneladas de metais distintos que são extraídos do solo e introduzidos na forma de material particulado na biosfera. A circulação de metais tóxicos no solo, ar e atmosfera podem conduzir a transferência para a alimentação humana, constituindo um sério risco para as gerações futuras [21]. Diversas indústrias, principalmente do setor mineiro-metalúrgico e metal-mecânico, geram efluentes normalmente contaminados com metais potencialmente tóxicos sob forma dissolvida em quantidades variáveis [22]. A presença desses elementos em forma de íons tem se tornado um problema tecnológico e/ou econômico, pois devem ser removidos antes de serem descarregados no meio ambiente.

Os metais, por não serem biodegradáveis e participarem de vários processos no metabolismo em ecossistemas aquáticos, passam por processo de biomagnificação e bioacumulação, aumentando sua concentração em cada nível da cadeia alimentar ou adquirir caráter contaminante, manifestando efeitos tóxicos aos organismos, vegetais e animais [23]. Devido às características dos metais de atingir níveis de toxicidade elevada, provocando sérios riscos à integridade dos ecossistemas aquáticos e às populações que utilizam os seus recursos, os metais potencialmente tóxicos devem ser monitorados e avaliados quanto aos riscos à população e ao ambiente hídrico [21].

Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos típicos de efluentes líquidos que contêm íons metálicos e a sua relação com processos industriais adaptado de Rocha et al. [6].

Tabela 1. Exemplos de efluentes industriais contendo ions metálicos dissolvidos.

Metais	Ions	Efluentes Industriais
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{+2}$, CrO_4^{+2} e Cr^{+3}	Indústria do couro e produção de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Cu	Cu^{+2}	Produtos eletrólitos e produção de compostos de cobre
Fe	Fe^{+2} e Fe^{+3}	Águas das aciarias e tratamento de superfícies
Pb	Pb^{+2}	Fabricação de acumuladores

Fonte: Adaptado de Rocha et al. [6].

Os primeiros exemplos de desastres ecológicos decorrentes da ação de metais potencialmente tóxicos ocorreram em meados do século 20, envolvendo a contaminação por chumbo [20]. O primeiro desastre ecológico, que evidencia de forma assustadora os efeitos tóxicos deste metal em seres humanos, refere-se ao acidente ocorrido na cidade de Minamata no Japão em 1953, implicando na morte de pessoas que se alimentavam de peixes contaminados [24]. A toxicidade dos metais depende da dose, tempo de exposição, forma física e química do elemento, da via de administração, da adsorção e/ou absorção [16]. Os níveis máximos permitidos pelos órgãos de controle ambiental, como CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasil), EPA (*Environmental Protection Agency*, agência de proteção ambiental dos EUA) e WHO (*World Health Organization*, Organização das Nações Unidas), quanto à qualidade da água variam entre si, sendo as diferenças reflexos do potencial toxicológico do metal e da qualidade ambiental de cada país [19].

Os limites aplicados no Brasil, quando comparado à legislação de outros países, como por exemplo, Canadá, EUA e organizações internacionais como a WHO, possuem valores compatíveis e, em alguns casos, são ainda mais restritivos [19]. O desenvolvimento de métodos analíticos e de técnicas de redução de emissão de poluentes são fatores importantes para o controle dos impactos ambientais [11].

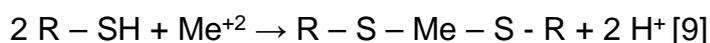
1.3 Metais potencialmente tóxicos e efeitos toxicológicos

Em função do uso multidisciplinar, o termo “metal potencialmente tóxico” tem sido utilizado indiscriminadamente em vários casos e de forma até errônea do ponto de vista de alguns autores, que questionam a inclusão de elementos não metálicos como o arsênio e selênio [9]. A expressão “metal pesado” [9], se aplica aos elementos que tem peso específico maior que 5g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20. A expressão engloba metais, semimetais e não metais, como o selênio e o arsênio, sendo também utilizada pelo Ministério da Saúde e CONAMA.

Pode-se afirmar que os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios com metais potencialmente tóxicos. Indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro e de plástico PVC entre outras, utilizam mercúrio e diversos metais em suas linhas de produção e acabam lançando parte deles nos cursos de água [6]. Outras fontes importantes de contaminação do ambiente por metais potencialmente tóxicos são os incineradores de lixo urbano e industrial, que provocam a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio [11].

Deve-se ressaltar que os metais potencialmente tóxicos não podem ser destruídos e são altamente reativos sob o ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza [11]. Em geral são encontrados em concentrações muito pequenas, associados à outros elementos químicos, formando minerais em rochas [6].

O homem só tem necessidade de alguns poucos metais e em doses pequenas, sendo denominados de micronutrientes, tais como o zinco, magnésio, cobalto e ferro (constituente da hemoglobina) [16]. Caso suas concentrações ultrapassem a chamada concentração limite, eles se tornam tóxicos e com riscos para a saúde [9]. A toxicidade dos metais potencialmente tóxicos depende em grande medida de sua forma iônica. O mecanismo de ação deriva da forte afinidade dos cátions pelo enxofre [9]. Os grupos sulfidril que ocorrem nas enzimas (R – SH) ligam-se aos cátions de metais potencialmente tóxicos (Me^{+2}), afetando a saúde humana de maneira desfavorável. O fenômeno é descrito pela equação química abaixo:



A substituição do íon hidrogênio pelo íon de metal pesado torna a enzima inativa e o processo metabólico ineficiente. Os efeitos adversos à saúde humana são inúmeros, dentre os quais, a disfunção renal e as alterações metabólicas. Na lista de metais potencialmente tóxicos estão incluídos os seguintes elementos: cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), cobalto (Co), níquel (Ni) , vanádio (V), alumínio (Al), prata (Ag), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) [6].

De acordo com Azevedo et al. [24] podem-se classificar os metais da seguinte forma:

- i) Essenciais: Cu, Fe, Mn, Mo, Zn
- ii) Benéficos: Co, Ni, V;
- iii) Não essenciais, sem função ou tóxicos: Al, Cd, Cr, Hg, Pb, etc.

Dentre os elementos estudados, Azevedo et al.[24] na Tabela 2 destaca os principais efeitos tóxicos dos elementos chumbo, cobre, cromo e ferro, elementos de importância deste estudo, principalmente por ocorrerem em lançamentos de rejeitos da indústria do aço, sendo encontrados em diversos estudos sobre impactos de sedimentos e água oriundos de siderúrgicas.

Tabela 2. Principais efeitos nocivos associados aos metais potencialmente tóxicos.

Metais Potencialmente Tóxico	Efeitos Nocivos
Chumbo	Afeta o metabolismo do cálcio, inibindo sistemas enzimáticos e alterações neurológicas
Cobre	Vômitos, hipotensão, icterícia, coma e morte
Cromo	Carcinogênico na forma hexavalente
Ferro	Lesões no pulmão e fígado, e nos mecanismos imunológicos

Fonte: Adaptado de Azevedo et al. [24]

1.3.1 Aspectos toxicológicos do chumbo

O chumbo é depositado na água (lagos, rios e oceanos) proveniente da atmosfera ou da lixiviação do solo, de fontes naturais ou antropogênicas [25]. O metal pode se encontrar na fase aquosa ou no sedimento, de acordo com o pH e os sais dissolvidos do meio [26].

O chumbo encontrado em águas superficiais pode estar complexado com compostos orgânicos naturais, ácidos húmicos e fúlvicos, ou ainda em material de origem antropogênica [24]. A concentração iônica livre do metal é um dos principais fatores que influenciam na toxicidade aquática do chumbo. A toxicidade do sal inorgânico de chumbo depende do pH, dureza, salinidade da água e das condições ambientais [24,26].

Devido a maior parte do chumbo encontrar-se fortemente ligada ao sedimento, a absorção por organismos aquáticos é influenciada por vários fatores. Embora seja

pouco provável que o chumbo influencie na vida das plantas aquáticas, apresenta alta toxicidade aguda para invertebrados aquáticos em concentrações acima de 0,1 mg L⁻¹ para organismos de água doce e 2,5 mg L⁻¹ para organismos de água salgada [26].

No homem o chumbo é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana [27]. Dentre os vários compostos onde o chumbo está presente, destacam-se dois grupos tóxicos que englobam essa diversidade e apresentam diferenças de toxicidade:

a) Chumbo Inorgânico: a intoxicação por este grupo ocorre principalmente pela via respiratória e digestiva [28]. O chumbo inorgânico distribui-se inicialmente nos tecidos moles e, posteriormente, sofre redistribuição e deposição nos ossos, nos dentes e no cabelo. Quase todo o chumbo inorgânico circulante encontra-se associado aos eritrócitos [27].

b) Chumbo Orgânico: a intoxicação por este grupo ocorre principalmente pelo chumbo tetraetila e tetrametila que apresentam características lipossolúveis, onde são absorvidos pela pele, trato gastrointestinal e pulmões, sendo sua toxicidade ligada a conversão dos mesmos em chumbo trietila e Chumbo inorgânico [25,26].

O chumbo promove alterações bioquímicas interferindo no funcionamento das membranas celulares e das enzimas e pode ser tanto intoxicação aguda (mais rara) ou crônica. A intoxicação crônica ocorre mais facilmente prejudicando o sistema gastrointestinal, neuromuscular, neurológico, hematológico e renal [27].

1.3.2 Aspectos toxicológicos do cobre

O cobre é amplamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos [6]. O cobre é liberado para a atmosfera na forma de material particulado ou adsorvido a partículas, em geral, como partículas de óxidos, sulfatos ou carbonatos.

Como o cobre e seus compostos estão presentes na crosta terrestre, a liberação de fontes naturais são utilizados como valores de referência (fundo), para distingui-los dos níveis elevados característicos de atividades antropogênicas [24].

A biodisponibilidade do cobre é pequena em água, mas ocorre pela complexação à ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção a óxidos metálicos, argilas

e material particulado em suspensão, bioacumulação e troca entre sedimento e água [29].

Em sedimentos o cobre liga-se primariamente à matéria orgânica, a menos que o sedimento seja pobre neste tipo de material. A biodisponibilidade do cobre em sedimentos é influenciada pela presença de sulfetos, comuns nas águas doces e salgadas (1). Esses sulfetos solúveis em solução ácida fraca, denominados sulfetos ácidos voláteis (SAV), são um fator-chave no controle da toxicidade de vários metais, dentre eles o cobre [24]. A toxicidade desses metais não é observada quando estes se ligam aos sedimentos e quando a concentração de SVA é maior do que a soma da concentração molar dos metais ali presentes [24].

O cobre é um elemento essencial para toda a biota e embora seja considerado ecotóxico em concentrações elevadas, em concentrações baixas resulta em sintomas de deficiência. Quanto maior a biodisponibilidade maior o potencial tóxico ou bioacumulação da substância (2).

O cobre, quando em excesso, promove as seguintes reações adversas:

- Deslocamento do metal de seus sítios de ligação resultando em alterações nas membranas como despolarização e dano dos receptores ou moléculas transportadoras (Azevedo [24] apud WHO [30]);
- Ligação do cobre a macromoléculas como DNA ou enzimas contendo grupamentos sulfidrilas, carboxilas ou imidazólicos, resultando em dano protéico, alterações oxidativas do DNA, com conseqüente alterações funcionais decorrentes do grande número de enzimas dependentes de cobre (Azevedo [24] apud WHO [30]);
- Dano celular devido à produção de oxirradicais pela reação de Fenton:

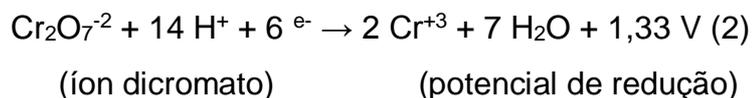


A produção excessiva de tais radicais iniciará a cascata de reações de oxirredução (estresse oxidativo) levando à perda da integridade celular. Este dano inclui aumento dos níveis de cálcio citosólico, depleção de ATP, oxidação do tiol, lipoperoxidação, dano de DNA e de organelas críticas como mitocôndria e lisossomos [24].

1.3.3 Aspectos toxicológicos do cromo

O cromo é um metal cinza-aço, com forma cristalina cúbica, sem odor e muito resistente à corrosão, com estados de oxidação em +2, +3, +6, sendo mais estáveis na forma tri e hexavalente, que pode ocorrer na forma de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos, sais básicos [31]. O cromo é encontrado em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e nevoas vulcânicas. Mas a forma bivalente é facilmente oxidada à forma trivalente pelo ar, dando origem as formas tri e hexa, formas tóxicas para o homem [6].

A relação entre os estados hexavalente e trivalente do cromo é descrita pela equação:



O cromo é emitido no ambiente por processos industriais, queima de florestas e combustão [24]. O transporte e a distribuição do cromo na atmosfera dependem do tamanho da partícula e a mesma pode ser depositada no solo ou na água por sedimentação ou por arraste das chuvas [19]. Os efluentes industriais contendo cromo, alguns na forma hexavalente, são levados para rios e ar, e devido à baixa volatilidade do cromo, o mesmo não se transfere da água para a atmosfera [4].

O transporte de cromo no ambiente está exemplificado na Figura 2. Nota-se que há um completo ciclo das rochas e do solo para plantas, animais e homem, retornando para o solo [24].

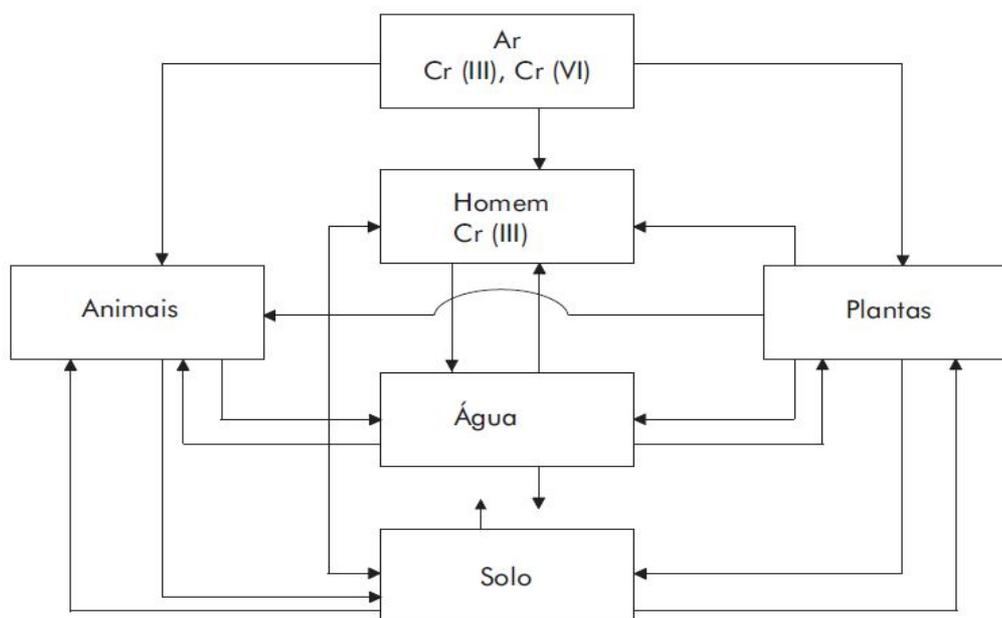


Figura 2. Ciclo ambiental do cromo.
Fonte: Azevedo et al. [24].

Com relação a bioacumulação e biomagnificação, o cromo pode ser bioacumulado em algas, peixes, zooplâncton e fitoplâncton e toda cadeia trófica aquática [32]. E dentre as principais atividades humanas nas quais o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente estão [4,33-35]:

- emissões decorrentes da fabricação do cimento;
- construção civil, devido aos resíduos provenientes do cimento;
- soldagem de ligas metálicas;
- fundições;
- manufatura do aço e ligas;
- indústria de galvanoplastia;
- lâmpadas;
- minas;
- lixos urbano e industrial;
- incineração de lixo;
- cinzas de carvão;
- curtumes;
- preservativos de madeiras;
- fertilizantes.

Vários processos industriais foram responsáveis pela liberação de 100 mil toneladas de cromo para água e solo americanos, no período de 1987 a 1993. As indústrias de fabricação do aço foram as principais responsáveis pela liberação do metal [24].

Com relação à contaminação das águas é possível constatar que a maioria do cromo pode estar na forma de material particulado em água superficial ou depositado no sedimento. Algumas partículas podem permanecer como matéria suspensa e posteriormente serem depositadas nos sedimentos [19].

A toxicidade do cromo está ligada a natureza da ligação do composto. A absorção do cromo VI é maior que a do cromo III, pois o ânion cromato (CrO_4)⁻² penetra mais facilmente nas células através dos canais aniônicos não-específicos. O cromo III é absorvido via difusão passiva ou fagocitose, aumentando a toxicidade Cr^{+6} em relação a forma Cr^{+3} [24].

1.3.4 Aspectos toxicológicos do ferro

Em soluções aquosas, o ferro ocorre como ferro (II) ou ferro (III) ou como complexos orgânicos de ferro (II) e ferro (III). Em condições aeróbicas ou quando o pH se aproxima da neutralidade, a forma férrica dos sais inorgânicos é a que prevalece. Nessas condições, todo ferro ferroso é oxidado e convertido a ferro férrico mais estável [6].

O estado de oxidação, se ferro (II) ou ferro (III), e a forma físico-química determinam o comportamento no meio ambiente e sua disponibilidade na biota [19]. Na água, o ferro pode ocorrer na forma iônica ou complexada, como íon divalente ou trivalente, em estado coloidal ou disperso. As condições para ocorrência na forma iônica (ferro II) é a água livre de oxigênio ou em pH abaixo de 3. Em condições de aerobiose, íons ferrosos são convertidos a íons férricos no qual se formam hidróxidos de ferro insolúveis [6].

Alterações nas variáveis físico-químicas (pH, salinidade, temperatura, etc) do meio podem influenciar na especiação do metal e modificar sua disponibilidade à absorção, o que deve ser considerado nos programas de avaliação da qualidade. Os metais ficam mais biodisponíveis com a diminuição da salinidade [36].

A biomagnificação é definida como a rede de absorção de uma substância pelos microrganismos, plantas ou animais a partir da água, do sedimento, do solo e

da dieta. É afetada pela disponibilidade química da substância, a qual pode ser influenciada pela espécie do metal, bem como por outras propriedades físico-químicas do meio que regulam o sequestro das substâncias [13].

O ferro é absorvido e se acumula nos invertebrados aquáticos atingindo concentrações mais elevadas em unidade de peso do que a concentração do metal nas águas do entorno. Após a absorção, que se dá através de difusão facilitada, o excesso do metal é excretado ou acumulado ligado a proteínas [24].

Segundo a WHO [86], o nível médio de ferro no ar de áreas urbanas é de 1,3 $\mu\text{g m}^{-3}$. Pode-se encontrar níveis superiores a 12 $\mu\text{g m}^{-3}$ em áreas adjacentes a indústrias siderúrgicas [37]. A Resolução 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente [38], estabelece: para a água destinada ao abastecimento doméstico (classes: especial, 1 e 2), o limite é de 0,3 mg L^{-1} (como ferro solúvel); para as águas da classe 3 (destinadas também à irrigação de culturas arbóreas, cerealistas e forrageiras e à dessedentação de animais), de 5 mg L^{-1} ; para as águas da classe 5 (águas salinas), de 0,3 mg L^{-1} e para as águas salobras não há limites fixados [26].

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados no ambiente hídrico em níveis máximos de 15 mg L^{-1} (como Fe^{2+}), desde que não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados [38].

Observa-se que o ferro pode ser prejudicial ao ambiente, a saúde do trabalhador em áreas siderúrgicas e a população que se alimenta de peixes dos rios contaminados [24]. Entretanto, tanto a deficiência quanto o excesso de ferro podem levar à disfunção do sistema imunológico com alterações em órgãos linfoides, na função de linfócitos, na resposta imune específica e na resistência do hospedeiro a agentes infecciosos [18].

O excesso de ferro afeta particularmente os mecanismos imunológicos não específicos e as respostas imunológicas mediadas por células, com pouco impacto sobre a resposta humoral [18]. Chasin [24] *apud* NIOSH [39], cuja opinião sobre a matéria é largamente aceita, acredita que a presença de óxido de ferro na forma de poeira ou fumo no pulmão desses trabalhadores causa uma pigmentação denominada siderose, responsável pelas alterações evidenciadas em raios X.

1.4 Características Físico-Químicas da Água

1.4.1 Temperatura da Água

Este parâmetro é de fundamental importância para os sistemas aquáticos terrestres, já que os organismos possuem diferentes reações às mudanças deste fator. Em temperaturas maiores que 40°C, tanto na água como no ar, provocam reações adversas nos indivíduos, tais como a desnaturação das proteínas [6,40]. A maior parte dos organismos aquáticos tem sua temperatura determinada por fatores externos [40]. Portanto nestes organismos a velocidade de suas reações metabólicas depende da temperatura da água. A elevação desta temperatura, por introdução de águas mais quentes (poluição térmica) acelera os mecanismos de respiração, nutrição, reprodução e movimentação. Caso haja abaixamento de temperatura o efeito é contrário [41].

Determinada espécie animal ou cultura vegetal cresce melhor dentro de uma faixa de temperatura. Os animais aquáticos se dividem em três grupos em termos de exigência de temperatura da água: água fria, água morna e água quente. As espécies de peixes de água quente crescem melhor a temperatura de 25°C, mas se a temperatura ultrapassar os 32-35° C, o crescimento pode ser prejudicado [42].

Os micro-organismos decompõem a matéria orgânica mais rapidamente a 30° do que a 25°C. Os processos bioquímicos, em sua grande maioria, que afetam a qualidade da água e do solo seguem a regra de Van't Hoff que diz: "Um aumento de 10°C na temperatura duplica a velocidade dos processos bioquímicos"[42]. Mesmo nos trópicos, onde a temperatura é relativamente constante, pequenas diferenças nas temperaturas das estações podem influenciar o crescimento dos peixes.

1.4.2 Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido (OD) é a quantidade de gás oxigênio contido na água, geralmente expressa em parte por milhão numa temperatura e numa pressão atmosférica específica (3). É um indicador da capacidade de água para sustentar organismos aquáticos [41]. O OD é importante na água por muitas razões, dentre as quais pode-se destacar a melhoria do paladar da água e a capacidade de sustentar a vida de peixes e outros organismos menores que vivem na água [43].

O conteúdo de OD pode ser acrescido pelo oxigênio produzido por plantas aquáticas e algas, durante a fotossíntese, e o decréscimo de OD na água pode ocorrer quando a temperatura da água se eleva ou quando a quantidade de poluição aumenta [6]. Do ponto de vista ecológico, o oxigênio dissolvido na água é uma variável extremamente importante, considerando que a maioria dos organismos necessita dessa substância para a respiração. Por isso a medida de oxigênio é muito importante para se determinar o estado de saúde do sistema [40].

Quando a concentração de oxigênio é baixa, é provável que haja algum impacto no sistema, como por exemplo, o lançamento de efluentes ou a retirada de areia do fundo. Essa retirada de areia levanta o material depositado no fundo (sedimento), promovendo o aumento da decomposição e conseqüente diminuição do oxigênio pela demanda microbiana [44].

As fontes de oxigênio para a água são o ar atmosférico e a fotossíntese dos organismos vegetais aquáticos [36]. Durante o dia, o fitoplâncton remove o gás carbônico da água e produz oxigênio mais rápido que o oxigênio usado na respiração dos organismos vivos, aumentando sua concentração durante o dia. A noite, o oxigênio é removido da água com liberação de gás carbônico no processo respiratório [40].

De forma simplificada, Von Sperling [40] esquematizou o ciclo de oxigênio em um ecossistema aquático (Figura 3).

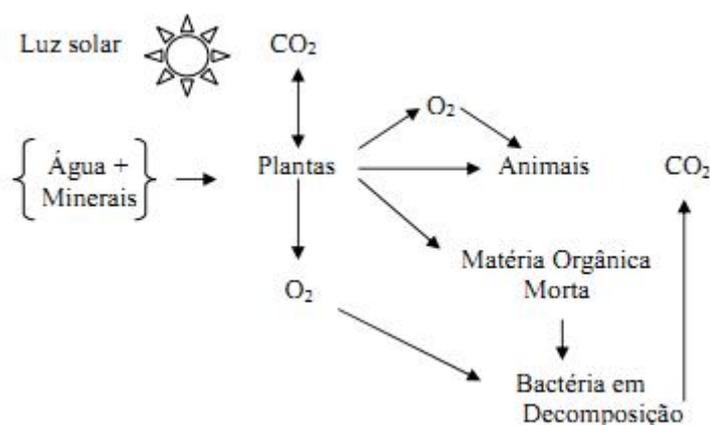
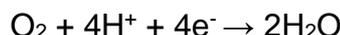


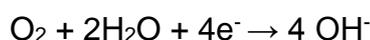
Figura 3. Ciclo do Oxigênio no Meio Aquático.
Fonte: Von Sperling [40].

Segundo Rocha et al. [6] o OD é o agente oxidante mais importante em águas naturais. Sob reação, cada um de seus átomos de oxigênio é reduzido do estado de oxidação zero até o estado de oxidação -2 quando forma H_2O ou OH^- .

A semi-reação que ocorre em solução ácida é:

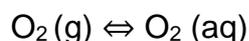


Enquanto a que ocorre em solução alcalina é:



A quantidade de oxigênio dissolvido depende da temperatura da água e da pressão atmosférica. Quanto maior a pressão, maior sua dissolução na água, e quanto maior a temperatura, menor a dissolução desse gás [42]. A concentração de oxigênio dissolvido em água é baixa e, por conseguinte, precária do ponto de vista ecológico.

Para a reação:



A constante de equilíbrio adequada é a constante da Lei de Henry (KH) que, para o oxigênio a $25^\circ C$, tem um valor de $1,3 \times 10^{-3} molL^{-1} atm^{-1}$ ($KH = (O_2(aq))/PO_2 = 1,3 \times 10^{-3} molL^{-1} atm^{-1}$) [5].

Considerando que a pressão parcial do oxigênio em ar seco (PO_2) é $0,21 atm$, deduz-se que a solubilidade do O_2 é $8,7 mg L^{-1}$ de água. Como a solubilidade diminui com a temperatura, a quantidade de O_2 que se dissolve a $0^\circ C$ ($14,7 mg L^{-1}$) é maior que a quantidade dissolvida a $35^\circ C$ ($7,0 mg L^{-1}$) [42]. Em águas naturais, a concentração de OD está, geralmente, em constante mudança, em razão da ocorrência de processos biológicos, físicos e químicos no meio aquático [40]. Embora o O_2 possa difundir-se entre o ar e a água, os processos biológicos são os de maior influência na concentração de OD

As águas dos rios utilizadas para o abastecimento doméstico, após tratamento convencional; são classificadas como um corpo d'água "classe 3", definido segundo a Resolução CONAMA 357 (Legislação Federal). Nestas condições, a concentração de OD deve apresentar uma concentração de oxigênio dissolvido $\geq 4 mg.L^{-1}$ [45].

1.4.3 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica da água é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions. É a capacidade de a água transmitir corrente elétrica [46], porque o aumento da concentração iônica proporciona o aumento na capacidade de condução de corrente elétrica [40]. O parâmetro é um indicativo da concentração total de substâncias ionizadas em solução na água, ou de outra forma, de sua salinidade [47].

As unidades que têm sido usadas para condutividade elétrica, são mhos ou S (Siemens) por unidade de comprimento. A água destilada tem uma condutividade entre 0,5 e 2,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$, enquanto nas águas naturais varia de 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e nas águas poluídas possuem valores superiores a 10.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ [47].

1.4.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH coordena a caracterização química das águas. Os critérios de proteção da vida aquática fixam o pH entre 6 e 9. Muitos peixes e outros animais aquáticos podem sobreviver em pH de água inferior a 5, mas neste pH os metais se solubilizam facilmente, aumentando a possibilidade de toxidez [24].

O pH acima de 6 facilita o desenvolvimento da ictiofauna e utilização da água na agricultura. A alcalinidade e a acidez dependem do menor ou maior teor de gás carbônico (CO_2) na água e da presença de soluções tampões que impedem a mudança brusca pH [46].

Em geral, nas águas superficiais, o pH é alterado pelas concentrações de íons H^+ originados da dissociação do ácido carbônico, que geram baixos valores de pH [6]. O ácido carbônico, nos corpos d'água, é resultante da introdução de gás carbônico pelas águas de chuva, ar atmosférico, matéria orgânica do solo e, principalmente, matéria orgânica que é consumida e oxidada nas águas. Segundo Leal et al. [48] os íons metálicos tendem a permanecer em solução aquosa em pH ácido e tendem a ser adsorvidos pelo sedimento em águas alcalinas.

O gás carbônico (CO_2) é solúvel em água e pode ser encontrado no meio aquático sob três formas: CO_2 livre e HCO_3^- (íon bicarbonato) em valores de pH de 4,5 a 8,3; e CO_3^{2-} (íon carbonato) em valores de pH superiores a 8,3. À medida que o

pH diminui ocorre aumento da concentração de CO_2 , que é tóxico aos peixes, e diminuição de CO_3^{2-} no meio aquoso [47].

Um fator importante a ser considerado é decorrente do aumento da concentração de CO_2 liberado no processo respiratório, que reagindo com a molécula de água forma H_2CO_3 (ácido carbônico). Como a respiração é maior durante os períodos de ausência de luz no meio aquático, logo pela manhã tem-se a água com maior concentração de ácido carbônico e, portanto, na condição mais ácida [6]. No período de maior luminosidade, ocorre o processo de fotossíntese, quando o fitoplâncton e outras plantas aquáticas absorvem o CO_2 propiciando a elevação do pH no meio [49]. Águas com alcalinidade total baixa podem apresentar valores de pH entre 6,0 e 7,5 no início da manhã, chegando a 10,0 ou mais no final do período da tarde [47].

Segundo Dzombak & Morel [50] o pH influencia diretamente na adsorção dos metais no sedimento ou em materiais particulados como indicado na Figura 4, onde alterando o pH influencia diretamente na concentração dos metais disponíveis para a cadeia trófica do ambiente aquático.

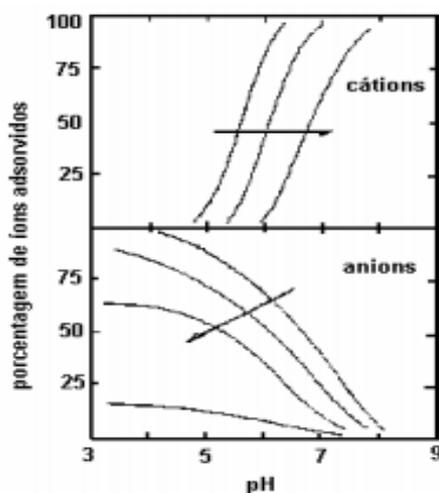


Figura 4. Adsorção dos metais no sedimento ou em materiais particulados em função do pH.
Fonte: DZOMBAK & MOREL [50].

Valores de pH menores que 4,5 são indicativos de que a acidez da água é provocada pela presença de ácidos fortes em solução, o que pode ocorrer em devido ao lançamento de efluentes industriais [47].

A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies [6]. Também o efeito indireto é muito importante podendo essas determinadas condições de pH contribuir

para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais potencialmente tóxicos e exercerem efeitos sobre as solubilidades de nutrientes [24]. Desta forma, as restrições fixas de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais de acordo com a legislação federal Resolução nº 20 do CONAMA, de junho de 1986 [38].

1.5 Sedimentos e Metais potencialmente tóxicos

A deterioração do meio ambiente e a rápida depleção de fontes naturais não renováveis, decorrentes do grande crescimento econômico e tecnológico da indústria após a 2ª Guerra Mundial, levaram a sociedade a se preocupar com a qualidade do meio ambiente (4,5). De fato, quase toda atividade humana termina por gerar impacto nos ecossistemas aquáticos [44]. A poluição originada por esgotos domésticos, pela agricultura e pelas práticas industriais traz inúmeras consequências.

As atividades agrícolas causam, pelo uso incorreto de defensivos agrícolas, danos à biota, além de afetar comunidades de peixes utilizados na alimentação e na qualidade d'água para consumo humano [6]. As atividades industriais contribuem com uma quantidade considerável de produtos químicos tóxicos e persistentes, tais como metais potencialmente tóxicos, entre eles mercúrio e chumbo, até orgânicos perigosos como dioxinas e bifenilaspolicloradas (PCBs) [37].

Para se avaliar a qualidade do ambiente, alguma forma de monitoramento se faz necessária. Segundo Barreto et al. [52], o monitoramento do ambiente além de fornecer informações importantes sobre a extensão da poluição, avalia a eficiência de ações mitigadoras adotadas com o propósito de diminuir ou mesmo extinguir os impactos [20].

O material inorgânico e orgânico nos sedimentos de rios e lagos pode ser um importante meio de avaliação da poluição já que estão predispostos a rápidas trocas da composição com a coluna de água [29]. Portanto, estes tipos de amostras são guias úteis para a história da poluição do corpo d'água [53].

Todavia, a simples determinação da concentração total de um determinado elemento em uma amostra de sedimento, não oferece informação adicional além da taxa de estocagem. Atualmente, a biogeoquímica de um determinado poluente que adentra em um compartimento ambiental é determinada mais por sua forma de ligação específica e reatividade do que por sua taxa de acumulação [63].

De acordo com Carapeto [4] está reconhecido que somente uma fração do conteúdo total de metais em materiais contaminados (solos, sedimentos e dejetos) está biologicamente disponível. O destino final dos metais potencialmente tóxicos e também de muitos compostos orgânicos tóxicos é sua deposição e soterramento em solos e sedimentos. Os metais potencialmente tóxicos acumulam-se frequentemente na camada superior do solo, sendo então acessíveis para as raízes das plantas cultivadas [34].

Os materiais húmicos têm uma grande afinidade pelos cátions de metais potencialmente tóxicos, de maneira que os extraem da água que passa através deles em grande parte, por meio de formação de complexos. Os complexos formados com os ácidos húmicos são normalmente insolúveis em água. Os metais potencialmente tóxicos são normalmente encontrados nos aquíferos superficiais na forma de complexos com os ácidos fúlvicos [34].

Para se ter uma interpretação correta da quantidade de metais que estão presentes nos sedimentos, deve-se distinguir entre os processos de origem natural (geológicos, mineralógicos, hidrológicos e biológicos) daqueles que tem como origem à ação do homem [6,10]. Com relação a isto, entende-se que um sedimento é geralmente formado por fases sólidas de elementos majoritários: metais (Fe, Al, Ca, Mn), não metais (C, S, Si e P) e elementos-traço (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, etc); precipitados e compostos hidrolisados como: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{O}_3$; $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$; $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ZnSiO_4 [34]. Estes elementos podem estar presentes em altas concentrações, devido a processos diagenéticos ou por contaminação, já que possuem maior tendência a co-precipitar e adsorver no material particulado do que sofrer sedimentação [6].

Em águas naturais, os sedimentos consistem predominantemente de detritos orgânicos, colóides, células vivas (bactérias e algas) e sólidos inorgânicos, tais como: óxidos e hidróxidos de metais, carbonatos e argilas [54]. O ferro (Fe), juntamente com o manganês (Mn), são elementos considerados carreadores de elementos-traço por meio de mecanismos tais como precipitação (hidróxidos, sulfito e carbonatos) e adsorção, principalmente nas formas de óxidos e hidróxidos [11].

Existem muitos fatores que influenciam a adsorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas e, entre eles, o mais importante é o tamanho da partícula. Quanto menor o tamanho do sedimento, as concentrações de

nutrientes e contaminantes aumentam, por terem as pequenas partículas grandes áreas de superfície para a adsorção por contaminantes [6,34].

Os vários níveis de poluentes no sistema de água natural, assim como no compartimento aquático (coluna de água e sedimento), necessitam de caracterização para avaliar as concentrações de metais adquiridos diageneticamente ou por contaminação, isto porque, o sedimento representa um importante indicador da contaminação, tendo como principal característica, acumular a maioria dos poluentes do sistema [47]. Os metais apresentam variação espacial e temporal menor no sedimento do que na coluna de água. Normalmente, apresentam concentrações maiores do que na forma dissolvida na água [11].

Os sedimentos do leito de um rio desempenham o papel mais importante na avaliação de sua poluição [55], expressando a qualidade do sistema aquático e, por isso, podem ser indicadores de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais [54]. Além disso, os sedimentos agem como carreadores de possíveis fontes de poluição, como os metais potencialmente tóxicos, que não são permanentemente fixados por eles e podem retornar à água por mudanças nas condições ambientais tais como: pH, potencial redox ou a presença de quelantes orgânicos [6].

As propriedades acumulativas e de redistribuição das espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, registrando em caráter mais permanente os efeitos da contaminação [11].

A mobilização dos metais potencialmente tóxicos presentes no material suspenso e no sedimento é potencialmente perigosa, não somente para o ecossistema, mas também para o suprimento de água potável. De acordo Baird [34] essa mobilização pode ser principalmente causada por quatro tipos de mudanças químicas na água:

- a) Elevada concentração de sal pelo qual os cátions dos metais alcalinos, metais alcalino terrosos, podem competir com os íons metálicos adsorvidos nas partículas sólidas;
- b) Mudança na condição redox, usualmente junto com a diminuição do potencial de oxigênio devido à avançada eutrofização. Hidróxidos de ferro e manganês são parcialmente ou completamente dissolvidos, e partes dos metais potencialmente tóxicos incorporados ou absorvidos são liberados;

- c) Queda do pH, a qual dissolve carbonatos e hidróxidos, bem como, aumenta a desorção dos cátions metálicos devido à competição com os íons H⁺;
- d) O aumento do uso de agentes naturais e sintéticos, o qual pode formar complexos de metais solúveis de alta estabilidade com metais potencialmente tóxicos que seja, por outro lado, absorvido a partículas sólidas.

Além destes quatro processos, existem outros processos de transformação, pelos quais os metais potencialmente tóxicos são transferidos do sedimento para o corpo d'água e para os animais ou plantas. Mas este processo depende do solo, da quantidade de matéria orgânica no sedimento e na coluna de água, da vazão e do pH, em função da troca de cargas entre o metal, o sedimento e o material particulado presente na coluna de água [11].

1.6 Águas e metais potencialmente tóxicos

A poluição das águas tem como origem diversas fontes, dentre as quais se destacam os efluentes domésticos; os efluentes industriais e a carga difusa urbana e agrícola [47]. A qualidade dessas cargas depende de uma série de fatores, tais como: uso e ocupação do solo, características dos esgotos domésticos do seu tratamento, manejo de insumos e defensivos agrícolas e os tipos e quantidade de resíduos industriais e seus sistemas de tratamento, antes do lançamento no corpo hídrico [6].

A qualidade das águas superficiais depende do clima e da litologia da região, da vegetação de ribeira, e ainda das influências atmosféricas [51]. Identificar e quantificar estas influências seria uma forma importante do gerenciamento dos recursos hídricos [56,57].

Em geral, o deflúvio superficial urbano contém todos os poluentes que se depositam na superfície do solo [47]. Quando da ocorrência de chuvas, os materiais acumulados em valas, bueiros, etc., são arrastados pela enxurrada para os cursos de água superficiais, constituindo uma fonte de poluição tanto maior quanto mais deficiente for a limpeza pública [21].

O deflúvio superficial agrícola tem características diferentes, os efeitos dependem muito das práticas agrícolas utilizadas em cada região e da época do ano em que se realiza a preparação do terreno para o plantio, aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas e a colheita [46].

As atividades industriais da civilização moderna estão utilizando cada vez mais um grande número de novos compostos, bem como, aumentando a concentração de certos metais e substâncias inorgânicas no ambiente. Uma das consequências dessa situação é que certas substâncias acumulam em níveis tóxicos, ampliando os efeitos toxicológicos nos ecossistemas (plantas, animais e seres humanos) [24].

A toxicidade dos metais é uma questão de dose ou tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/adsorção (6). Os níveis máximos permitidos pelo CONAMA, quanto à qualidade da água, variam entre si, sendo as diferenças reflexos do potencial toxicológico do metal [24].

Os íons metálicos presentes nos sistemas aquáticos são abundantes na natureza e na forma solúvel, com números atômicos > 40, alguns dos quais são praticamente impossíveis de ocorrer devido à baixa solubilidade de seus hidróxidos [34]. De acordo Forstner e Wittmann [11] os metais podem ser classificados de acordo com três critérios: (1) não crítico; (2) tóxico, muito insolúvel ou muito raro; e (3) muito tóxico e relativamente acessível como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Classificação dos elementos de acordo com sua toxicidade e ocorrência nos sistemas aquáticos.

Não tóxico			Tóxico, muito insolúvel ou muito raro			Muito tóxico e relativamente acessível		
Na	C	F	Ti		Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf		La	Co	Se	Hg
MG	Fe	Rb	Zr		Os	Ni	Te	Ti
Ca	S	Sr	W		Rh	Cu	Pd	PB
H	Cl	AL	Nb		IR	Zn	Ag	Sb
O	Br	Si	Ta		Ru	Sn	Cd	Bi
N			Re		Ba		Pt	

Fonte: Forstner & Wittmann [11]

Apesar de o número de substâncias e espécies químicas potencialmente impactantes sobre a qualidade de águas e efluentes ser da ordem de milhares, as legislações ambientais e sanitárias contemplam um número limitado destes parâmetros, restringindo-se àqueles sabidamente deletérios à saúde e ao meio ambiente e cuja ocorrência é mais provável [41]. A Resolução CONAMA [45] publicada pelo Ministério do Meio Ambiente, que classifica os corpos aquáticos do território nacional segundo seus usos preponderantes, estabelece limites máximos de concentração para até 66 classes de substâncias potencialmente prejudiciais, além de definir limites e/ou condições para outros 10 parâmetros físico-químicos. Na Tabela 4 são apresentados alguns desses parâmetros.

A mesma resolução regulamenta o padrão de lançamento de efluentes líquidos de qualquer fonte poluidora, direta ou indiretamente, no ambiente aquático, incluindo limites máximos de concentração admissíveis para até 29 (vinte e nove) classes de substâncias e definindo limites e/ou condições para 5 outros parâmetros físico-químicos [4,6,47].

Tabela 4. Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) para águas Classe 3

Metal	Concentração	Metal	Concentração
Alumínio	0,2 mg.L ⁻¹	Estanho	2,0 mg.L ⁻¹
Arsênio	0,033 mg.L ⁻¹	Ferro solúvel	5,0 mg.L ⁻¹
Bário	1,0 mg.L ⁻¹	Lítio	2,5 mg.L ⁻¹
Berílio	0,1 mg.L ⁻¹	Manganês	0,5 mg.L ⁻¹
Boro	0,75 mg.L ⁻¹	Mercúrio	0,0002 mg.L ⁻¹
Cádmio	0,001 mg.L ⁻¹	Níquel	0,025 mg.L ⁻¹
Chumbo	0,05 mg.L ⁻¹	Prata	0,05 mg.L ⁻¹
Cobre	0,02 mg.L ⁻¹	Urânio	0,01 mg.L ⁻¹
Cromo trivalente	0,5 mg.L ⁻¹	Vanádio	0,1 mg.L ⁻¹
Cromo hexavalente	0,05 mg.L ⁻¹	Zinco	5,0 mg.L ⁻¹

Fonte: CONAMA, [24]

A Portaria n. 2914 de 12 de dezembro de 2011 [58] publicada pelo Ministério da Saúde, que estabelece os padrões de potabilidade da água, estabelecem os limites máximos de concentração para 54 (cinquenta e quatro) classes de substâncias químicas que representam riscos à saúde, além de regulamentar nível de turbidez, radioatividade, cloro residual livre e outros 20 (vinte) parâmetros físico-químicos que influenciam o padrão de aceitação para consumo humano conforme Tabela 5.

Tabela 5. Concentração padrão de aceitação para consumo humano para metais.

Metal	Concentração (mg L ⁻¹)	Metal	Concentração (mg L ⁻¹)
Alumínio	0,2	Estanho	2,0
Ferro	0,3	Chumbo	0,01
Manganês	0,1	Cobre	2
Antimônio	0,1	Cromo	0,05
Arsênio	0,01	Mercúrio	0,001
Bário	0,7	Selênio	0,01

Fonte: Portaria n. 2914 de 12 de dezembro de 2011, Ministério da Saúde [58]

Vários metais podem ser tóxicos aos peixes e a outros organismos aquáticos, entre eles o mercúrio, cádmio, cobre, cromo, níquel, alumínio, manganês e zinco [10]. Esses metais podem ser encontrados em baixa concentração, no entanto, a presença desses micropoluentes nas águas causa preocupação em razão do risco de ocorrência do fenômeno da bioconcentração ou da biomagnificação, que é o acúmulo ou aumento da concentração desses poluentes no tecido dos organismos [4,10,59].

Águas ácidas geralmente apresentam maiores concentrações de metais em suas formas solúveis, as quais são mais perigosas por estarem mais biodisponíveis [47].

1.7 Partição dos metais potencialmente tóxicos em ecossistemas aquáticos

1.7.1 Partição dos metais potencialmente tóxicos (MPT) em águas superficiais

Em sistemas aquáticos, o primeiro processo que ocorre após o aporte de espécies metálicas é a partição entre a fase dissolvida e a particulada [60]. Apenas uma pequena fração da totalidade dos metais dissolvidos existe na forma livre, ou seja, como cátion hidratado. As frações restantes permanecem na forma dissolvida, uma delas associa-se formando complexos estáveis com uma grande variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos [61]. Contudo, na fase dissolvida, as principais substâncias responsáveis pela complexação das espécies metálicas são os compostos orgânicos em solução, sobretudo, as substâncias húmicas e ácidos fúlvicos, nos quais constituem a maior porção de matéria orgânica dissolvida em sistemas aquáticos naturais [62].

A outra fração poderá se unir a partículas orgânicas e inorgânicas, incluindo substâncias húmicas, micro-organismos, tecido biológico e compostos minerais, por mecanismo de adsorção, precipitação, co-precipitação ou, então, por assimilação por organismo vivo, estando nesse caso, na forma particulado em suspensão [63]. As interações de metais com matéria orgânica dissolvida, com o material particulado em suspensão ou com sedimentos, exercem um papel essencial no controle da partição e especiação dos metais em sistemas aquáticos naturais [64].

Na Figura 5 pode-se observar um esquema das possíveis interações de íons metálicos (M^{+n}) em um sistema aquático.

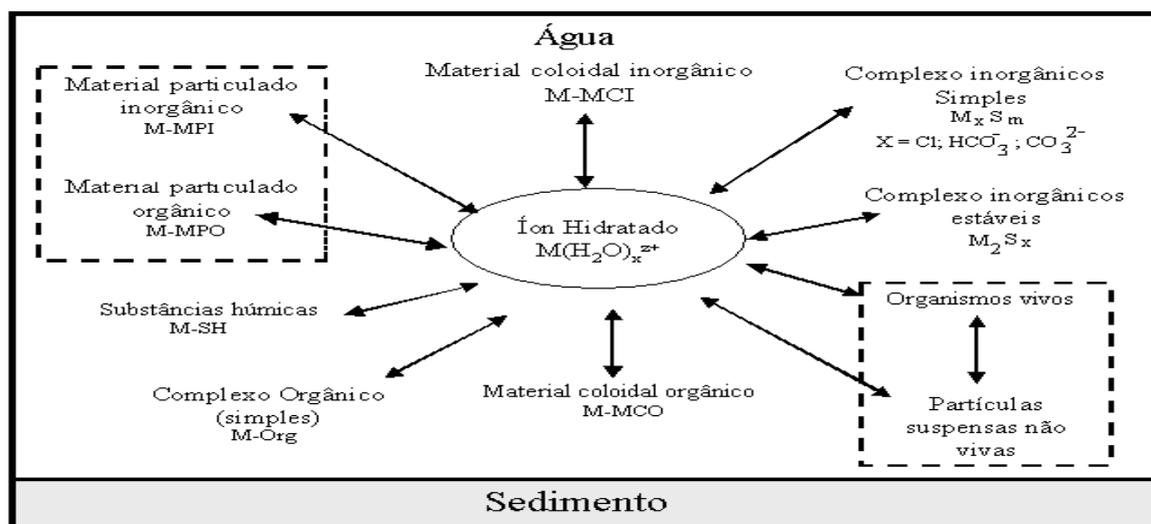


Figura 5. Representação esquemática da partição dos metais (M) em sistemas aquáticos naturais. Fonte: Adaptado de Forstner & Wittmann [11]

Todas essas espécies podem coexistir em um sistema e estar ou não em equilíbrio [65]. Em geral, os materiais particulados em água são aquelas frações de sólidos suspensos que, por definição, ficam retidos por uma membrana filtrante de porosidade de tamanho nominal $0,45 \mu\text{m}$, ao passo que os filtrados deste processo contêm as espécies dissolvidas [6]. É importante ressaltar que essa definição é puramente operacional. Entretanto em águas naturais não existe um limite pré-estabelecido de tamanho dos sólidos suspensos de um material particulado. Nesse sentido, substâncias coloidais ou materiais particulados podem estar presentes na fase dissolvida conforme a porosidade do filtro utilizado.

O transporte de metais potencialmente tóxicos em sistema aquático natural é realizado, notadamente, sob a forma dissolvida ou ligado a material particulado em suspensão (MPS) [10]. A partição entre essas duas fases exerce um controle importante sobre o transporte, reatividade e biodisponibilidade dos metais para a biota aquática [66]. A distribuição de espécies metálicas entre as duas fases ocorre em função do tipo de metal e da carga total. E devido a essas características, os íons metálicos polivalentes, com elevada densidade de carga e forte tendência à hidrólise, são os que mais facilmente se associam ao material particulado [67].

Estudos sobre a distribuição de alguns metais em material particulado em suspensão, em águas de rios, indicam que metais como Cd, Zn, Cu, Cr, Pb, Fe, Ni e Mn tendem a se concentrar mais fortemente no material particulado que na fração dissolvida [29,61,66]. Esta partição é um fator regulador do transporte destas

substâncias, uma vez que a fase sólida é condicionada pela sedimentação que a remove da coluna d'água, estando assim mais propensa a afetar habitats bênticos, enquanto as fases dissolvidas na coluna d'água estão mais relacionadas com os processos físico-químicos que ocorrem nesse compartimento [41].

A hidrodinâmica é a principal força motriz no transporte de matérias químicas (poluentes, nutrientes, etc), biológicas (fitoplâncton, zooplâncton, etc) e geológicas (sedimentos) nos rios [47]. O MPS (Material Particulado Sólido) em corpos hídricos naturais é constituído por uma grande variedade de compostos, incluindo colóides inorgânicos, como argila e outros silicatos, óxidos e hidróxidos de metais hidratados, de característica orgânica coloidal, além de células vivas (algas e bactérias) (7). Esses compostos interagem, na superfície, partículas suspensas com uma grande variedade de poluentes presentes na coluna d'água, e essa interação pode ocorrer por vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, sorção por troca iônica, co-precipitação e precipitação, como óxido ou hidróxidos simples com a superfície sólida [47].

O processo de adsorção nas partículas em suspensão ocorre entre os grupos funcionais hidroxilas, expostos na superfície de minerais, tais como: óxido e hidróxido de ferro, manganês, alumínio hidratado, assim como argila e minerais silicatados [62]. No entanto, considerando a possibilidade de que os óxidos hidroxilados podem se comportar como ácido ou base diante das variações do pH do sistema aquático, pode-se admitir que os metais presentes na coluna d'água podem interagir na superfície destes por complexação ou quelação [36].

Vários fatores podem influenciar a sorção de metais na superfície do material particulado inorgânico, dentre os quais: cristalinidade, pH do sistema aquático, força iônica, raio iônico, valência, número dos sítios de adsorção, constante de dissociação dos adsorventes, presença de agentes complexantes e tamanho da partícula em suspensão [19].

De acordo com Tundisi et al. [68], organismos como fitoplânctons, algas e bactérias, também podem interagir com espécies metálicas na fração particulada, por meio de absorção, do metal ou ainda, pela formação de complexo com grupos funcionais presentes nas superfícies protéicas celulares.

1.7.2. Partição de metais potencialmente tóxicos (MPT) em sedimentos

Baird [34] define os sedimentos como camadas de partículas minerais e orgânicas, com frequências finamente granuladas, que se encontram em contato com a parte inferior dos corpos d'água natural, como lagos, rios e oceanos. Em sistemas aquáticos naturais, na constituição dos sedimentos predominam detritos orgânicos de origem animal e vegetal, colóides, células vivas (bactéria e algas) e sólidos inorgânicos, tais como: óxidos e hidróxidos de metais e carbonatos [69,70].

Os sedimentos, geralmente, são formados por fases sólidas de elementos majoritários: metais (p. ex., Fe, Mn, Al, Ca) e não metais (C, S, P); metais em níveis menores ou traços (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, etc) e precipitados como fases sólidas, e podem ser encontrados em altas concentrações, devido a processos diagenéticos ou por contaminação, uma vez que possuem tendência a co-precipitar e adsorver-se no material particulado que sofre sedimentação [15,66,71]. Estas fases sólidas podem incluir: argilas, silicatos, material orgânico, hidróxido e óxidos metálicos, dentre eles, FeOOH, MnO₂, Al₂O₃, carbonatos, sulfetos, fosfatos e uma população de micro-organismos [19].

Atualmente, já se reconhece que o transporte de metais na fase particulada é indissociável do transporte de sedimentos coesivos, devido à grande afinidade das espécies metálicas pelas fases sólidas [71]. Do ponto de vista de contaminação, os sedimentos coesivos são aqueles que apresentam maior potencial de troca de íons metálicos com a coluna d'água, pois adsorvidos aos sedimentos, esses metais passam a ser transportados pelos próprios sedimentos, sendo o seu destino controlado pela dinâmica do corpo hídrico [65].

Nesse sentido, as concentrações de metais nos sedimentos podem variar de acordo com o tamanho e natureza das partículas, a área da superfície, a carga iônica da superfície, a presença de matéria orgânica e a razão de sedimentação das partículas suspensas [47,66].

O processo de transporte e as mudanças físico-químicas ambientais no sistema aquático determinam o comportamento dos metais nos sedimentos. Sob esta condição é possível dividir o sistema sedimento-água em três camadas distintas como observado na figura 6 uma camada óxica, próxima à superfície; outra próxima à interface sedimentos-água, denominada anóxica, e uma intermediária, a camada de transição [72]. Próxima à interface água/sedimentos pode ocorrer uma camada

anóxica de diminuição O_2 , em que a reação de redução e dissolução de óxidos metálicos (Fe^{3+} e Mn^{4+}) dos sedimentos pode liberar metais catiônicos (p.ex., Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) ou aniônions (p.ex., ASO_3^{3-}), que se encontram adsorvidos neles [73].

A região da interface sedimentos/água caracteriza-se pela difusão e transporte de soluto, devido à turbulência do movimento do fluxo de água. Para a carga de fundo, a transferência por meio da interface sedimentos/água corresponde a uma transição com taxa de penetração relativamente rápida, para uma taxa de sedimentos lenta [72]. Com a dissolução de compostos com os íons metálicos (Fe^{2+} e Mn^{2+}) e sua liberação para a coluna d'água, os mesmos podem ficar expostos à camada óxica próxima à superfície e, com a presença de O_2 , acontece oxidação e precipitação, formando, novamente, óxidos de Fe^{3+} e Mn^{4+} . Estes podem adsorver em sua superfície metais dissolvidos e, eventualmente, são capazes de sedimentar-se no fundo do corpo hídrico, estando sujeitos a novo ciclo de redução e dissolução [19].

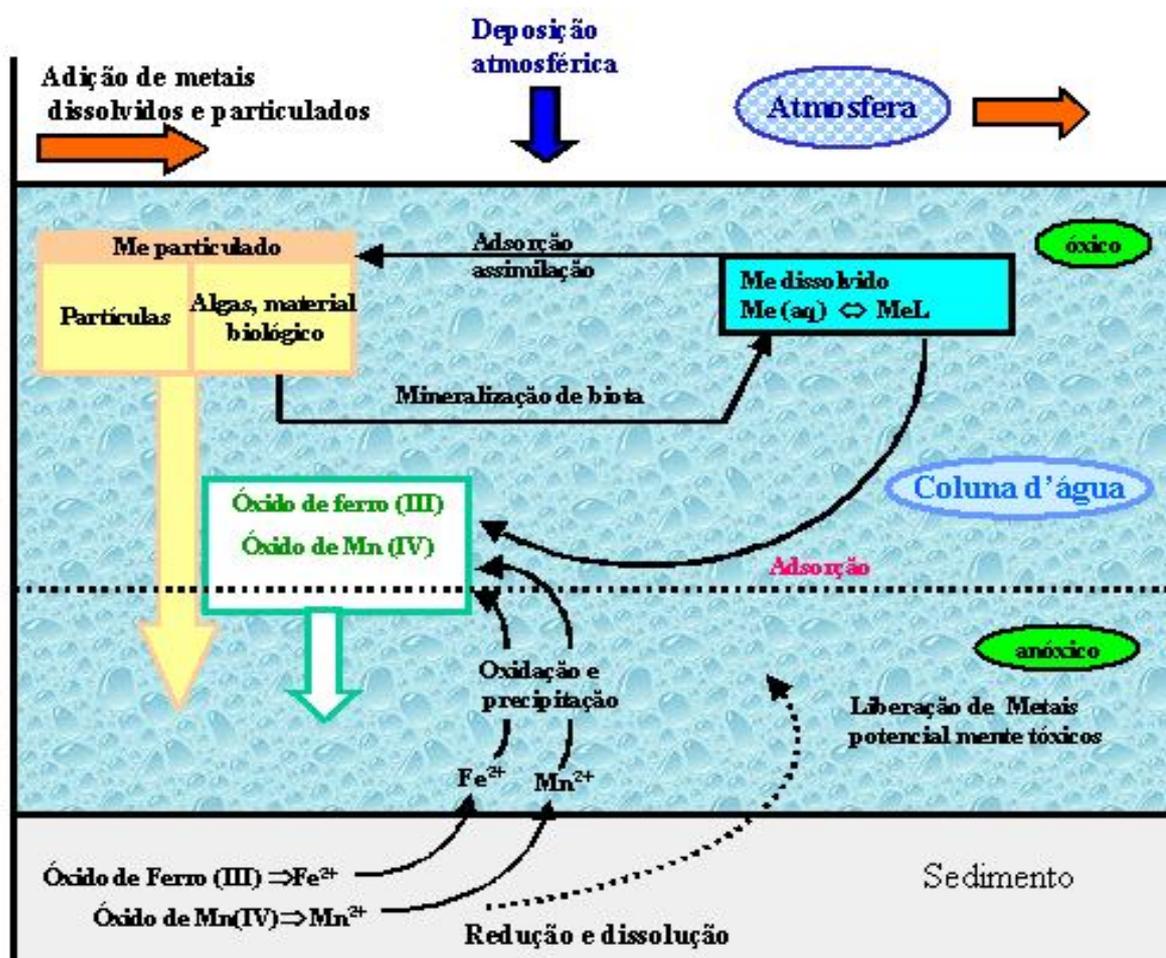


Figura 6. Representação esquemática de interações e transporte para metais em sistemas aquáticos. Fonte: Sturmm e Morgan [72].

As formas como os metais estão presentes nos sedimentos, dependendo das condições do meio (oxidado ou reduzido), podem apresentar-se disponíveis ou não [6]. Assim, os sedimentos representam importantes compartimentos avaliativos da contaminação dos ecossistemas aquáticos, não só pela sua geoacumulação e acumulação biológica de espécies metálicas, mas notadamente por sua ciclagem biogeoquímica e seu comportamento na cadeia alimentar [62].

1.8. Objetivos

1.8.1 Geral

Avaliar a concentração de metais potencialmente tóxicos no córrego Piquiá, município de Açailândia – MA, em função do lançamento de rejeitos líquidos das indústrias siderúrgicas.

1.8.2 Específicos

- Determinar a concentração de metais potencialmente tóxicos na água e no sedimento do córrego nas proximidades das siderúrgicas utilizando espectrofotometria de absorção atômica.
- Avaliar a concentração média dos metais cromo, cobre, chumbo e ferro no córrego Piquiá, proveniente do lançamento de efluentes de indústrias siderúrgicas.
- Obter informações para subsidiar as diretrizes necessárias para a gestão ambiental da bacia.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

O trabalho foi conduzido na bacia hidrográfica do Córrego Piquiá, que abrange os municípios de Açailândia, São Francisco do Brejão, Imperatriz e São Luiz (Figura 7), cujo divisor de águas localiza-se entre as latitudes $04^{\circ}50'56,44''$ e $05^{\circ}21'25,44''$ Sul e as longitudes $47^{\circ}09'25,81''$ e $47^{\circ}29'32,67''$ Oeste.

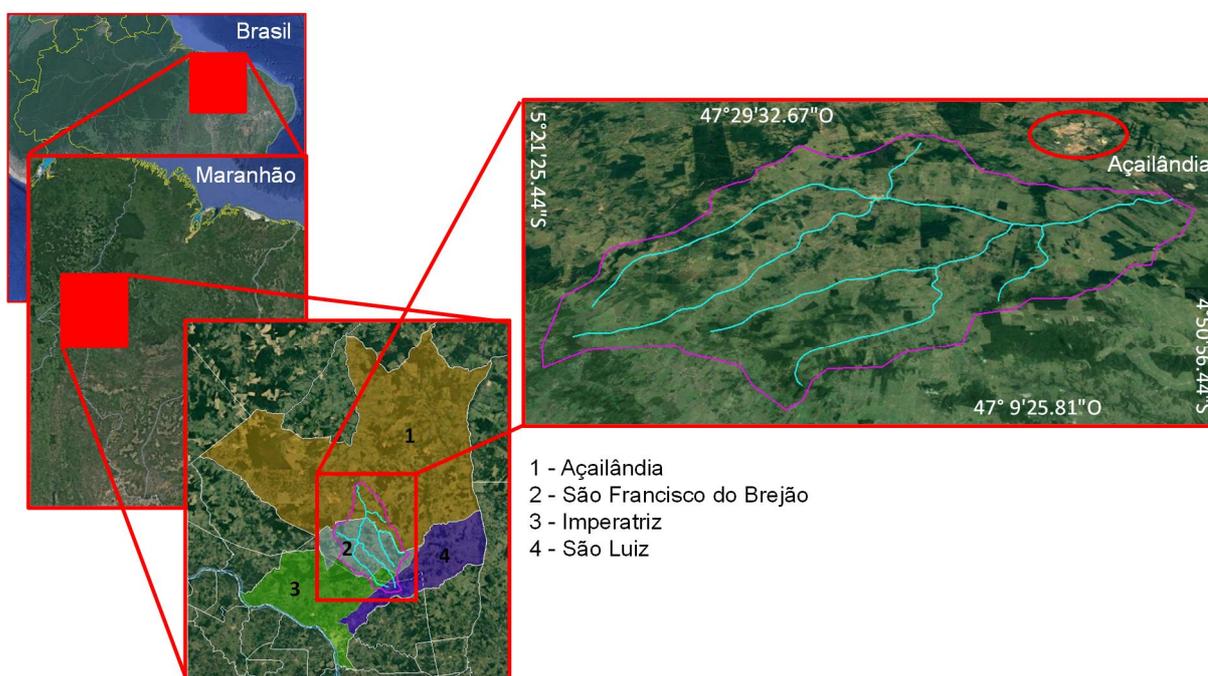


Figura 7. Detalhe da localização da bacia hidrográfica do Piquiá, no Maranhão.

A bacia hidrográfica do córrego Piquiá possui área total de 90.566 ha (905,66 km²) o leito principal com comprimento de 57,271 km (Figura 8).

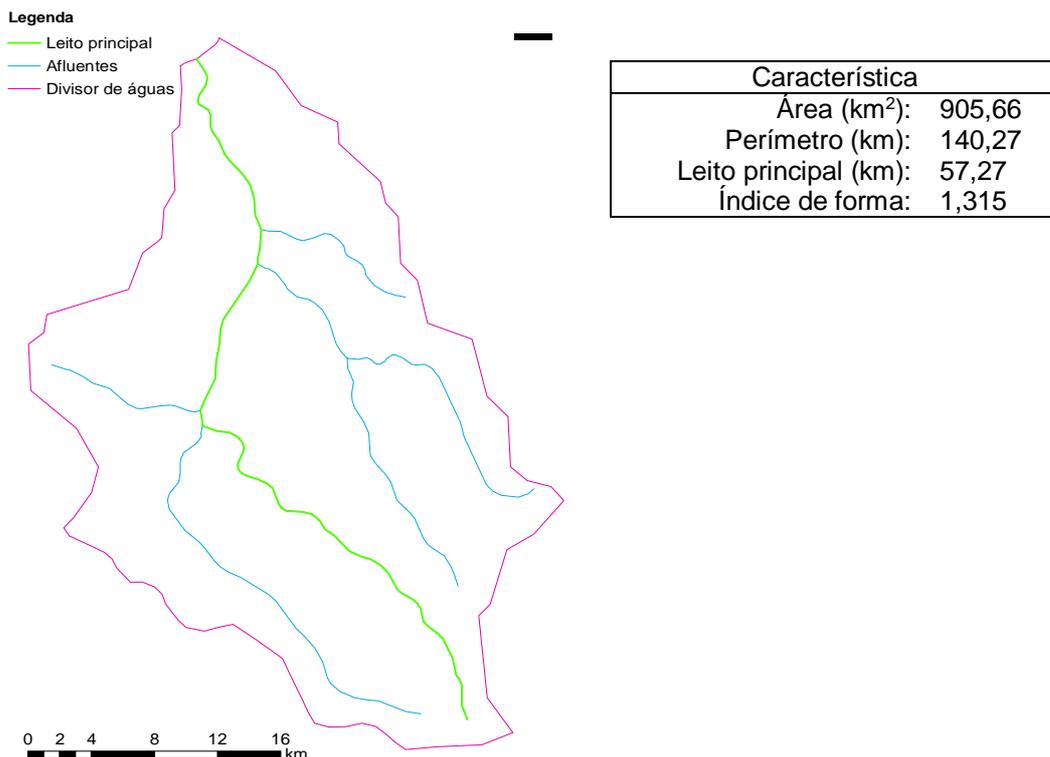


Figura 8. Detalhe da bacia hidrográfica do Córrego Piquiá e algumas de suas características principais.

Para avaliar a concentração dos metais lançado pelo efluente siderúrgico sobre a qualidade de água na bacia, foram comparadas variáveis de qualidade de água e dos sedimentos em amostras coletadas em pontos a montante (ponto p1) a 550m da canaleta de lançamento do efluente e a jusante do lançamento (pontos p2, p3 e p4). O ponto p2 distantes 20m da canaleta, o ponto p3 a 33m, e o p4 a 65m distante da canaleta (Figura 9).

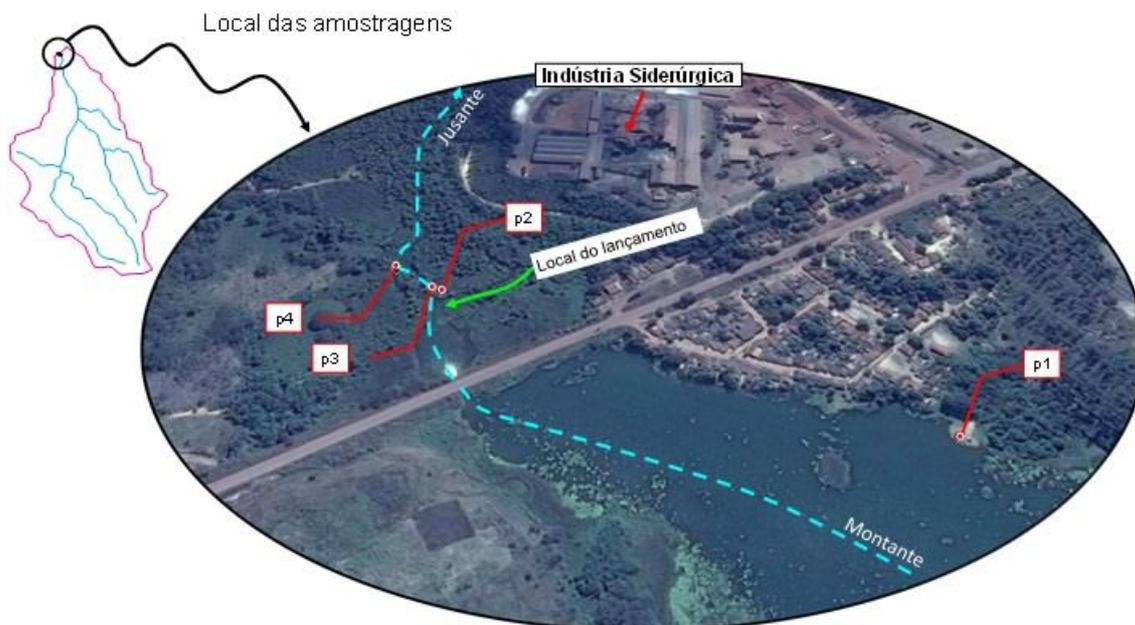


Figura 9. Detalhe da localização dos pontos de amostragem.

As amostras foram coletadas em três períodos: julho, agosto e novembro (Tabela 1). Todas as amostras foram determinadas em triplicata, ou seja, em três amostras diferentes para o mesmo local.

Tabela 6. Precipitação acumulada de 24 horas (P_{24h}), de 15 dias (P_{15d}) e de 30 dias (P_{30d}) antes da coleta das amostras.

Data	P_{24h} (mm)	P_{15d} (mm)	P_{30d} (mm)
18/07/2016	0	20	74
22/08/2016	0	4	19
21/11/2016	18	38	40

OBS: Precipitação acumulada obtida da média dos valores observados em São Luís e Imperatriz, MS (8)

As variáveis de qualidade de água comparadas entre os pontos foram: cobre, cromo, chumbo e ferro. Nos sedimentos, as variáveis avaliadas foram a presença de metais potencialmente biodisponíveis e metais pseudo-totais. Os metais potencialmente tóxicos foram determinados no laboratório da Universidade Estadual do Maranhão no Campus de Imperatriz Maranhão.

2.2 Preparo das amostras

Toda a água utilizada para lavar as vidrarias e como solvente no estudo foi previamente destilada e purificada em sistema desionizador de água até alta pureza (resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). A limpeza de toda a vidraria e do material de coleta foi feita com detergente, lavada com água de torneira, e cinco vezes com água destilada, sendo posteriormente submersa em solução de ácido nítrico a 10 % (v/v) e mantida por 24 horas nessas condições. Após retirado do banho, o material foi lavado com água destilada e enxaguado com água deionizada [75,73].

As amostragens de água foram realizadas a montante e jusante do lançamento de efluentes de uma siderúrgica, conforme já mencionado anteriormente, e aproximadamente três centímetros da superfície da lâmina d'água. Os amostradores foram previamente lavados no laboratório e no próprio local de amostragem (três vezes), segundo as normas da CETESB [9]. Todas as amostras foram acondicionadas em caixa de isopor sob resfriamento. No laboratório, as amostras foram imediatamente filtradas em $0,45 \mu\text{m}$ e o filtrado foi armazenado sob refrigeração a 4°C até a ocasião da determinação da concentração das espécies metálicas [75].

2.3 Determinação dos metais em água

A preparação das amostras para as determinações de metais biodisponíveis e totais foi realizada de acordo com fluxograma da Figura 10. Uma alíquota de 1000 mL foi dividida em duas porções 500 mL, sendo uma porção filtrada à vácuo, utilizando-se membranas de acetato de celulose com porosidade $0,45 \mu\text{m}$ para a separação da fração dissolvida do material particulado [77]. Os primeiros 100 mL foram descartados para tirar possíveis contaminantes presentes no funil de placa de vidro sinterizado, sendo que o filtrado (fração dissolvida) foi armazenado sob refrigeração até a ocasião das análises. Uma alíquota de 500 mL foi pré-concentrada por aquecimento à uma temperatura de $105 \pm 1^\circ \text{C}$, em chapa aquecedora e digerida com uma mistura de 3:1 de HNO_3 concentrado e H_2O_2 . Após a digestão, a amostra foi transferida para balão volumétrico de 25 mL (metais totais) e armazenada sob refrigeração até a ocasião das análises [77—79].

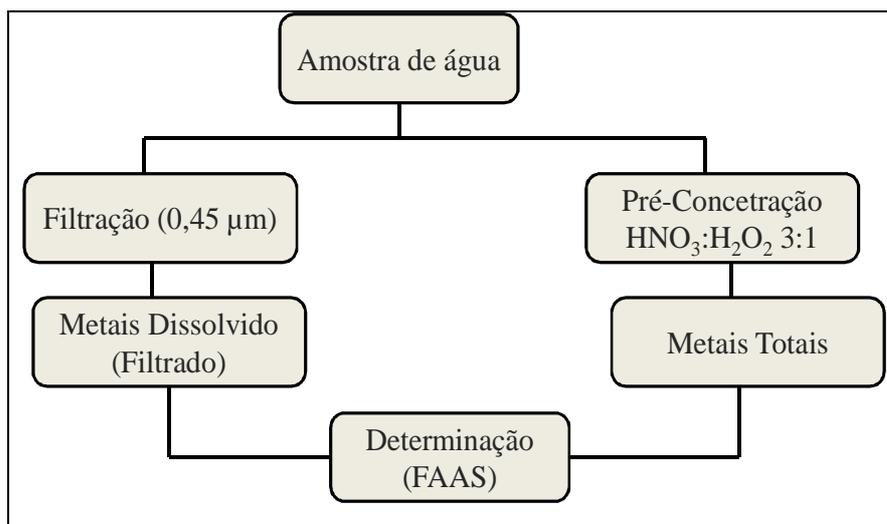


Figura 10. Fluxograma das etapas do fracionamento de metais na água.

2.4 Determinação dos metais em sedimento

Para determinar os metais totais no sedimento procedeu a abertura da amostra de acordo o método adaptado descrito por (9). Pesou-se cerca de 0,5 g dos sedimentos seco a 60° C para um balão de Kjeldhal e sob aquecimento em bloco digestor, adicionou-se ácido nítrico e perclórico numa proporção 3:1(v/v). Deixou-se em repouso durante a noite e decorrido esse tempo, procedeu-se a mineralização da mistura (160° C). Após um breve resfriamento foram adicionados 2 mL de H₂O₂. A digestão foi feita até que o conteúdo do balão adquirisse uma tonalidade clara. Feita a digestão, os extratos ácidos foram esfriados à temperatura ambiente. Em seguida foram filtrados em papel de filtro quantitativo e transferidos para balões volumétricos de 25 mL e o volume completado com água deionizada.

A determinação de metais potencialmente tóxicos na fração biodisponível dos sedimentos seguiu os procedimentos propostos por COSTA (10). Foi transferido aproximadamente 1 g dos sedimentos secos para um erlenmeyer, foram adicionados 25 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e submetida a mistura à agitação em mesa agitadora orbital a 200 RPM por 2 horas. Completado o tempo de extração, a suspensão foi deixada em repouso por um período necessário para decantação do material sólido, sendo, em seguida, filtrada em papel de filtro quantitativo WHATMAM ASHLESS. O filtrado foi recolhido em frasco de polietileno e mantido sob refrigeração até a determinação dos metais.

As determinações de Cu, Pb, Fe Cd e Cr nas amostras foram realizadas por espectrometria de absorção atômica nas condições de operação descritas na Tabela

2. Soluções padrão foram utilizadas para a calibração do instrumento, sendo preparadas com base em alíquotas de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹, a concentrações específicas para cada metal.

Tabela 7. Condições de operações do FAAS na determinação de Cu, Pb, Fe e Cr.

Condições	Cu	Pb	Fe	Cr
Comprimento de onda (nm)	324,8	283,3	248,3	357,9
Fenda (nm)	0,5	1,0	0,2	0,5
Lâmpada (mA)*	10	10	12	10
Correto de Background (D ₂)	Sim	Sim	Sim	Sim

*Lâmpada de cato oco (HCL) da Shimaduz

Para verificar se houve impacto do lançamento de rejeitos sobre a qualidade de água do córrego, inicialmente realizou-se uma análise de variância ao nível de 5% de probabilidade para os fatores “localização do ponto” e “datas de coleta”. Para as variáveis em que foi obtida significância estatística, a comparação entre as médias prosseguiu seguindo o critério de Gravetter & Wallnau [82], onde a diferença estatística entre as médias é obtida quando não há sobreposição dos limites superior e inferior dos erros padrão na comparação das médias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Concentração de metais na água

Para todas as concentrações de metais totais na água foram observadas significâncias estatísticas ($p < 0,01$) para os fatores pontos de coleta, datas de coleta e para a interação entre os fatores (Tabela 9).

Tabela 8. Resultado da análise de variância para a concentração dos metais totais na água.

Variável	Fonte de Variação	F	P
Cr	P	13,888	< 0,01
	D	110,116	< 0,01
	PxD	9,502	< 0,01
Cu	P	136,994	< 0,01
	D	476,609	< 0,01
	PxD	70,038	< 0,01
Pb	P	55,441	< 0,01
	D	282,677	< 0,01
	PxD	41,662	< 0,01
Fe	P	82,735	< 0,01
	D	746,848	< 0,01
	PxD	42,644	< 0,01

OBS: Cr (Cromo); Cu (Cobre); Pb (Chumbo); Fe (Ferro); P (pontos de coleta); D (datas de coleta); F (F calculado); p (nível de significância estatística).

Pelos resultados da concentração de cromo total na água (Figura 11a), observou-se que a maior média foi encontrada no ponto p2 e na data de 21/11/2016 $1,6703 \pm 0,2542 \text{ mg L}^{-1}$, sendo este valor superior aos encontrados nos demais pontos. Nessa mesma data foram encontradas as médias $1,0153 \pm 0,1387 \text{ mg L}^{-1}$, $0,6913 \pm 0,1469 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,3557 \pm 0,0986 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, para os pontos p3, p4 e p1. Comportamento similar foi observado para as demais datas de análise.

Da mesma forma, as maiores médias das concentrações de cobre total, chumbo total e ferro total, também foram obtidos no ponto p2 para 21/11/2016 (Figura 11b, 11c e 11d), sendo superiores aos demais pontos e datas de coleta. Neste período, as concentrações observadas foram de $0,5000 \pm 0,0291 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre, $4,9177 \pm 0,4008 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo e $95,49 \pm 4,28 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro.

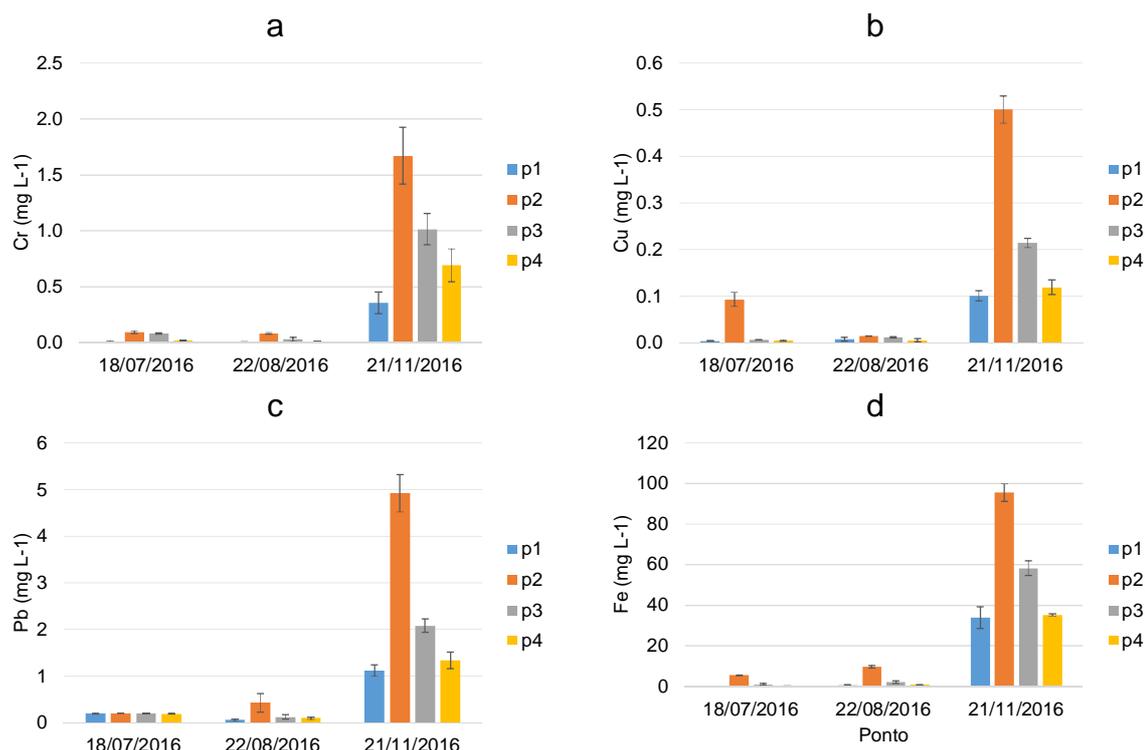


Figura 11. Comparação entre as médias de concentração de cromo total (a), cobre total (b), chumbo total (c) e ferro total (d) na água do córrego Piquiá nos pontos, em cada data de coleta.

Os valores encontrados para metais totais na água em todos os pontos de coletas, na data do dia 21/11/2016 (início do período chuvoso), incluindo os pontos a montante e a jusante, estão classificados como classe IV, onde o contato primário não é aconselhado, uso restrito para navegação e paisagismo (11). Os valores médios observados (Figura 11) de cromo, cobre, chumbo e ferro são superiores aos máximos recomendados para atividades de contato direto, de $0,013 \text{ mg L}^{-1}$ para cromo, $0,050 \text{ mg L}^{-1}$ para cobre, $0,033 \text{ mg L}^{-1}$ para chumbo e $5,000 \text{ mg L}^{-1}$, para ferro.

Como pode ser observado na Figura 11, as variações médias mais significativas na concentração dos metais analisados do ponto p1 para p2, foram para a para a concentração total na água, sendo de mais de 800% para o cromo, mais de 900% para o cobre, mais de 300% para o chumbo e mais de 2000% para o ferro.

Outro comportamento importante a ser destacado é o aumento da concentração de metais da água no período chuvoso, que pode estar relacionado a uma significativa contribuição da poluição difusa, com o carreamento dos metais do solo para o leito do manancial. Para o ferro total na água, por exemplo, em uma distância de 50 metros entre o ponto p1 e p2, verificou-se um aumento de quase 5 vezes na concentração desse metal, evidenciando o lançamento de metais originados dos rejeitos industriais dessa atividade.

Este fato é corroborado pelo aumento da concentração de metais no ponto p1 (que está à montante do lançamento) no período chuvoso. Os metais presentes no solo podem ter origem no setor de lavagem de minério proveniente das empresas mineradoras que atuaram durante muitos anos na região [83], e estão situadas na margem do córrego, cerca de 200 m à montante do ponto p1. Aliado a este fato, está a significativa quantidade de material particulado e fuligem liberada pelos fornos siderúrgicos [84]. Após a precipitação estes sedimentos são facilmente transportados no escoamento superficial durante o período chuvoso, o que pode explicar as altas concentrações obtidas na água do manancial mesmo à montante do lançamento.

Os impactos de atividades antrópicas sobre ecossistema aquático podem ser avaliados por intermédio de diagnóstico de qualidade das águas superficiais. Logo, para garantir ampla proteção ambiental é necessário manter, no mínimo os parâmetros de qualidade da água dentro dos limites preestabelecidos. De acordo com o CONAMA [45], a água integra as preocupações do desenvolvimento sustentável, baseados nos princípios da função ecológica, da propriedade de prevenção e da preocupação, bem como no reconhecimento de valores intrínsecos à natureza, e necessário a adoção de padrões de descarte de efluentes em águas superficiais.

Com relação ao cromo biodisponível na água (Figura 12a), a maior concentração média foi encontrada no ponto p2 $0,4202 \pm 0,0181 \text{ mg L}^{-1}$ e p3 $0,3223 \pm 0,0579 \text{ mg L}^{-1}$, sendo superior aos demais pontos p1 $0,257 \pm 0,0272 \text{ mg L}^{-1}$, e p4 $0,05 \pm 0,0006 \text{ mg L}^{-1}$, evidenciando a contribuição do lançamento do metal pela canaleta de rejeito da indústria de gusa.

Assim como o cromo biodisponível, os demais metais biodisponíveis apresentaram o mesmo comportamento, com maior concentração média no ponto p2 para 21/11/2016 (Figura 12b, 12c e 12d), sendo superiores aos demais pontos e datas de coleta. Neste período, as concentrações no ponto p2 observadas foram de $0,0033 \pm 0,0009 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre, $0,3007 \pm 0,0058 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo e $2,5007 \pm 0,3371 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro.

Para os metais biodisponíveis, a diferença pode ser observada utilizando o ferro como referência no p1 na data da coleta do dia 21/11/2016 (início do período chuvoso). A concentração média de Ferro biodisponível apresentou valor de $0,986 \pm 0,0577 \text{ mg L}^{-1}$ na água e de $875,9 \pm 20,6001 \text{ mg kg}^{-1}$ no sedimento, em comparação com o ponto p2 ($2,5007 \pm 0,3371 \text{ mg L}^{-1}$ na água e de $2273,8667 \pm 80,0006 \text{ mg kg}^{-1}$ no sedimento), ou seja, um aumento médio de 2,5 vezes tanto para água

quanto para o sedimento. Estes resultados demonstram os impactos que os rejeitos industriais de siderurgia, sem o devido tratamento, podem ocasionar na concentração de metais na água do córrego.

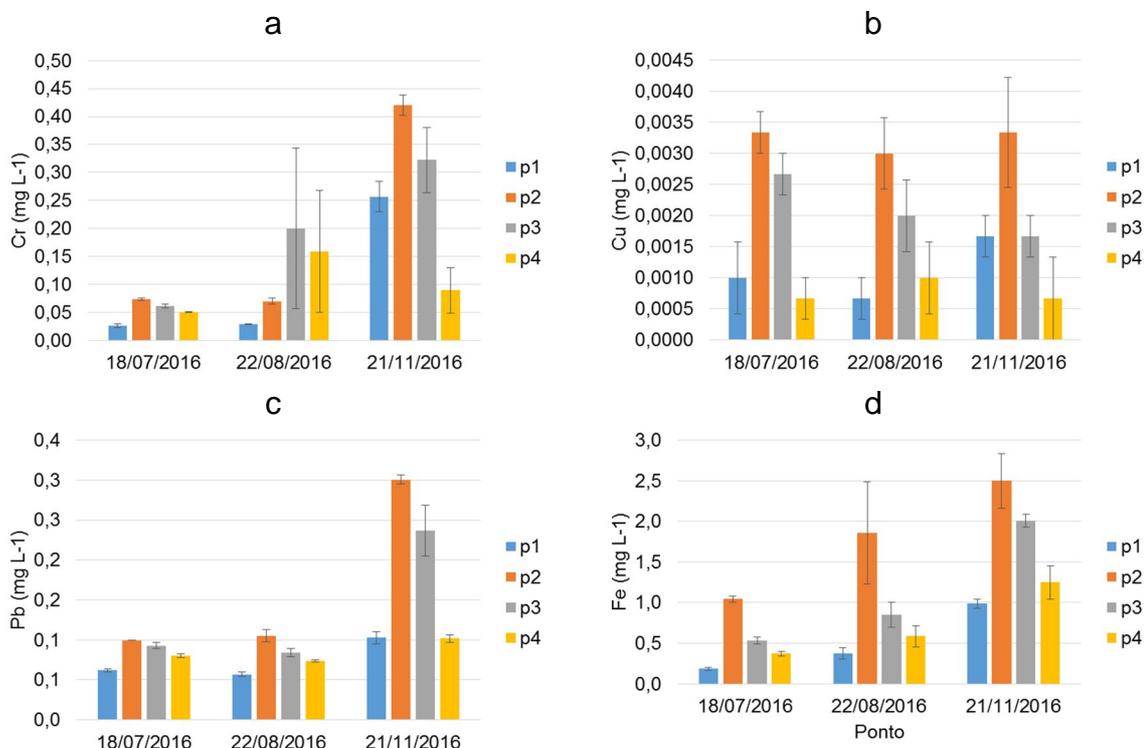


Figura 12. Comparação entre as médias de concentração de cromo biodisponível (a), cobre biodisponível (b), chumbo biodisponível (c) e ferro biodisponível (d) na água do córrego Piquiá nos pontos, em cada data de coleta.

Uma análise comparativa dos resultados obtidos com outros estudos desenvolvidos no Brasil encontra-se na Tabela 9. Observa-se que o cobre no período analisado está abaixo, tanto para metais dissolvidos quanto para metais totais, quando relacionado aos demais trabalhos.

Para o chumbo os valores encontrados estão abaixo dos limites para o rio Negro no Amazonas, Córrego Ressaca em Minas Gerais e Ribeirão Lavapés em São Paulo. O ferro segue o mesmo comportamento, estando abaixo dos valores relacionados.

Tabela 9. Média da concentração dos metais em águas superficiais, em coletâneas de vários trabalhos para comparação com os resultados obtidos neste trabalho para os pontos P2 do período chuvoso e a média do período não chuvoso. (D- metais dissolvidos; T-metals totais).

Elementos	Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	Local	Referência
Cobre	8 – 11 ^T	rio Tietê/SP	Rodgher et al. (2005) [85]
	< 2 – 20 ^T	Bacia do rio Pardo/SP	Lemes (2001) [86]
	0,1 – 15 ^D	Ribeirão Lavapés/SP	Oliveira (2006) [87]
	1 – 139 ^T	Ribeirão Lavapés/SP	Oliveira (2006) [87]
	0,001 – 0,003 ^D	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. não- chuvoso)
	0,007 – 0,014 ^T	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. não- chuvoso)
	0,001 – 0,003 ^D	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. chuvoso)
	0,1 – 0,5 ^T	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. chuvoso)
Chumbo	70 – 650 ^T	Rio Negro/AM	Küchler et al. (2000) [88]
	1 – 5 ^T	Rio Jacaré-Guaçu/SP	Paláez-Rodriguez (2000) [89]
	50 – 820 ^T	Córrego Ressaca/MG	Rietzler et al. (2001) [91]
	0,1 – 15 ^D	Ribeirão Lavapés/SP	Oliveira (2006) [87]
	1,3 – 160 ^T	Ribeirão Lavapés/SP	Oliveira (2006) [87]
	0,057 – 0,105 ^D	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. não- chuvoso)
	0,05 – 0,429 ^T	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. não- chuvoso)
	0,16 – 0,3 ^D	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. chuvoso)
1,11 – 4,98 ^T	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (P. chuvoso)	
Ferro	42,0 – 3396 ^T	Bacia do rio Pardo/SP	Lemes (2001) [86]
	0,2 – 1570 ^D	Ribeirão Lavapés/SP	Oliveira (2006) [87]
	23,5 – 19495 ^T	Ribeirão Lavapés/SP	Oliveira (2006) [87]
	0,374 – 1,859 ^D	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. não- chuvoso)
	0,699 – 9,73 ^T	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. não- chuvoso)
	0,966 – 2,50 ^D	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. chuvoso)
	34,0 – 95,48 ^T	Córrego Piquiá/Ma	Deste estudo (Per. chuvoso)

3.2 Concentração de metais no sedimento

Nos resultados do sedimento (Figura 13), observa-se que a concentração de Cromo total apresentou comportamento similar ao encontrado na água, onde a maior concentração média foi observada no ponto p2 para a data de coleta do dia 21/11/2016 (concentração de $26,97 \pm 0,7432$ mg de Cr kg⁻¹), sendo superior aos encontrados nos demais pontos.

Os demais metais avaliados no sedimento apresentaram comportamento análogo ao cromo total, entretanto com uma maior diferença para o ferro, onde a elevação de sua concentração média no período do início das chuvas foi mais significativa em relação as demais datas. A concentração de Cobre total no ponto p2 ($19,6867 \pm 0,4742$ mg kg⁻¹) para a data de coleta do dia 21/11/2016, também foi superior as observadas nas demais datas de coleta. As concentrações médias de chumbo e o ferro total também foram superiores no período chuvoso ($67,7067 \pm 1,7840$

mg de Pb kg⁻¹ e 4719,3333±214,0188 mg de Fe kg⁻¹, respectivamente), sendo superiores aos valores observados nos demais períodos de coleta.

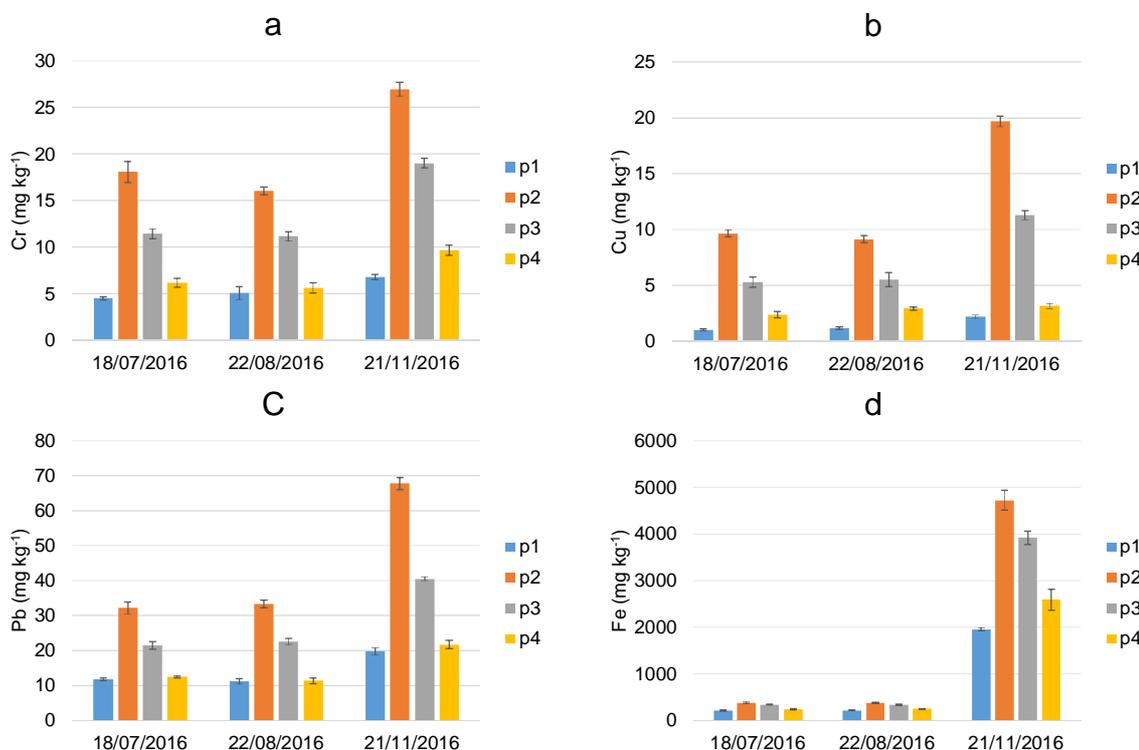


Figura 13. Comparação entre as médias de concentração de cromo total (a), cobre total (b), chumbo total (c) e ferro total (d) no sedimento do córrego Piquiá nos pontos, em cada data de coleta.

No sedimento, os metais podem entrar na cadeia biológica e provocar danos ao meio ambiente, induzidos pela sua toxicidade [71]. Pela figura 14a, observa-se que a concentração média de Cromo biodisponível apresenta menor variação nos pontos coletados quando comparado ao comportamento dos metais na água, e o ponto p2 a jusante do lançamento, a média ($3,9753 \pm 0,1957$ mg de Cr kg⁻¹) foi superior em relação aos demais pontos coletados. Também, a concentração média de cobre (figura 14b) foi superior no p2 ($4,0453 \pm 0,0441$ mg kg⁻¹) em relação aos demais pontos. O mesmo comportamento foi observado para o chumbo.

Já para a concentração média de ferro (Figura 14d), observou-se maior diferença em todos os pontos no período chuvoso quando comparado aos demais períodos. Mas o p2 (concentração média de $2273,8667 \pm 80,0006$ mg de Fe kg⁻¹) para a data de coleta do dia 21/11/2016) ainda foi a de maior valor em comparação aos demais pontos e períodos de coleta.

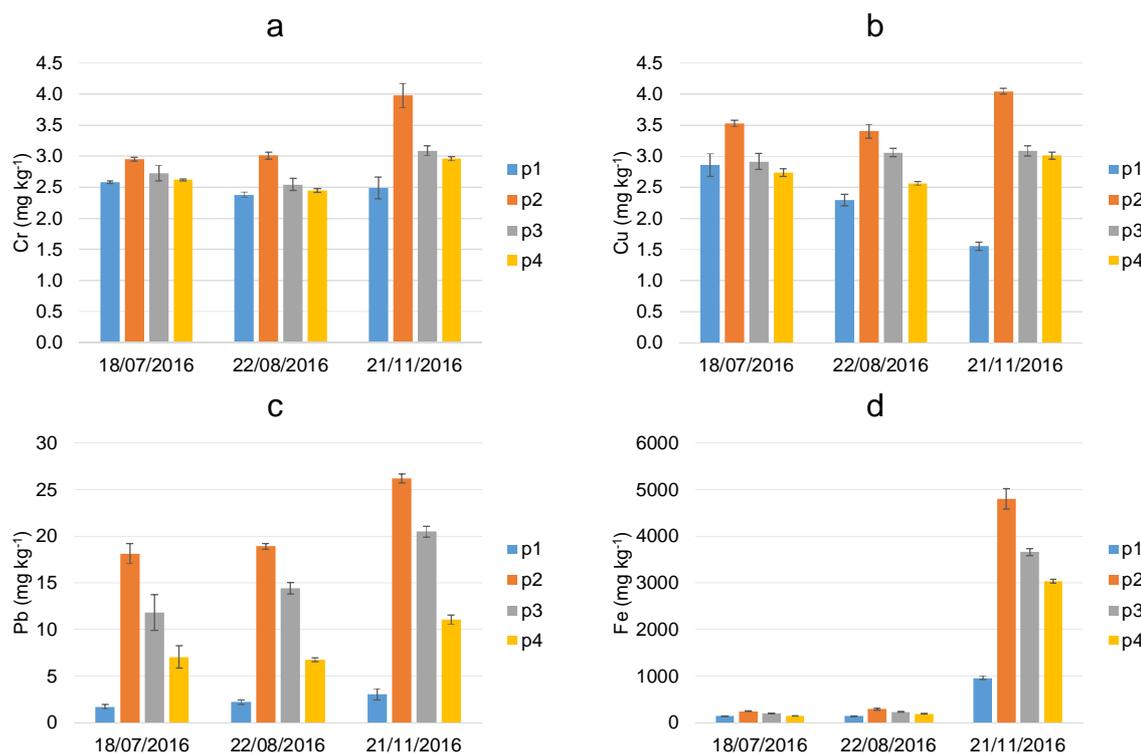


Figura 14. Comparação entre as médias de concentração de cromo biodisponível (a), cobre biodisponível (b), chumbo biodisponível (c) e ferro biodisponível (d) no sedimento do córrego Piquiá nos pontos, em cada data de coleta.

Os resultados indicam que o solo e material particulado depositado no período seco é transportado para o córrego no escoamento superficial proporcionado pelas chuvas e precipita para o sedimento, aumentando a fração biodisponível do metal.

No ponto p1, a montante do lançamento da siderúrgica, as concentrações médias observadas em todas as avaliações foram inferiores as do p2 (a jusante do lançamento). Estes resultados indicam que o lançamento do rejeito industrial está influenciando a concentração dos metais, tanto na forma total quanto na forma biodisponível, na água e no sedimento. A indústria que produz ferro gusa, utilizando minério de ferro oriundo da Serra dos Carajás, pode explicar a presença significativa de metais na água do rejeito. A alta concentração de metais nos efluentes líquidos ocorre devido ao resfriamento e lavagem do gás de alto-forno e pela granulação da escória. Estes processos resultam em líquido de cor amoniacal, com presença de amônia, cianeto, fenóis, óleos e graxas, metais (principalmente ferro e chumbo, além de vestígios de arsênio, cádmio, cobre, cromo e selênio), e de altas temperaturas (na faixa de 55°C), o que diminui a concentração dos gases dissolvidos [90].

Com base nas concentrações apresentadas na Figura 12, onde apresenta os valores para metais dissolvidos, observa-se que os metais determinados tendem a

encontrar-se mais fortemente ligados a material particulado, do que na fase dissolvida. De acordo Oliveira [87], a porcentagem de metal adsorvido no material particulado foi calculada pela equação 01.

$$\%Mad = \left(\frac{Mt - Md}{Mt} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 01}$$

, em que:

$\%Mad$ - porcentagem de metal adsorvido;

Mt - concentração do metal total;

Md - concentração do metal dissolvido.

Os percentuais calculados para os metais Cu, Pb, Fe, e Cr no período chuvoso (21/11/2016) foram de 99,30, 93,95, 97,80 e 88,40%, respectivamente. Esta tendência pode ser atribuída aos valores do pH da água, favorecendo a adsorção, coprecipitação e complexação dos metais potencialmente tóxicos na superfície de sólidos suspensos calculados para o ponto p2 no período chuvoso.

Embora em menor magnitude, os mesmos comportamentos foram observados para os elementos biodisponíveis na água. Já o maior incremento percentual observado na concentração total nos sedimentos do ponto p1 para o p2, foi para o cobre (mais de 700% de incremento), enquanto para a concentração dos metais biodisponíveis nos sedimentos, os maiores incrementos foram obtidos para o ferro (mais de 1000%) e para o chumbo (quase 800%) como pode ser verificado na Figura 15.

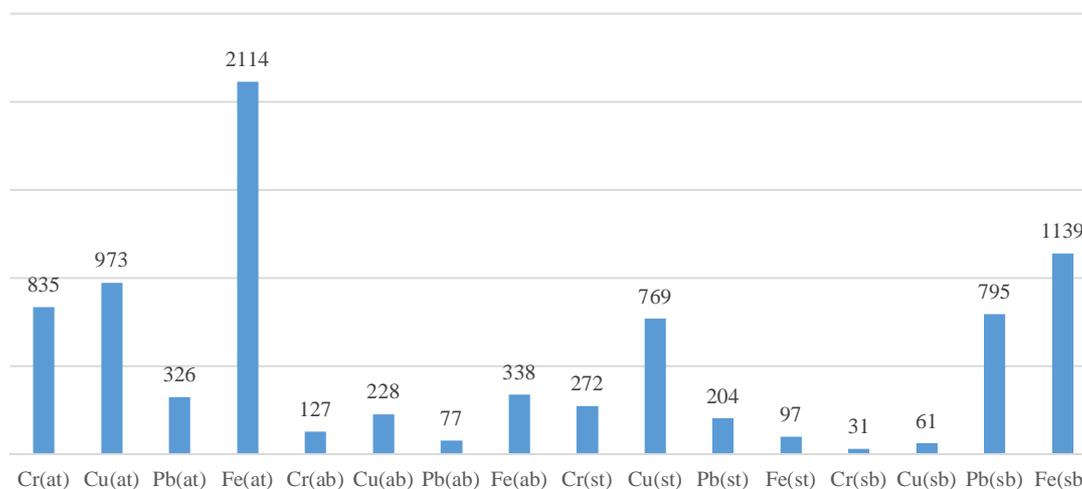


Figura 15. Variação percentual média na concentração de cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e ferro (Fe) do ponto p1 para p2, sendo o total na água (at), biodisponível na água (ab), total no sedimento (st) e biodisponível no sedimento (sb).

Outro fator a se destacar foi a capacidade de autodepuração observada no córrego. A medida em que se distancia do ponto de lançamento, a concentração dos metais foi diminuindo, possivelmente em função da adsorção e precipitação para o sedimento (Figura 16).

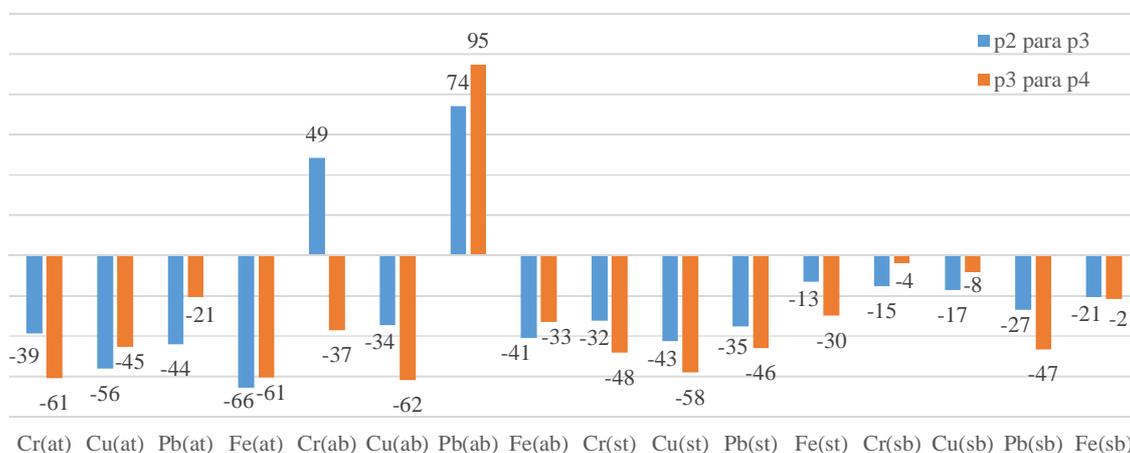


Figura 16. Variação percentual média na concentração de cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e ferro (Fe) do ponto p2 para p3 e de p3 para p4, sendo o total na água (at), biodisponível na água (ab), total no sedimento (st) e biodisponível no sedimento (sb).

Pode-se observar (Figura 16) que para a maioria das variáveis analisadas houve decréscimo na concentração de metais dos pontos p2 para p3 e de p3 para p4. Somente para as variáveis cromo biodisponível na água, do ponto p2 para p3, e para o chumbo biodisponível, do ponto p2 para p3 e de p3 para p4, houveram acréscimos na concentração média.

O papel significativo que os sedimentos desempenham nos ecossistemas aquáticos é bem conhecido. Além de fornecerem habitat para muitos organismos aquáticos, também atuam como fonte e depósito de materiais orgânicos e inorgânicos. De acordo com o tempo de residência na água do córrego, pode ocorrer maior ou menor sedimentação dos materiais orgânicos e inorgânicos trazidos via entradas pontuais ou difusas. Uma vez sedimentados, esses metais podem ser novamente disponibilizados para a coluna d'água, graças as reações de oxi-redução ou a processos de re-suspensão de origem física (correnteza), biológica (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) e humana (dragagem e navegação) [54].

Deve-se, também, salientar a possibilidade de remoção e suspensão dos materiais orgânicos e inorgânicos nos sedimentos, devido ao aumento do fluxo de água ocasionado pelas chuvas [91], situação está, observada na época das amostragens.

A legislação ambiental brasileira ainda não dispõe de critérios de qualidade para sedimento e também não existem dados de Nível de Base Natural (NBN ou background) para as variáveis determinadas nos sedimentos das regiões em estudo.

Sendo assim, para efeito de comparação e para uma aproximação sobre as consequências dos teores de metais nos sedimentos, pode-se comparar com os critérios estabelecidos pelo NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (2008) apud [92]. Que apresenta três níveis de classificação: TEL (Threshold Effect Level) ou nível 1 – Concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos e PEL (Probable Effect Level) ou nível 2 – Concentração que há probabilidade de ocorrências de efeitos adversos sobre organismos aquáticos, e SEL (Several Effect Level, no português, Efeito de Grau Severo) nível 3, onde os efeitos adversos sobre organismos aquáticos ocorrem com grau severo.

Para o metal cobre, os pontos apresentaram concentrações inferiores ao TEL (Threshold Effects Levels), de $35,7 \text{ mg kg}^{-1}$, mesmo para o período chuvoso. Observou-se que o valor de cromo também está abaixo do TEL de $37,3 \text{ mg kg}^{-1}$ nos pontos estudados, mesmo para o período do início das chuvas à jusante do lançamento p2.

Para o chumbo foi encontrado em valores superiores ao TEL de $35,0 \text{ mg kg}^{-1}$ apenas para o ponto p2 ($67,7067 \pm 1,784 \text{ mg kg}^{-1}$) e p3 ($40,5167 \pm 0,530 \text{ mg kg}^{-1}$) na data da coleta do dia 21/11/2016. Entretanto, ainda ficaram abaixo do PEL de $91,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Com estes resultados, embora observou-se incremento significativo do

lançamento de efluentes da indústria siderúrgica na água do córrego, somente o chumbo total na água no ponto p2 durante a coleta no período chuvoso, apresentou concentração acima dos padrões recomendados pelo NOAA [92].

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- A concentração média de cromo, cobre, chumbo e ferro na água e nos sedimentos do córrego Piquiá foram impactados pelo lançamento de efluentes de indústria siderúrgica;
- Com base em três avaliações realizadas em épocas diferentes do ano, observou-se incrementos médios na concentração variando de 325 a mais de 2114% nos metais totais na água e de 77 a 338% nos metais biodisponíveis na água. Também incrementou de 97 a 769% na concentração média de metais totais nos sedimentos e de 31 a 1139% nos metais biodisponíveis nos sedimentos.
- Para o cobre, as concentrações foram inferiores ao TEL (Threshold Effects Levels), de $35,7 \text{ mg kg}^{-1}$, mesmo para o período chuvoso. O cromo também está abaixo do TEL de $37,3 \text{ mg kg}^{-1}$ nos pontos estudados.
- Para o chumbo foi encontrado em valores superiores ao TEL de $35,0 \text{ mg kg}^{-1}$ apenas para o ponto p2 ($67,7067 \pm 1,784 \text{ mg kg}^{-1}$) e p3 ($40,5167 \pm 0,530 \text{ mg kg}^{-1}$) para o período chuvoso. Entretanto, ainda ficaram abaixo do PEL de $91,3 \text{ mg kg}^{-1}$.
- Com estes resultados, embora observou-se incremento significativo do lançamento de efluentes da indústria siderúrgica na água do córrego, somente o chumbo total na água no ponto p2 durante a coleta no período chuvoso, apresentou concentração acima dos padrões recomendados pelo NOAA.
- A poluição difusa devido ao carreamento de metais pelo escoamento superficial no período chuvoso também contribuiu significativamente com o aumento da concentração média dos metais avaliados, em relação ao período mais seco do ano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LERIPIO A. Gerenciamento de resíduos, 2004. 2012.
2. Sánchez LE. Avaliação de impacto ambiental [Internet]. 2º edição. Oficina de Textos; 2015 [citado 19 de setembro de 2016]. Disponível em: https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=nsN6BwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT12&ots=g0rNXDBDpF&sig=gTrn_Y1U06VYoc3NXbjCoiaEc3Q
3. Milanez B, Porto MF de S. Gestão Ambiental e Siderurgia: limites e desafios no contexto da globalização. *Rev Gest Soc E Ambient*. 2009;3(1):4–21.
4. Carapeto C. Poluição das águas [Internet]. Vol. 01. Lisboa Portugal; 1999 [citado 19 de setembro de 2016]. 233 p. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Cristina_Carapeto/publication/259998197_Poluio_das_guas_causas_e_efeitos/links/0a85e52efa6cc6eb71000000.pdf
5. Santos WA dos, others. OCUPAÇÃO E DINÂMICA SOCIOAMBIENTAL DA SUB-BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO COTINGUIBA/SE. 2012 [citado 19 de setembro de 2016]; Disponível em: <https://btd.ufs.br/handle/tede/1331>
6. Rocha JC, Rosa AH, Cardoso AA. Introdução à química ambiental [Internet]. Artmed Editora; 2009 [citado 18 de setembro de 2016]. 256 p. Disponível em: https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=2kD9QBk16q4C&oi=fnd&pg=PA8&ots=pLi0gWbFBe&sig=pKjY-0NBOzG3txOSu5tTZO4Q_rc
7. Moriarty F. *Ecotoxicology*. *Hum Exp Toxicol*. 1988;7(5):437–441.
8. ZAGATTO PA. *Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações*. Semin Sobre Ecotoxicologia Aquática. 2015;
9. Salgado PE de T. Toxicologia dos metais. In: *Fundamentos de toxicologia* [Internet]. Atheneu; 1996 [citado 19 de setembro de 2016]. p. 153–72. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IscScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=Ink&exprSearch=182898&indexSearch=ID>
10. Costa CR, Olivi P, Botta CM, Espindola EL, others. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quím Nova*. 2008;31(7):1820–1830.
11. Förstner U, Wittmann GT. *Metal pollution in the aquatic environment* [Internet]. Springer Science & Business Media; 2012 [citado 19 de setembro de 2016]. Disponível em: https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=9PLuCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&ots=4QXd0Kh-5N&sig=pcf3Jehtir7_bpuJVWNMD30vi0E
12. do Carmo CA, de Souza Abessa DM, Neto JGM. Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. [citado 18 de setembro de 2016]; Disponível em:

- http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/artigos/metais_aguas_sedimentos_peixes_estuario_sao_vicente%20.pdf
13. Marengoni NG, Wild MB, Junior ACG, Vivian MMPS, de Moura MC. Bioacumulação de metais pesados em tilápia do nilo e retenção no solo e sedimento dos viveiros com adição de probióticos na dieta= ioaccumulation of heavy metals in nile tilapia and concentrations in soil and sediment of the ponds with addition... Biosci J [Internet]. 2014 [citado 18 de setembro de 2016];30(4). Disponível em:
<http://www.seer.ufu.br/index.php/biosciencejournal/article/view/22022>
 14. Tavares JM, Barbosa JSF, Dominguez JML, Lima CM. Metais nos sedimentos superficiais da plataforma continental entre Itacaré e Olivença, Sul da Bahia, Brasil. *Minist Educ Inst Fed Educ Ciênc E Tecnol Bahia*. 2009;56.
 15. Bryan GW, Langston WJ. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ Pollut*. 1992;76(2):89–131.
 16. Curci OH. Toxicología [Internet]. López; 1993 [citado 19 de setembro de 2016]. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IscScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=Ink&exprSearch=64270&indexSearch=ID>
 17. Bondy SC, Prasad KN. Metal neurotoxicity [Internet]. CRC; 1988 [citado 19 de setembro de 2016]. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IscScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=Ink&exprSearch=105746&indexSearch=ID>
 18. Terra Filho M, Kitamura S. Câncer pleuropulmonar ocupacional. 2006 [citado 19 de setembro de 2016]; Disponível em:
<http://www.scielo.br/pdf/%0D/jbpneu/v32s2/a10v32s2.pdf>
 19. QUINÁGLIA GA. Caracterização dos Níveis de Basais de Concentração de Metais. 1º ed. Vol. 1. São Paulo SP: biblioteca24horas; 2012. 262 p.
 20. Sánchez LE. Avaliação de impacto ambiental: conceitos e métodos. In: *Avaliação de impacto ambiental: conceitos e métodos* [Internet]. Oficina de Textos; 2006 [citado 19 de setembro de 2016]. Disponível em:
<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IscScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=Ink&exprSearch=455177&indexSearch=ID>
 21. de Souza JR, de Moraes MEB, Sonoda SL, Santos HCRG. A importância da qualidade da água e os seus múltiplos usos: caso Rio Almada, sul da Bahia, Brasil. *REDE-Rev Eletrônica Prodema* [Internet]. 2014 [citado 18 de setembro de 2016];8(01). Disponível em:
<http://periodicos.ufc.br/index.php/rede/article/view/1115>
 22. Milanez B, PORTO MFS. A ferro e fogo: impactos da siderurgia para o ambiente e a sociedade após a reestruturação dos anos 1990. *IV Encontro Nac Anppas Junho De* [Internet]. 2008 [citado 19 de setembro de 2016]; Disponível

- em: <http://www.anppas.org.br/encontro4/cd/ARQUIVOS/GT6-61-8-20080509163054.pdf>
23. Rocha MLCF da. Indicadores ecológicos e biomarcadores de contaminação ambiental na ictiofauna da baía de Santos e do canal de Bertioga, São Paulo, Brasil [Internet]. Universidade de São Paulo; 2009 [citado 19 de setembro de 2016]. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21131/tde-20012010-142416/en.php>
 24. AZEVEDO FAD, ALICE A. DA MATTA CHASIN. gerenciamento da toxicidade/. 01 ed. Vol. 01. São Paulo: Ateneu; 2003. 554 p.
 25. Grassi MT, de Campos MS. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Quim Nova*. 2012;35(1):22–29.
 26. SCHIFER TDS, JUNIOR SB, MONTANO MAE. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DO CHUMBO. [citado 19 de setembro de 2016]; Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Stanislau_Bogusz_Junior/publication/266371414_ASPECTOS_TOXICOLGICOS_DO_CHUMBO/links/543c39430cf20af5cfbf222.pdf
 27. SCHIFER T dos S, JUNIOR SB, MONTANO MAE. Aspectos toxicológicos do chumbo. [citado 19 de setembro de 2016]; Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Stanislau_Bogusz_Junior/publication/266371414_ASPECTOS_TOXICOLOGICOS_DO_CHUMBO/links/543c39430cf20af5cfbf2222.pdf
 28. Denkhaus E, Salnikow K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Crit Rev Oncol Hematol*. 2002;42(1):35–56.
 29. Lima MC, Giacomelli MBO, Roberge FD, Barrera PB. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. *Quím Nova*. 2001;24(6):734–742.
 30. Organization WH, others. Guidelines for drinking-water quality. *Health Criteria Support Inf*. 1996;2:940–949.
 31. Fukushima AR, de Azevedo FA. História da Toxicologia. Parte I–breve panorama brasileiro André Rinaldi Fukushima, Fausto Antonio de Azevedo 2. [citado 8 de outubro de 2016]; Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Andre_Fukushima/publication/242706001_Historia_da_Toxicologia_Parte_I_-_breve_panorama_brasileiro/links/0a85e533972c8ed271000000.pdf
 32. Tundisi JG, Tundisi TM. Limnologia [Internet]. Oficina de textos; 2016 [citado 30 de setembro de 2016]. Disponível em: https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=6LcWDAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT5&ots=8IN-p_NMh8&sig=Agd9rP9yR_7ePgHnfjOiuY2_wog
 33. Derisio JC. Introdução ao control de poluição ambiental. Oficina de Textos; 2016. 226 p.

34. Baird C. Metais pesados tóxicos. *Quím Ambient.* 2002;2:403–439.
35. Manahan SE. *Química Ambiental - 9ed.* Bookman Editora; 2016. 944 p.
36. Silva ACS. Quantificação de metais potencialmente tóxicos em mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução empregando amostragem direta de sólidos. 2016 [citado 18 de setembro de 2016]; Disponível em: <http://repositorio.unesp.br/handle/11449/138862>
37. BARTON J. 'Aço Verde': the Brazilian steel industry and environmental performance. (School of Development Studies).
38. Nº RC. 20, de 18 de junho de 1986. *Publ No DOU De.* 1986;30:07–86.
39. Safety NI for O, Studies HD of RD. *Work-related Lung Disease Surveillance Report, 1996.* US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health; 1996.
40. Sperling M von. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.* Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais; 1996. 248 p.
41. Piveli RP, Kato MT. Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. In: *Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos* [Internet]. ABES; 2006 [citado 24 de setembro de 2016]. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IscScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=Ink&exprSearch=444758&indexSearch=ID>
42. Atkins PW, Jones L. *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente* [Internet]. Bookman Editora; 2009 [citado 24 de setembro de 2016]. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=W5n9ywNweCoC&oi=fnd&pg=PR6&ots=GPI0EA4HXy&sig=ZIG6ZmYSB-ET6Qtq3ajUGvnS4jQ>
43. MEDEIROS GA de, ARCHANJO P, SIMIONATO R, REIS FAGV. Diagnóstico da qualidade da água na microbacia do Córrego Recanto, em Americana, no Estado de São Paulo. *Geociências São Paulo.* 2009;28(2):181–191.
44. RODRIGUES I, RODRIGUES T, ARAÚJO A. Diagnóstico dos impactos ambientais advindos de atividades antrópicas na margem do rio Sanhauá e Paraíba. [citado 24 de setembro de 2016]; Disponível em: <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2009B/diagnostico%20dos%20impactos%20amb.pdf>
45. CONAMA R. 357. *Brasília Minist Meio Ambiente.* 2005;
46. MACÊDO J de. *Águas & águas.* São Paulo Varela. 2001;505.
47. MACÊDO J. *Águas & Águas. atual e ver.* São Paulo Varela. 2004;

48. Leal F, Catarino R, Pimenta A, Souto R. Importância da especiação de metais na avaliação do seu impacto na saúde humana-desenvolvimento de metodologias voltamétricas com eléctrodos de filme de bismuto. 2009 [citado 25 de setembro de 2016]; Disponível em: <https://bdigital.ufp.pt/handle/10284/1257>
49. Margalef R, others. Limnology now: a paradigm of planetary problems [Internet]. 1994 [citado 19 de setembro de 2016]. Disponível em: <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=FCL.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=002294>
50. Dzombak DA, Morel FM. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide [Internet]. John Wiley & Sons; 1990 [citado 25 de setembro de 2016]. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=LGBtoHNUbWwC&oi=fnd&pg=PR17&ots=Ps1dd8eBGT&sig=owH8AKEddNtYnl7EKNnw1vYPWvo>
51. Braga RAP. Avaliação de impactos ambientais: uma abordagem sistêmica. Terra Livre [Internet]. 2015 [citado 18 de setembro de 2016];(3). Disponível em: <http://www.agb.org.br/publicacoes/index.php/terralivre/article/download/53/52>
52. Barreto NMB, Fernandes NL, Correa SM, Tavares TL, da Rocha GP, Teixeira JRF. Monitoramento de Metais Pesados no Rio Caçãõ–Bacia de Sepetiba. [citado 23 de setembro de 2016]; Disponível em: http://www.resag.org.br/congressoresag2015/anais/img/pdfs/ID_97.pdf
53. Antunes M, Dillon DB, Crespo JS, Giovanela M. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de sedimento de uma microbacia gaúcha. Geochim Bras. 2012;22(3):178–88.
54. Cotta JAO, Rezende MOO, Piovani MR. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio betari no parque estadual turístico do alto ribeira-petar, são paulo, Brasil. Quím Nova. 2006;29(1):40.
55. Andrade CLN. BIOGEOQUÍMICA DO AMBIENTE ESTUARINO DO RIO PASSA VACA EM ÁREA URBANA DE SALVADOR, BA. 2012 [citado 19 de setembro de 2016]; Disponível em: <https://www.repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/7179>
56. Caubet CG. A água, a lei, a política...: e o meio ambiente. Jurua Editora; 2005.
57. Setti AA, Lima J, Chaves A de M, Pereira I de C. Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos. 2001 [citado 27 de setembro de 2016]; Disponível em: <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=AGB.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=192966>
58. Saúde M da. Portaria MS nº 2914, de 12/12/2011.: Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União; 2011.

59. Carmo CA do, Abessa DM de S, Machado Neto JG. Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. *Mundo Saúde Impr.* 2011;35(1):64–70.
60. Cortecchi G. *Geologia e saúde.* 2009;01:30.
61. Borges AC, Dias JC, Machado W, Patchineelam SR, Sella SM. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). *Quím Nova.* 2007;30(1):66.
62. Mance G. Pollution threat of heavy metals in aquatic environments [Internet]. Springer Science & Business Media; 2012 [citado 19 de setembro de 2016]. Disponível em: https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=TPP9CAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR7&ots=m0IPuk5uCK&sig=fEZfNZu78s02D0N_MIS7rMDIFFI
63. Cunha DGF, Calijuri M do C. Comparação entre os teores de matéria orgânica e as concentrações de nutrientes e metais pesados no sedimento de dois sistemas lóticos do Vale do Ribeira de Iguape, SP. *Rev Eng Ambient.* 2008;5(2):24–40.
64. de Oliveira MR, Horn AH. COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NAS ÁGUAS DO RIO SÃO FRANCISCO EM TRÊS MARIAS, DESDE 1991 ATÉ HOJE, RELACIONANDO A ATUAÇÃO DA CMM-TRÊS MARIAS. *Rev Geonomos* [Internet]. 2013 [citado 19 de setembro de 2016];14(2). Disponível em: <http://general.igc.ufmg.br/portaldeperiodicos/index.php/geonomos/article/view/110>
65. Scheffer EW, Sodré FF, Grassi MT. Fatores que governam a especia o do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribui o de sulfetos solúveis. *Quím Nova.* 2007;30(2):332.
66. de Jesus HC, Mendonça ASF, Zandonade E. Distribui o de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Quím Nova.* 2004;27(3):378–386.
67. DE SOUZA ROC. Metais pesados no dia a dia: estudo da presença de metais pesados em materiais do cotidiano e sua exposi o   saúde humana.
68. Tundisi JG, Tundisi TM, José Galizia Tundisi TMT. *Limnologia* [Internet]. são Paulo: Oficina de Textos; 2008 [citado 30 de setembro de 2016] p. 631. Disponível em: <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=SUV.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=014403>
69. Scheffer EW, Sodré FF, Grassi MT. Fatores que governam a especia o do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribui o de sulfetos solúveis. *Quím Nova.* 2007;30(2):332.

70. Cotta JAO, Rezende MOO, Piovani MR. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio betari no parque estadual turístico do alto ribeira-petar, são paulo, Brasil. *Quím Nova*. 2006;29(1):40.
71. Pompêo M, Padial PR, Mariani CF, Cardoso-Silva S, Moschini-Carlos V, Silva DCVRD, et al. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga–São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? *Geochim Bras*. 2013;27(2):104–119.
72. Stumm W, Morgan JJ. Chemical equilibria and rates in natural waters. *Aquat Chem*. 1996;1022.
73. Förstner U, Salomons W. Trace metal analysis on polluted sediments: Part I: Assessment of sources and intensities. *Environ Technol*. 1980;1(11):494–505.
74. citação INMET, 2016 - Resultados da busca Baidu Yahoo Search [Internet]. [citado 22 de junho de 2017]. Disponível em: https://br.search.yahoo.com/yhs/search;_ylt=A0LEVrzp3UtZURMAkr0f7At.;_ylc=X1MDMjExNDcxMDU1OQRfcgMyBGZyA3locy1iYWlkdS1iYWlkdV9icgRncHJpZANRWi52eUtValRwdV8zYnUzSkVDQkhBBG5fcnNsdAMwBG5fc3VnZwMwBG9yaWdpbgNici5zZWFiY2gueWFob28uY29tBHBvcwMwBHBxc3RyAwRwcXN0cmwDBHFzdHJsAzM4BHF1ZXJ5A2NpdGEIQzMIQTclQzMIQTNvJTIwSU5NRVQIMkMI MjAyMDE2JTIwBHRfc3RtcAMxNDk4MTQ0MjUx?p=cita%C3%A7%C3%A3o+INMET%2C+2016+&fr2=sb-top-br.search&hspart=baidu&hsimp=yhs-baidu_br
75. CETESB. Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo; 1999.
76. Brandão CJ, BOTELHO M, SATO M, LAMPARELLI M. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo CETESB. 2011;
77. Parks JL, McNeill LS, Frey M, Eaton AD, Haghani A, Ramirez L, et al. Determination of Total Chromium in Environmental Water Samples. *Water Res*. 2004;38(12):2827–2838.
78. Parron LM, Pereira CM. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química da água. 2011 [citado 28 de setembro de 2016]; Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Daphne_Muniz/publication/280839473_Manual_de_procedimentos_de_amostragem_e_analise_fisico-quimica_de_agua/links/55c8d21408aebc967df9043f.pdf
79. SILVA FCDS. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes [Internet]. 2009 [citado 9 de outubro de 2016]. Disponível em: <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=AGB.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresson=mfn=247764>
80. dos Santos A. Distribuição de metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas-Américo Brasiliense-SP. 1999.

81. DePaula FC, Mozeto AA. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. *Appl Geochem*. 2001;16(9):1139–1151.
82. Gravetter FJ, Wallnau LB. Correlation and regression. *Stat Behav Sci*. 1995;4:499–545.
83. Análise dos Impactos de Emissões Atmosféricas Locais da Indústria Siderúrgica: Um Estudo de Caso no Rio de Janeiro. 2013 [citado 22 de junho de 2017]; Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/pppe/production/tesis/chauvet.pdf>
84. Articulação Internacional dos Atingidos pela Vale. Relatório de Insustentabilidade da Vale 2012 [Internet]. 2013. Disponível em: www.atingidospelavale.wordpress.com
85. Rodgher S, Espíndola ELG, Rocha O, Fracácio R, Pereira RHG, Rodrigues MHS. Limnological and ecotoxicological studies in the cascade of reservoirs in the Tietê river (São Paulo, Brazil). *Braz J Biol*. novembro de 2005;65(4):697–710.
86. Lemes MJ de L. Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo [Internet]. Universidade de São Paulo; [citado 12 de julho de 2017]. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Marcos%20Jose%20de%20Lima%20Lemes_M.pdf
87. Oliveira JD, Fava FH, Valente JPS, Florentino AO, Padilha PM. Estudo da biodisponibilidade de Pb, Cu, Cr, Zn, Mn e Ni em amostras de sedimentos do Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP. *SBQ Reunião Anu Soc Bras Quím*. 2006;29.
88. Küchler IL, Miekeley N, Forsberg BR. A Contribution to the Chemical Characterization of Rivers in the Rio Negro Basin, Brazil. *J Braz Chem Soc*. 2000;11(3):286–292.
89. Rodríguez MP. Avaliação da qualidade da água da bacia do Alto Jacaré-Guaçu/SP (Ribeirão do Feijão e Rio do Monjolinho) através de variáveis físicas, químicas e biológicas [Internet]. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo; 2001 [citado 12 de junho de 2017]. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18139/tde-16072005-165122/en.php>
90. Jacomino VMF. Controle ambiental das indústrias de produção de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal; projeto Minas Ambiente. Segrac; 2002.
91. Rebouças A da C, Braga BPF, Tundisi JG. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação [Internet]. Escrituras; 2002 [citado 23 de fevereiro de 2017]. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IscScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=10756&indexSearch=ID>
92. Belo A, Quináia SP, Pletsch AL. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. *Quím Nova*. 2010;33(3):613–617.