

ONOFRE BARROCA DE ALMEIDA NETO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, DETERMINAÇÃO DE METAIS,
E ESPECIAÇÃO DE CRÔMIO, FERRO, NITRITO E NITRATO PARA
AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE RIOS RECEPTORES DE
ESGOTOS DOMÉSTICOS E INDUSTRIAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2003

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

A447c
2003

Almeida Neto, Onofre Barroca, 1976-

Caracterização físico-química, determinação de metais e especiação de cromo, ferro, nitrito e nitrato para avaliação da contaminação de rios receptores de esgotos domésticos e industriais. – Viçosa : UFV, 2003.

120p. : il.

Orientador: Carlos Roberto Bellato

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de

Viçosa

1. Química ambiental. 2. Metais - Especiação. 3. Meio-ambiente - Contaminação. 3. Análise por injeção em fluxo (FIA). 4. Rios - Teor de metais. 5. Água - Propriedades físicas. 6. Água - Propriedades químicas. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 19.ed. 628.5

CDD 20.ed. 628.5

ONOFRE BARROCA DE ALMEIDA NETO

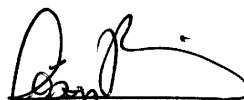
**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, DETERMINAÇÃO DE METAIS,
E ESPECIAÇÃO DE CRÔMIO, FERRO, NITRITO E NITRATO PARA
AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE RIOS RECEPTORES DE
ESGOTOS DOMÉSTICOS E INDUSTRIAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

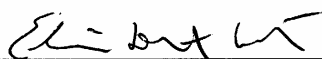
APROVADA: 31 de março de 2003.



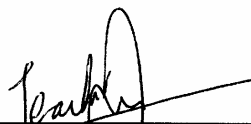
Prof. Benjamin Gonçalves Milagres
(Conselheiro)



Prof. César Reis
(Conselheiro)



Prof^a Elita Duarte Costa



Prof. José Carlos Gomes



Prof. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

A os meus pais, A Iósio e I maculada.

À minha esposa, Wanilza.

À s minhas filhas, Camile eCaroline.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade concedida.

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pela confiança, apoio, pela dedicação, pela orientação e pelo companheirismo.

Aos professores Benjamin Gonçalves Milagres e César Reis, pelo aconselhamento.

Aos alunos de iniciação científica, Rafael, Adriana e Cristiane, pelo apoio no desenvolvimento das pesquisas.

Aos funcionários do Departamento de Química, Marisa, Cida, Rubens e, especialmente, à Onezina, pela atenção e pelos serviços prestados.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da UFV, Célio e Paulo, pela atenção e pela ajuda concedida.

Aos funcionários do Departamento de Solos e Departamento de Tecnologia de Alimentos, pelos serviços e pela ajuda prestada.

Ao professor José Carlos Gomes do Departamento de Tecnologia em Alimentos e ao funcionário Piu, pela ajuda nas análises de absorção atômica.

À minha família, aos meus pais, Aloísio e Imaculada, às minhas irmãs, Flávia e Lívia, aos meus cunhados Éder e João, à minha esposa, Wanilza, e às minhas filhas, Camile e Caroline. A todos eles eu dedico mais esta vitória.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

A Deus, sempre presente em todos os momentos desta jornada.

A todos os meus, muito obrigado e desculpem-me pelas falhas.

BIOGRAFIA

ONOFRE BARROCA DE ALMEIDA NETO, filho de Aloísio Varela de Almeida e Imaculada Conceição Ferraz de Almeida, nasceu em 21 de agosto de 1976, em Guiricema-MG.

Em 1996, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, diplomando-se em 26 de fevereiro de 2000 como Bacharel em Química, e como Licenciado em Química em 27 de janeiro de 2001.

Em abril de 2001, iniciou o Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, pela Universidade Federal de Viçosa, na área de Química Analítica Ambiental.

Em 31 de março de 2003, submeteu-se à defesa de sua tese, tendo recebido o título de *Magister Scientiae* em setembro de 2003.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	6
2.1. Poluição das Águas.....	6
2.2. Classificação das Águas	7
2.3. Características das Águas Residuárias.....	8
2.4. Especiação em águas	8
2.5. Nitrogênio (Nitrito e Nitrato).....	13
2.5.1. Especiação de Nitrito e Nitrato	15
2.5.2. Efeitos à Saúde	18
2.6. Crômio.....	22
2.7. Especiação do Crômio	26
2.8. Ferro.....	28
2.9. Especiação de Ferro	30
2.10. Dureza da Água	31
2.11. Aspectos Toxicológicos de Outros Metais.....	32
2.11.1. Alumínio	33
2.11.2. Cádmio	35
2.11.3. Chumbo.....	36
2.11.4. Cobre.....	36
2.11.5. Níquel.....	37

	Página
2.11.6. Zinco.....	38
2.12. pH, Temperatura e Condutividade	38
2.13. Oxigênio Dissolvido	39
2.14. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	39
2.15. Análise por Injeção em Fluxo	40
2.16. Espectrofotometria de Absorção Atômica	43
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1. Coleta e Preservação das Amostras de Água.....	44
3.2. Tratamento Prévio das Amostras no Laboratório.....	48
3.3. Análise da Água	48
3.3.1. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido.....	48
3.3.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	49
3.3.3. Determinação da Concentração Total de Metais	50
3.3.4. Determinação da Concentração de Metais no Material Particulado em Suspensão	51
3.3.5. Configuração Empregada e Funcionamento do Sistema de Análise por Injeção em Fluxo para Determinação de Alumínio.....	51
3.3.6. Configuração Proposta e Funcionamento do Sistema de Análise por Injeção em Fluxo para Especificação de Nitrito e Nitrato	52
3.3.7. Configurações Propostas e Funcionamento dos sistemas de análise por Injeção em Fluxo para Especificação de Ferro e Crômio	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1. pH.....	58
4.2. Temperatura.....	59
4.3. Condutividade Elétrica.....	61
4.4. Oxigênio Dissolvido	63
4.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	65
4.6. Metais.....	67
4.7. Material particulado em suspensão.....	71
4.8. Coeficiente de Distribuição (Kd).....	74
4.9. Dureza.....	77
4.10. Determinação do Alumínio	78
4.11. Especificação em Águas Utilizando Sistemas FIA.....	81
4.11.1. Especificação de Nitrito e Nitrato	82
4.11.1.1. Otimização do Sistema FIA.....	82

	Página
4.11.1.2. Determinação de Nitrito e Nitrato	83
4.11.1.3. Nitrito	85
4.11.1.4. Nitrato	85
4.11.2. Especificação de Ferro	89
4.11.2.1. Otimização do Sistema FIA	89
4.11.2.2. Determinação de Ferro	90
4.11.3. Especificação de Crômio	94
4.11.3.1. Otimização do Sistema FIA	94
4.11.3.2. Determinação de Cr (III) e Cr (VI)	96
4.11.3.3. Especificação de Crômio em Ubá	98
4.11.3.4. Especificação de Crômio em Dores de Campos	100
5. RESUMO E CONCLUSÕES	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICES	114
APÊNDICE A – PREPARO DE SOLUÇÕES E REAGENTES	115
APÊNDICE B – EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS USADOS NO SISTEMA FIA	119
APÊNDICE C – EQUIPAMENTOS	120

RESUMO

ALMEIDA NETO, Onofre Barroca, M.S, Universidade Federal de Viçosa, março de 2003. **Caracterização físico-química, determinação de metais, e especiação de crômio, ferro, nitrito e nitrato para avaliação da contaminação de rios receptores de esgotos domésticos e industriais.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Conselheiros: Benjamin Gonçalves Milagres e César Reis.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a contaminação de rios por esgotos domésticos e industriais, através da determinação da concentração total dos metais (Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn), alumínio solúvel e pela especiação de nitrito e nitrato, Fe (II) e Fe (III) e de Cr (III) e Cr (VI). A determinação da concentração de metais totais foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, a concentração de alumínio solúvel e a especiação foram determinadas através de sistemas de análise por injeção em fluxo. Além disso, para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos com relação ao grau de contaminação dos rios estudados, foram determinados alguns parâmetros físico-químicos, como: pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e demanda química de oxigênio. A determinação do coeficiente de distribuição (K_d) foi realizada para dar subsídios com relação ao transporte e à partição do metal entre a água e os sólidos em suspensão. Os rios estudados foram o Ribeirão Ubá, na cidade de Ubá-MG e os Ribeirões Açude e Patusca, na cidade de Dores de Campos-MG. Diferentes trechos destes corpos d'água

foram avaliados para verificar se suas águas encontram-se de acordo com as condições estabelecidas pela legislação ambiental brasileira, para as águas da Classe 2. Pôde se constatar que em diversos trechos a qualidade dos cursos d'água analisados mostrou-se comprometida pelo lançamento de águas residuárias. Em pontos próximos aos despejos industriais foram encontrados valores de oxigênio dissolvido e demanda química de oxigênio acima do limites estabelecidos por lei. O mesmo aconteceu com alguns metais, como Al, Cr, Fe e Ni, em Dores de Campos, e Cu, Fe, Ni e Zn, em Ubá. Atenção deve ser dada às concentrações de Cr (VI) encontradas em Dores de Campos, através da análise de especiação, devido aos efeitos nocivos deste elemento. Esta contaminação foi atribuída aos despejos das indústrias de curtume da cidade. Assim, em alguns trechos os corpos d'água monitorados necessitam ser enquadrados nos padrões da lei brasileira. Os sistemas de análise por injeção em fluxo propostos e empregados na determinação e especiação dos elementos demonstraram ser eficientes, reprodutíveis e econômicos, podendo ser aplicados em análises de rotina e monitoramento das concentrações desses elementos em ecossistemas aquáticos.

ABSTRACT

ALMEIDA NETO, Onofre Barroca, M.S, Universidade Federal de Viçosa, March 2003. **Physical-chemical characterization, determination of metals and speciation of chromium, iron, nitrite and nitrate for the evaluation of the contamination of receptor rivers of domestic and industrial sewage.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Committee Members: Benjamin Gonçalves Milagres and César Reis.

This investigation had as purpose to evaluate the contamination of rivers by domestic and industrial waste, through the determination of the total concentrations of the metals Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb and Zn, soluble aluminum and by the speciation of nitrite and nitrate, Fe (II) and Fe (III) and of Cr (III) and Cr (VI). The determination of the concentrations of the metals was done by atomic absorption spectrometry, the concentration of soluble aluminum and the speciation was carried out through systems of analysis by flux injection. Besides this, to enhance the interpretation of the obtained results with respect to the degree of contamination of the investigated rivers, some physical chemical parameters, such as pH, temperature, electric conductivity, dissolved oxygen and chemical demand of oxygen was carried out. The determination of the distribution coefficient (K_d) was done to give subsidies with respect to transport and position of the metal between the water and solids in suspension. The rivers investigated was the Ubá Stream, in the city of Ubá, state of Minas Gerais, Brazil, and the Açude and Patusca streams, in the city of Dores de

Campos, state of Minas Gerais, Brazil. Different stretches of these bodies of water were evaluated to verify if its waters complies with the Brazilian Environmental Legislation (BRASIL, 1986), for class 2 waters. It can be seen that in several stretches the quality of the streams analyzed was shown to be compromised by discharge of residual waters. In points close to the industrial discharges values of dissolved oxygen and chemical demand of oxygen above the established legal limits was found. The same occurred with some metals, such as Al, Cr, Fe and Ni in Dores de Campos, and Cu, Fe, Ni and Zn in Ubá. Attention should be given to the concentrations of Cr (VI) found in Dores de Campos, by means of speciation analysis, due to the harmful effects of this specie. This contamination was attributed to the industrial discharges of the local tannery. Thus in some stretches, the monitored streams needs to be adjusted in order to comply with the standards of the Brazilian legislation. The system of analysis by flux injection proposed and carried out in the determination and speciation of the elements proved to be efficient, reproducible and economical, and can be applied in routine analysis and monitoring of the concentrations of these elements in aquatic ecosystems.

1. INTRODUÇÃO

O conceito de qualidade da água é muito mais amplo do que a simples caracterização da água pela fórmula molecular H_2O . Isto porque a água, devido às suas propriedades de solvente e à sua capacidade de transportar partículas, incorpora a si diversas impurezas, as quais definem a qualidade da água.

A qualidade da água é resultante de fenômenos naturais e da ação do homem.

A água é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva; no homem, mais de 60% do seu peso é constituído por água e, em certos animais aquáticos, esta porcentagem sobe para 98%. A água é fundamental para a manutenção da vida, razão pela qual é importante saber como ela se distribui no nosso planeta, e como ela circula de um meio para o outro.

Da água disponível em nosso Planeta, apenas 0,8% pode ser utilizada mais facilmente para abastecimento público. Desta pequena fração de 0,8%, apenas 3% apresentam-se na forma de água superficial, de extração mais fácil. Esses valores ressaltam a grande importância de se preservar os recursos hídricos na Terra, e de se evitar a contaminação da pequena fração mais facilmente disponível (VON SPERLING, 1996).

O desenvolvimento de municípios e indústrias sem um planejamento ambiental adequado provoca alterações bruscas na natureza. Estas alterações refletem-se em poluição e provoca a adaptação ou até mesmo a morte dos seres envolvidos e, em consequência, a qualidade de vida resultante é questionável.

O crescimento populacional, sem o respectivo desenvolvimento de infra-estrutura para abastecimento de água e tratamento de esgoto, compromete a saúde e o bem estar público. No Brasil, a maior parte do esgoto sanitário gerado é lançada sem tratamento nos corpos receptores como, rios, baías e lagos.

O grande desenvolvimento industrial tem sido, sem dúvida, um dos maiores responsáveis pelo comprometimento de nossas águas, seja pela negligência no tratamento de seus rejeitos antes de despejá-los nos rios, seja por acidentes e descuidos cada vez mais freqüentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes nos ambientes aquáticos. Assim, os recursos hídricos recebem vários tipos de despejos (MAGOSSO e BONACELLA, 1992).

O setor industrial constitui, atualmente, a principal e mais diversificada fonte de introdução de metais pesados no ambiente aquático, ocorrendo através da descarga de efluentes, não devidamente tratados, em rios e lagos. A contaminação aquática por esses poluentes é considerada uma das formas mais nocivas de poluição ambiental, uma vez que esses elementos não são degradáveis e tendem a acumular-se nos organismos vivos causando intoxicação e envenenamento de seres vivos e até mesmo a dizimação da biota (JARDIM, 1983).

Segundo GARCIA et al. (1990) e TAVARES e CARVALHO (1992), metal pesado não quer dizer necessariamente metal tóxico. Muito deles, como Fe, Mn, Cu, Mo e etc., são nutrientes indispensáveis às plantas e aos seres humanos, quando em baixas concentrações. Porém, os mesmos autores alertam que a maioria deles, inclusive os nutrientes, adquire propriedades tóxicas, quando em concentrações elevadas.

Especiação é a determinação das diferentes espécies físico-químicas formadas por um elemento. A especiação em amostras de águas é necessária para uma compreensão de sua toxicidade, biodisponibilidade, bioacumulação e transporte de um elemento em particular (FLORENCE, 1981).

Segundo FORSTNER e WITTMANN (1981), elementos que constituem os metais pesados, como Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, Tl, Ni e Hg, são empregados de maneira diversificada em várias indústrias, desde o refino do petróleo à produção de fertilizantes, apesar de existirem indústrias onde somente uma espécie de metal é significativamente envolvida, como exemplo o uso do cromo na indústria de curtimento de couros (curtumes).

Existem muitas referências sobre a nocividade do crômio aos seres vivos quando em grandes quantidades, principalmente no que tange a seus efeitos cancerígenos (SALA et al., 1995).

O excesso de ferro no organismo pode acarretar aumento da produção de radicais livres do oxigênio, responsáveis por doenças degenerativas e pelo processo de envelhecimento (SCHUARTSMAN, 1985).

Os despejos orgânicos biodegradáveis, provenientes de atividades humanas e industriais, são atualmente uma das principais causas da deterioração dos corpos d'água. O principal dano ecológico da introdução de matéria orgânica biodegradável, na água, é o consumo do oxigênio dissolvido na massa líquida (HARRISON, 1995).

A contaminação de cursos d'água por despejos orgânicos pode gerar, ainda, o fenômeno da eutrofização, que é causada pelo enriquecimento das águas de lagos e reservatórios com nutrientes, principalmente nitratos e fosfatos. Estes provocam o crescimento excessivo de algas, que, por sua vez, competem com outros organismos aquáticos pelo oxigênio dissolvido (HARRISON, 1995).

Associada aos poluentes orgânicos, a presença dos ânions nitrito e nitrato, quando em elevadas concentrações nas águas, pode causar nos organismos expostos, sérios distúrbios, como a doença conhecida como metahemoglobinemia. Esta enfermidade é mais comum em crianças e provoca, entre outros sintomas, uma coloração cianótica (azulada) da pele, em consequência de alterações sangüíneas (DACACH, 1979). Na verdade, é o ânion nitrito que provoca a metahemoglobinemia, mas o nitrato é também considerado causador da doença, em virtude da possibilidade deste ser reduzido a nitrito. O nitrito é também capaz de reagir, nos intestinos, com certas aminas aromáticas (presentes em alguns aditivos alimentares), formando compostos chamados nitrosaminas, que são cancerígenos das mucosas estomacais (KROSS et al., 1993).

Os lançamentos de efluentes líquidos em um curso d'água podem resultar em variações de suas características, como pH, temperatura, oxigênio dissolvido, composição e concentração de cada componente. Os seres que dependem direta ou indiretamente deste curso d'água sofrerão as consequências destas variações. Na maioria dos rios brasileiros de regiões

urbanas, principalmente do Sudeste e do Sul, a água encontra-se imprópria para o consumo humano (NASCIMENTO, 1996).

A água, nesse contexto urbano industrial de problemas não resolvidos e em níveis cada vez mais preocupantes, passa a ser o principal veículo transmissor de doenças. A estatística registra 30% dos óbitos de crianças até um ano de idade, por diarreia bacteriológica, que como se sabe é transmitida pela água; 80% das internações pediátricas são devidas a doenças de veiculação hídrica (RIBEIRO, 2001).

Em geral, quando se fala em contaminação, entende-se que é uma perturbação originada no meio ambiente pelas atividades do homem e diz-se que há contaminação quando as concentrações de algumas substâncias podem produzir alguns efeitos indesejáveis, como modificar qualitativa ou quantitativamente as estruturas das comunidades de organismos, alterar a qualidade dos alimentos, diminuir ou dificultar a utilização de áreas de recreação e, em casos mais graves, provocar a morte de aves, peixes ou mamíferos do meio hídrico ou por em perigo a saúde humana.

A escassez de água no planeta é um problema a ser enfrentado pela humanidade. Hoje está ficando cada vez mais difícil encontrar água de qualidade, tanto para uso doméstico, como para a irrigação. Isso porque os rios foram transformados em caudalosos depósitos de lixo e poluentes. A degradação provoca dois outros crimes ambientais: aniquila os peixes de água doce e compromete as águas que irão chegar aos oceanos, colocando em risco toda a vida marinha.

A análise de águas naturais exige o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis (e específicos, se possível), com níveis aceitáveis de precisão e exatidão. Sabe-se que a precisão e a exatidão de uma determinação podem ser afetadas por alguns fatores, como a amostragem, a preservação e, ou, a contaminação da amostra, a destruição da matéria orgânica da matriz etc., os quais estão associados ao próprio método analítico, mas, nem sempre levados a sério pelos pesquisadores, refletindo em resultados discordantes para uma mesma determinação.

Vários são os métodos e técnicas de análise disponíveis para um determinado elemento ou composto químico, mas a escolha de uma metodologia pode se tornar difícil, por causa da complexidade da matriz a ser

analisada. Muitas vezes a concentração previa do elemento ou composto e a utilização de uma técnica mais simples, é mais adequada do que o uso de aparelhos sofisticados.

Sob este aspecto, a técnica de Análise por Injeção em Fluxo (FIA), proposta por RUZICKA & HANSEN, em 1975, e, independentemente, por STEWART et al., em 1976, desenvolvida e disseminada no Brasil pelos pesquisadores da Sessão de Radioquímica e Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura CENA-ESALQ-USP - Piracicaba, mostrou-se rápida, reprodutível, versátil e de baixo custo operacional.

Mediante os problemas apresentados, é importante e necessário que se faça um estudo da contaminação e das alterações nas características dos ecossistemas aquáticos, a fim de eliminar ou minimizar tais problemas, melhorando a qualidade das águas naturais e, conseqüentemente, melhorando as condições de vida de nosso Planeta.

Este trabalho visa avaliar a concentração total dos metais, alumínio, cálcio, cádmio, cobre, crômio, ferro, magnésio, níquel, chumbo e zinco, e especiação de crômio (III) e crômio (VI), ferro (II) e ferro (III) nitrito e nitrato nas águas do Ribeirão Ubá, em Ubá-MG, e nos Ribeirões Açude e Patusca, em Dores de Campos-MG. A determinação da concentração de metais totais foi feita por espectroscopia de absorção atômica, e a especiação usando sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA). Além disso, para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos com relação ao grau de contaminação ou não dos rios estudados foram determinados os parâmetros físico-químicos: pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e demanda química de oxigênio. A determinação do coeficiente de distribuição (K_d) foi realizada para dar subsídios com relação ao transporte e à partição do metal entre a água e os sólidos em suspensão.

Os rios estudados recebem dejetos resultantes de atividades domésticas, comerciais e de indústrias, como a de beneficiamento de caulim, galvanoplastia, moveleira e de curtimento de couros, no Estado de Minas Gerais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Poluição das Águas

A poluição das águas é originada principalmente por quatro tipos de fontes:

- Poluição natural: trata-se de uma forma de poluição quase sempre não associada à atividade humana e causada principalmente por chuvas, erosão das margens dos rios, salinização, deposição de vegetais etc.

- Poluição agropastoril: é um tipo de poluição decorrente das atividades ligadas à agricultura e à pecuária, através do uso de pesticidas, fertilizantes e excrementos de animais.

- Poluição urbana: trata-se de uma modalidade de poluição acarretada por esgotos sanitários lançados direta ou indiretamente aos cursos d'água. Paralelamente aos aspectos relacionados com a poluição, eles podem vir a constituir um fator de contaminação das águas.

- Poluição industrial: é quase sempre o fator de maior significado em termos de poluição; é constituído pelos resíduos líquidos dos processamentos industriais em geral. Como principais indústrias poluidoras, pode-se citar fábrica de papel e celulose, indústria química, alimentícia, siderúrgica e metalúrgica, têxteis, matadouros e frigoríficos, curtumes etc. (JORDÃO, 1995).

De modo geral, poluição das águas é qualquer alteração de suas propriedades químicas, biológicas e de algumas características físicas, capaz de pôr em risco a saúde, a segurança e o bem-estar das populações ou que

possa comprometer a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins agrícolas, comerciais, industriais e recreativos (JÚNIOR, 1982).

2.2. Classificação das Águas

A Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 20, de 18/06/1986, dividiu as águas do território nacional em águas doces (salinidade 0,05%), salobras (salinidade entre 0,05 e 0,3%) e salinas (salinidade 0,3%). Em função dos usos previstos, foram criadas nove classes. O Quadro 1 apresenta um resumo dos usos preponderantes das classes relativas à água doce. Nesta estrutura, Classe Especial pressupõe os usos mais nobres, e a Classe 4, os menos nobres (BARROS, 1995).

Quadro 1 – Classificação das águas doces em função dos usos preponderantes (Resolução CONAMA nº 20, 18/6/1986)

Uso	Classe				
	Especial	1	2	3	4
Abastecimento doméstico	X	X (a)	X (b)	X (b)	
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas	X				
Recreação de contato primário		X	X		
Proteção das comunidades aquáticas		X	X		
Irrigação		X (c)	X (d)	X (e)	
Criação de espécies (aquicultura)		X	X		
Dessedentação de animais				X	
Navegação					X
Harmonia paisagística					X
Usos menos exigentes					X

Nota: (a) após tratamento simples; (b) após tratamento convencional; (c) hortaliças e frutas rentes ao solo; (d) hortaliças e plantas frutíferas, (e) culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

Fonte: BARROS (1995).

A cada uma destas classes listadas acima corresponde uma determinada qualidade a ser mantida no corpo d'água. Esta qualidade é expressa na forma de padrões, através da referida resolução CONAMA e da Deliberação Normativa COPAM 010/86 (em Minas Gerais). Além dos padrões de qualidade dos corpos receptores, ambas as legislações apresentam ainda padrões para o lançamento de efluentes nos corpos d'água.

Ambos os padrões estão de certa forma inter-relacionados. O real objetivo de ambos é a preservação da qualidade dos corpos d'água. No entanto, os padrões de lançamento existem apenas por uma questão prática, já que é difícil se manter o controle efetivo das fontes poluidoras com base apenas na qualidade do corpo receptor. O inter-relacionamento entre os dois padrões se dá no sentido de que um efluente, além de satisfazer os padrões de lançamento, deve proporcionar condições tais no corpo receptor, de forma que a qualidade do mesmo se enquadre dentro dos padrões para corpos receptores (BARROS, 1995)

2.3. Características das Águas Residuárias

Segundo JÚNIOR (1982), nas águas residuárias se encontra praticamente de tudo, sendo constituídas de 99,9% de água e o restante são impurezas orgânicas e minerais, bactérias e vírus. Sendo que elas provêm basicamente das seguintes fontes: esgotos domésticos, resíduos líquidos industriais, águas pluviais e águas de infiltração.

Os Quadros 2 e 3, respectivamente, trazem um resumo dos contaminantes e das características químicas das águas residuárias.

2.4. Especificação em Águas

Especificação é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento numa matriz, sendo que estas espécies juntas constituem a concentração total do elemento na amostra. Antigamente, a determinação da concentração total de um dado elemento parecia ser suficiente para todas as considerações clínicas e ambientais. Hoje não é mais assim. Embora o conhecimento da concentração total de um elemento ainda seja muito útil, é essencial, em muitos esquemas analíticos, a determinação das espécies químicas nas quais o elemento está distribuído.

Atualmente, sabe-se que a determinação da concentração total de um elemento é uma informação limitada, especialmente sobre o seu comportamento no meio ambiente e nos danos que podem causar à saúde. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o

Quadro 2 – Principais contaminantes presentes em águas residuárias

Contaminante	Importância
Sólidos suspensos	Sólidos suspensos podem levar ao desenvolvimento de depósitos de lodo e condições anaeróbias, quando o efluente líquido não tratado é lançado no ambiente aquático.
Orgânicos biodegradáveis	Compostos formados principalmente por proteínas, carboidratos e gorduras, os orgânicos biodegradáveis são quantificados basicamente em termos de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio). Se lançados sem tratamento ao ambiente, a estabilização biológica pode levar à queda da reserva de oxigênio natural e ao desenvolvimento de condições sépticas.
Patogênicos	Algumas doenças podem ser transmitidas por organismos patogênicos em águas residuárias.
Nutrientes	Tanto nitrogênio quanto fósforo, junto ao carbono, são nutrientes essenciais para o crescimento. Quando lançados no ambiente aquático, estes nutrientes podem levar ao crescimento de vida aquática não desejável. Quando lançados em excessivas quantidades sobre a terra, também podem poluir águas subterrâneas.
Orgânicos Refratários	Estes compostos tendem a resistir a métodos convencionais de tratamento de efluentes líquidos. Exemplos típicos incluem surfactantes, fenóis e pesticidas agrícolas.
Metais pesados	Metais pesados presentes em águas residuárias oriundas de atividades industriais devem ser removidos do efluente.

Fonte: Adaptado de METCALF & EDDY (1991).

Quadro 3 – Principais características químicas das águas residuárias

Parâmetros	Descrição
SÓLIDOS TOTAIS	Orgânicos e inorgânicos; suspensos e dissolvidos; sedimentáveis.
- <u>Em suspensão</u>	- Fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos que são filtráveis (não-dissolvidos).
- Fixos	- Componentes minerais, não-incineráveis, inertes, dos sólidos em suspensão.
- Voláteis	- Componentes orgânicos dos sólidos em suspensão.
- <u>Dissolvidos</u>	- Fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos que não são filtráveis. Normalmente considerados como dimensão a 10^{-3} μm .
- Fixos	- Componentes minerais dos sólidos dissolvidos.
- Voláteis	- Componentes orgânicos dos sólidos dissolvidos.
- <u>Sedimentáveis</u>	- Fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos que sedimenta em 1 hora no cone Imhoff. Indicação aproximada da sedimentação em um tanque de decantação.
MATÉRIA ORGÂNICA	Mistura heterogênea de diversos compostos orgânicos. Principais componentes: proteínas, carboidratos e lipídios.

Continua...

Quadro 3, Cont.

Parâmetros	Descrição
Determinação indireta	
- DBO ₅	- Demanda Bioquímica de Oxigênio. Medida há 5 dias, 20°C. Está associada à fração biodegradável dos componentes orgânicos carbonáceos. É uma medida do oxigênio consumido após 5 dias pelos microrganismos na estabilização bioquímica da matéria orgânica.
- DQO	- Demanda Química de Oxigênio. Representa a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar quimicamente a matéria orgânica carbonácea. Utiliza fortes agentes oxidantes em condições ácidas.
- DBO última	- Demanda Última de Oxigênio. Representa o consumo total de oxigênio, ao final de vários dias, requerido pelos microrganismos para a estabilização bioquímica da matéria orgânica.
Determinação direta	
- COT	- Carbono Orgânico Total. É uma medida direta da matéria orgânica carbonácea. É determinado através da conversão do carbono orgânico a gás carbônico.
-NITROGÊNIO TOTAL	- O nitrogênio total inclui o nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato. É um nutriente indispensável para o desenvolvimento dos microrganismos no tratamento biológico. O nitrogênio orgânico e a amônia compreendem o denominado Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK).
-Nitrogênio orgânico	- Nitrogênio na forma de proteínas, aminoácidos e uréia.
- Amônia	- Produzida como primeiro estágio da decomposição do nitrogênio orgânico.
- Nitrito	- Estágio intermediário da oxidação da amônia. Praticamente ausente no esgoto bruto.
- Nitrato	- Produto final da oxidação da amônia. Praticamente ausente no esgoto bruto.
- FÓSFORO	- O fósforo total existe na forma orgânica e inorgânica. É um nutriente indispensável no tratamento biológico.
-Fósforo orgânico	- Combinado à matéria orgânica.
-Fósforo inorgânico	- Ortofosfato e polifosfatos.
- pH	- Indicador das características ácidas ou básicas do esgoto. Uma solução é neutra em pH 7. Os processos de oxidação biológica normalmente tendem a reduzir o pH.
-ALCALINIDADE	- Indicador da capacidade tampão do meio (resistência às variações do pH). Devido à presença de bicarbonato, carbonato e ion hidroxila (OH ⁻).
- CLORETOS	- Provenientes da água de abastecimento e dos dejetos humanos.
-ÓLEOS E GRAXAS	- Fração da matéria orgânica solúvel em hexanos. Nos esgotos Domésticos, as fontes são óleos e gorduras utilizados nas comidas.

Fonte: adaptado de Arceivala (1981), Qasim (1985), Metcalf e Eddy (1991), citados por VON SPERLING (1996).

elemento está presente. Por exemplo, a medida da concentração total de arsênio não indica os verdadeiros níveis de cada espécie individualmente. Para estimar o risco envolvido, precisa ser levada em consideração a variação na toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade, que são dependentes das formas químicas na qual o arsênio está presente. Por isto a necessidade de se utilizar métodos analíticos que ajudem a diferenciar estas formas (BARRA, 2000).

Segundo KOTAS e STASICKA (2000), a especiação é um processo analítico que consiste na identificação e quantificação de várias formas de um mesmo elemento presente em uma amostra a ser analisada. E quando bem estabelecidas, estas medidas de especiação são necessárias para o estudo da toxicidade de metais em organismos aquáticos e para a compreensão do transporte de metais-traço em rios e estuários. A medida da concentração total de um elemento-traço não provê nenhuma informação sobre sua biodisponibilidade ou sua interação com sedimentos e partículas suspensas (FLORENCE, 1981). Entretanto, é essencial ter-se em mente que dados sobre a concentração total são necessários para muitas investigações (BARRA, 2000).

No processo de especiação, a amostra passa por várias etapas como amostragem, armazenamento, pré-tratamento e análises instrumentais. Em todos os trabalhos de especiação é necessário extremo cuidado para evitar distúrbios no estado de equilíbrio das espécies no sistema, durante a realização destas etapas, sendo que o maior potencial de distúrbio ocorre na etapa de amostragem (URE e DAVIDSON, 1995).

Talvez a característica mais importante que distingue os metais dos outros contaminantes tóxicos, é que eles não são biodegradáveis e que, uma vez que eles tenham entrado no ambiente, seu potencial de toxicidade é controlado a uma grande extensão pela sua forma físico-química. Para todos os elementos-traço já existe uma “janela de concentração” bastante estreita entre os níveis essencial e tóxico. Um elemento que é indispensável para as funções normais do corpo, pode ser altamente tóxico quando presente a altas concentrações. Alguns elementos essenciais, por exemplo, selênio e vanádio, são muito mais tóxicos que alguns elementos dispensáveis como mercúrio e tálio (FLORENCE, 1981).

Hoje a maioria das pessoas está sujeita a maiores concentrações de metais no meio ambiente do que seus antepassados estavam expostos. A

carga de chumbo e cádmio no corpo do homem urbano moderno é pelo menos 500 vezes a do homem primitivo, e está terrivelmente perto das concentrações conhecidas para produzir toxicidade clínica (FLORENCE, 1981).

Mudanças no estado de oxidação de um elemento podem ter um efeito profundo em sua biodisponibilidade e toxicidade. Crômio (III) é um elemento essencial; crômio (VI) é altamente tóxico; arsênio (III) é muito mais tóxico que arsênio (V).

A toxicidade de elementos-traço sobre os organismos que dependem dos ecossistemas aquáticos é altamente dependente da forma química em que o elemento se encontra no meio. Muitos estudos de toxicidade de metais pesados em peixes e outros organismos aquáticos mostraram que o metal na forma iônica livre (hidratada) é a forma mais tóxica; enquanto na forma de complexos estáveis ou associados a partículas coloidais não são tóxicos. Entretanto, existem importantes exceções, pois quando esses metais se encontram na forma de complexos lipídio-solúveis podem rapidamente penetrar na membrana celular e causar reações altamente danosas nas células (FLORENCE, 1983).

Neste contexto, recomendam-se estudos que visem a avaliação da concentração de contaminantes em ecossistemas aquáticos, com ênfase na especiação das formas metálicas de alguns elementos-traço. Assim, os objetivos deste projeto devem contribuir para melhor qualidade de vida daqueles que dependem direta ou indiretamente dos recursos hídricos.

A concentração de muitos metais pesados e outros elementos em águas naturais está freqüentemente abaixo de 1 mg L^{-1} , às vezes abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Análises químicas destes níveis de concentração é uma ciência especializada. Há severos problemas com contaminação de muitas fontes e, ao mesmo tempo, perdas sérias de metal podem acontecer por adsorção de amostras nas paredes de garrafas ou vasilhas de análise. Um recipiente purificado, ou pelo menos um recipiente especial, é necessário para trabalhar com níveis de ultratraços, sendo necessário considerar a experiência antes que resultados fidedignos possam ser obtidos. A subdivisão das concentrações totais muito baixas do metal em várias frações para especiação é obviamente uma das mais difíceis tarefas, taxando ambos, a habilidade do químico analítico e a sensibilidade do método analítico (FLORENCE, 1981).

O termo especiação foi utilizado neste trabalho para designar a determinação e quantificação de ferro (II) e ferro (III), crômio (III) e crômio (VI), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) em de amostras de águas naturais, utilizando a técnica de análise por injeção em fluxo. Visto que a identificação das espécies químicas em matrizes naturais não deve ser considerada como meta final, mas como parte de um objetivo maior, que é obter informações a respeito da função e ou utilização destas espécies no meio ambiente, o qual está em constante mudança, podendo influenciar o comportamento de ambos elementos, essenciais e tóxicos, alterando fortemente as formas nas quais eles acontecem. Então, os níveis de interconversões entre as diferentes espécies ou formas, podem ser constantemente dependentes de parâmetros químicos e físicos aos quais o ambiente está sujeito.

2.5. Nitrogênio (Nitrito e Nitrato)

Dentro do ciclo do nitrogênio na biosfera, este alterna-se entre várias formas e estados de oxidação, como resultado de diversos processos bioquímicos. No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado nas seguintes formas: nitrogênio molecular (N_2) (escapando para a atmosfera); nitrogênio orgânico (dissolvido e em suspensão); amônia (livre – NH_3 e ionizada – NH_4^+); Nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) (Von SPERLING, 1996).

Segundo VON SPERLING (1996), o nitrogênio é um componente de grande importância em termos da geração e do próprio controle da poluição das águas, devido principalmente aos seguintes aspectos:

- Poluição das águas:

- É um elemento indispensável para o crescimento de algas, podendo por isso, em certas condições, conduzir a fenômenos de eutrofização de lagos e represas.

- Nos processos de conversão da amônia a nitrito e este a nitrato, implica no consumo de oxigênio dissolvido no corpo d'água receptor.

- Na forma de amônia livre é diretamente tóxico aos peixes.

- Na forma de nitrato está associado a doenças como a metahemoglo-binemia.

- Tratamento de esgotos:

- O nitrogênio é um elemento indispensável para o crescimento dos microorganismos responsáveis pelo tratamento dos esgotos.

- Nos processos de conversão da amônia a nitrito e este a nitrato (nitrificação), que eventualmente possa ocorrer numa estação de tratamento, implica no consumo de oxigênio e alcalinidade.

- No processo de conversão do nitrato a nitrogênio gasoso (desnitrificação), que eventualmente possa ocorrer numa estação de tratamento de esgotos, implica em: a) economia de oxigênio e alcalinidade (quando realizado de forma controlada); ou b) deterioração da decantabilidade do lodo (quando não-controlado).

Em cursos d'água ou em estações de tratamento de esgotos a amônia pode sofrer transformações posteriores. No processo de *nitrificação*, a amônia é oxidada a nitrito e este a nitrato. No processo de *desnitrificação*, os nitratos são reduzidos a nitrogênio gasoso.

Em um curso d'água, a determinação da forma predominante de nitrogênio pode fornecer indicações sobre o estágio da poluição eventualmente ocasionada por algum lançamento de esgoto à montante. Se a poluição é recente, o nitrogênio estará basicamente na forma de nitrogênio orgânico ou amônia e, se antiga, basicamente na de nitrato (as concentrações de nitrito são normalmente mais reduzidas).

A amônia existe em solução tanto na forma de íon (NH_4^+) como na forma livre, não ionizada (NH_3). Em função do pH a distribuição relativa da amônia assume a seguinte forma:

- pH < 8 praticamente toda amônia está na forma de NH_4^+
- pH = 9.5 aproximadamente 50% NH_3 e 50% NH_4^+
- pH > 11 praticamente toda amônia na forma de NH_3 .

Assim pode-se ver que na faixa usual de pH, próxima à neutralidade, a amônia apresenta-se praticamente na forma ionizada. Isto tem importantes conseqüências ambientais, pois a amônia livre é tóxica aos peixes em baixas concentrações (Von SPERLING, 1996).

Os nitratos ocorrem naturalmente na água, em baixas concentrações, como produtos de estabilização aeróbia de matéria orgânica nitrogenada.

Quadro 4 – Distribuição relativa das formas de nitrogênio segundo distintas condições

Condição	Forma predominante do nitrogênio
Esgoto bruto	- Nitrogênio orgânico - Amônia
Poluição recente em curso d'água	- Nitrogênio orgânico - Amônia
Estágio intermediário da poluição em um curso d'água	- Nitrogênio orgânico - Amônia - Nitrito (em menores concentrações) - Nitrato
Poluição remota em curso d'água	- Nitrato
Efluente de tratamento sem nitrificação	- Amônia
Efluente de tratamento com nitrificação	- Nitrato
Efluente de tratamento com nitrificação/desnitrificação	- Concentração reduzida de todas as formas de nitrogênio

Nota: nitrogênio orgânico + amônia = NTK (nitrogênio total Kjeldahl).
Fonte: Von SPERLING (1996).

Concentrações mais elevadas ocorrem por estabilização de esgotos ou drenagem de áreas fertilizadas ou, ainda, oxidação de amônia de origem industrial (BRANCO e ROCHA, 1977).

Segundo PUCKETT (1995), o nitrato é considerado um contaminante de grande propagação em águas de superfície, devido a sua alta solubilidade. Para JOHNSON (1978), a variação da concentração de nitratos nas diversas águas é grande; em muitas águas subterrâneas parece não ter relação com as formações geológicas. Os nitratos do solo têm muitas origens. Algumas plantas, como a alfafa, retiram o nitrogênio do ar para fixá-lo no solo sob a forma de nitrato.

O nitrito é encontrado no meio ambiente somente em traços, podendo ser encontrado tanto naturalmente como pelo uso de preservativo de alimento ou como inibidor de corrosão no processo industrial. A toxicidade do nitrito é bem conhecida, resultando em morte por anoxias em muitos casos (PUCKETT, 1995).

2.5.1. Especificação de Nitrito e Nitrato

Várias configurações de sistemas de análise por injeção em fluxo foram propostas para determinação de nitrato e nitrito. Nestes sistemas, o nitrato é

reduzido a nitrito com cádmio metálico cobreado e o nitrito forma um sal de diazônio com sulphanilamida que reage subsequente com N-(1-naphthyl) ethylenediamine (NED) para formar uma cor que será colorimetricamente medida em 540 nm (GABRIEL et al., 1998).

O método oficial usado para a quantificação de nitrito e nitrato (Organização de Padrão Internacional, ISO 2019 e ISO 3001, 1975; Métodos Oficiais de Análise, 1980), recomenda a aplicação de metodologias analíticas espectrofotométricas. Estas, porém, são de execução tediosa e economicamente menos favorável, devido ao uso de um alto número de reativos junto com sua intensa manipulação e consumo que são envolvidos (PINHO et al., 1998). Em contraste, FERREIRA et al. (1996) desenvolveu uma metodologia fiel, rápida e precisa, por FIA, na qual um sistema de multideteção é usado para a determinação simultânea automática de nitrato e nitrito .

HENRIKSEN (1970) propôs um sistema FIA monossegmentado para determinação de nitrito e nitrato em amostras de águas e extratos de solos naturais. Este sistema era capaz de realizar 20 determinações por hora. Sua coluna redutora tinha 14 cm de comprimento, e apresentou resultados satisfatórios na recuperação de quantidades-padrão de nitrito e nitrato adicionadas nestas amostras.

GINÉ et al. (1980) propuseram uma configuração de sistema FIA, empregado na determinação simultânea de nitrito e nitrato, também em amostras de águas e solos que sofreram adições-padrão, e permitiu realizar 90 determinações por hora, obtendo resultados que vão de 88 a 102,6 % e 97,9 a 100,4% de recuperação de nitrito e de nitrato, respectivamente, em amostras de águas. Para amostras de solos, esta recuperação de nitrato atinge níveis entre 95,2 a 102,1% de recuperação.

A determinação do íon nitrato é um fator importante na análise de alimentos e águas naturais. Nitrito e nitrato estão intimamente envolvidos em todo o ciclo do nitrogênio em solos e plantas superiores.

Nitrito e nitrato têm sido comumente usados em indústria de alimentos como aditivos, isto é, em produtos de carne, para conferir a eles suas cores características, sabor e textura, propriedades bem reconhecidas pelos consumidores. Em adição, um efeito microbiológico preservativo é atingido, um fator de importância considerável devido à presente preocupação sobre

patógenos de alimentos; por exemplo, nitrito provê proteção específica contra *Clostridium botulinum*. Não obstante, devido a sua toxicidade, estes compostos são substâncias químicas reativas e devem ser usados com precaução (Pinho et al., 1998).

PINHO et al. (1998) propuseram uma configuração de sistema FIA para determinação de nitrito e nitrato em amostras de carne de porco e aves. Foram avaliadas 45 amostras, e todas foram consideradas adequadas para consumo. Então, para se testar a eficiência do sistema FIA, as amostras sofreram um processo de adição-padrão de nitrito e nitrato. Os resultados obtidos atingiram porcentagens satisfatórias, provando que a metodologia analítica foi adequada para determinação de nitrito e nitrato.

ENSAFI (1999) propôs um sistema FIA para determinar nitrito e nitrato em amostras de alimentos e águas, e obteve resultados satisfatórios. Porém, ele usou reagentes diferentes dos usados pelos autores citados até aqui. O método proposto é baseado no efeito catalítico do nitrito na oxidação de gallocyanine através de bromato em solução ácida. Nitrato é reduzido a nitrito usando duas colunas em sequência, uma de cobre e outra de cobre coberto por cádmio.

Nitrito formado durante a biodegradação de nitrato e nitrogênio amoniacal ou nitrogênio orgânico é um importante indicador da poluição fecal em água natural (ENSAFI, 1999).

A determinação de nitrito é de importância geral devido ao seu impacto prejudicial à saúde humana. A toxicidade de nitrito é principalmente devido à sua interação com pigmentos de sangue produzindo metahemoglobinemia. A reação entre nitrito e aminas secundárias ou terciárias resulta na formação de compostos N-nitroso, alguns dos quais são conhecidos por serem carcinogênicos e mutagênicos (ENSAFI, 1999).

Nitratos são considerados compostos de menor toxicidade e só representam um perigo quando ingeridos em doses excessivas ou quando convertidos a nitrito (PINHO et al., 1998). Um limite superior a $45 \mu\text{g mL}^{-1}$ de nitrato tem sido proposto em água potável desde que quantias excessivas conduzem as crianças à metahemoglobinemia (ENSAFI, 1999).

GABRIEL et al. (1998) propuseram um sistema FIA para determinação simultânea de nitrito e nitrato, para ser empregado na monitoração dos índices

de nitrito e nitrato de uma estação de tratamento de águas residuárias urbanas, baseado em critérios de nitrificação e desnitrificação.

Processar uma usina de tratamento biológico de águas residuárias urbanas envolve vários processos complexos. A necessidade em remover nitrogênio e fósforo além de matéria orgânica da água, faz com que o controle do tratamento seja mais complicado. Há uma necessidade crescente por sistemas analíticos efetivos para determinar nitrato, nitrito e íon amônio em estações que usam processos de nitrificação/desnitrificação (GABRIEL et al., 1998).

A natureza dinâmica de uma usina de tratamento (a influência da composição e mudança de concentração continuamente) requer a ordem de alguns parâmetros-chave de medida para facilitar um monitorando preciso do processo e controlar e modelar o sistema (GABRIEL et al., 1998).

Usinas de tratamento de águas residuárias urbanas que normalmente usam processos de remoção de nitrogênio mantêm níveis de nitrato abaixo de 30 mgL^{-1} . Se uma usina opera corretamente, então sua concentração de nitrito raramente alcança 1 mgL^{-1} . Porém, uma carga excessiva de amônio inibe a oxidação biológica de nitrito para nitrato, assim o anterior pode surgir acima do reator a concentrações superiores aos níveis habituais (GABRIEL et al., 1998).

Análise por injeção em fluxo (FIA) é uma técnica fidedigna, flexível, reproduzível, prontamente automatizável e reativo-salvadora e assim forte candidato para monitorar e controlar *on-line* as variáveis do processo (GABRIEL et al., 1998).

2.5.2. Efeitos à Saúde

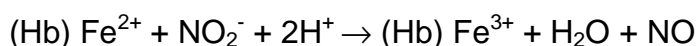
Águas com altas concentrações de nitrato, utilizadas no preparo de alimentos, são responsáveis pela incidência da cianose na população infantil, fazendo com que a criança se torne apática e sonolenta e a pele adquira uma coloração cianótica (azulada). A doença também é conhecida por metahemoglobinemia. Para efeito de prevenção dessa doença, que provoca mudança de coloração da pele, em conseqüência de alterações sangüíneas, as águas para ingestão não devem apresentar concentração de nitrato acima de 45 mg L^{-1} expresso em nitrato, ou 10 mg L^{-1} expresso em nitrogênio (DACACH, 1979).

Sintomas de metahemoglobinemia incluem o aparecimento de náusea, vômito, diarreia, falta de respiração, letargia e, em casos mais graves, a perda de consciência e até mesmo a morte. Aproximadamente, 7 a 10% de todos os casos de metahemoglobinemia registrados têm levado crianças à morte. A diarreia e outros distúrbios gástricos são freqüentemente causados pela contaminação microbiana em água potável, talvez devido ao aumento do pH estomacal e ao fraco sistema imunológico. Aparentemente, todos os casos registrados de metahemoglobinemia têm envolvido crianças menores de seis meses de idade que sofrem com distúrbios gástricos (KROSS et al., 1993).

As fatalidades são raras, mas a intoxicação subaguda da metahemoglobinemia pode ser não-sintomática, embora afete o desenvolvimento. A intoxicação crônica devido a altos níveis de nitrato pode causar outros problemas à saúde, como por exemplo, efeitos teratogênicos e cancerígenos (BRUNING-FANN e KANEENE, 1993).

O íon nitrito, quando presente na água de consumo humano, age mais rápido e pronunciadamente na saúde do homem do que o íon nitrato. Sua concentração nos mananciais de água bruta é usualmente inferior a 1 mg L^{-1} , expresso em nitrogênio ou $3,3 \text{ mg L}^{-1}$, expresso em nitrito (JOHNSON, 1978).

O nitrito é tóxico para o homem e para muitos animais, sendo comum ser produzido em ambientes anaeróbios por vários microorganismos. Ele oxida o ferro II da hemoglobina dos glóbulos vermelhos do sangue a ferro III:

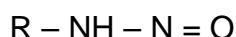


O $(\text{Hb})\text{Fe}^{3+}$ é uma representação da metahemoglobina que é incapaz de transportar o oxigênio no sangue. A vítima sofre de uma anemia que pode ser fatal. Os bebês são mais susceptíveis a isto, em parte porque sua hemoglobina é mais facilmente oxidável e a redução do nitrato pode ocorrer facilmente nas condições anaeróbias e fracamente ácidas do estômago do bebê. A secreção de HCl pelo estômago desenvolve-se lentamente nos primeiros seis meses de vida. A alcalinidade da região gastrointestinal de crianças menores de seis meses de idade é bastante alta para permitir que certos tipos de bactérias residam na região digestiva. Estas bactérias convertem o nitrato em nitrito, uma substância que, por sua vez, é muito mais nociva. O nitrito então passa para a corrente sanguínea onde pode restringir a capacidade do sangue em

transportar oxigênio para o corpo (OTTAWAY, 1982).

Normalmente, a metahemoglobina está presente entre 1 a 2% da hemoglobina total do sangue. Um nível superior a 3% é definido como metahemoglobinemia. Os sintomas clínicos só são detectáveis quando este nível atinge 10% (BATALHA e PARLATORE, 1977).

Os adultos são menos sujeitos à metahemoglobinemia induzida por nitrito, mas há também o perigo da ocorrência, nos intestinos, da reação entre nitrito e certas aminas aromáticas (presentes em alguns aditivos alimentares), formando compostos chamados nitrosaminas, que contêm o agrupamento:



As nitrosaminas são cancerígenas e há boas provas para relacioná-las com o desenvolvimento de câncer nas mucosas estomacais. Isto tem levado a maioria dos países europeus a proibir o emprego de compostos nitrosamínicos em aditivos alimentares (KROSS et al., 1993).

Se o rio, na seqüência de seu curso, torna-se anaeróbico em qualquer local, o nitrato será parcialmente transformado em nitrito. Como citado anteriormente, o próprio nitrato também é potencialmente perigoso aos bebês, pois sua flora intestinal pode reduzi-lo a nitrito. Maiores concentrações de nitrato em águas de rio ocorrem no verão, quando o fluxo diluente é baixo (SALVATO, 1992).

Durante a grande seca de 1976, o conteúdo de nitrato de água potável de diversas cidades inglesas ultrapassou o limite de segurança para os bebês, obrigando ao uso de água mineral engarrafada para o preparo de alimento infantil. Se fatos como esse continuarem ocorrendo não será fácil obter tal quantidade de água sem recorrer à destilação, pois o nitrato, como outros íons inorgânicos, pode se infiltrar até os lençóis subterrâneos de onde tem sido retirada a água não contaminada (OTTAWAY, 1982).

Devido à grande solubilidade em água e à carga iônica negativa o nitrato não é removido por filtração e por outros sistemas de tratamento de água comuns de casas. O melhor método para a limitação do nitrato é o seu controle. O nitrato pode ser removido por filtro de troca iônica que contém uma forte afinidade para íons de carga negativa em água, pelo sistema de tratamento de osmose reversa ou, ainda, destilação (SALVATO, 1992).

A contaminação de água potável por nitrato continua sendo um sério risco em todas as partes do mundo. O envenenamento por nitrato, certamente, contribui estatisticamente para a taxa de mortalidade infantil (KROSS et al., 1993).

Profissionais da saúde pública têm o conhecimento que a exposição a altos níveis de nitrato causa a síndrome do bebê azul, uma doença causada pela falta de oxigênio em crianças. Milhares de casos desta doença foram relatados pelo mundo inteiro desde o diagnóstico inicial em 1945. De 1947 a 1950 foram registrados no Estado de Minnesota (Estados Unidos) 139 casos de metahemoglobinemia devido à presença do íon nitrato encontrado em águas de poços rurais, incluindo 14 mortes (BATALHA e PARLATORE, 1993).

Na Alemanha e na África do Sul a concentração máxima permitida para o íon nitrato, expresso em mg L^{-1} de N, é de $4,4 \text{ mg L}^{-1}$ em água potável e a comunidade européia estabelece $5,6 \text{ mg L}^{-1}$. Estudos em crianças da Europa têm demonstrado que de três a quatro por cento da causa da metahemoglobinemia ocorrem com doses menores de 10 mg L^{-1} (BRUNING-FANN e KANEENE, 1993).

Embora a metahemoglobinemia seja, a princípio, o mais ameaçador efeito da exposição a nitrato, vários estudos sobre a alta exposição de nitrato em água potável têm sido ligados a uma variedade de efeitos como hipertrofia, aumento da tireóide (glândula responsável por muitas funções hormonais e endócrinas do corpo), 15 tipos diferentes de câncer e até mesmo a hipertensão. Todos os efeitos têm sido observados em estudos epidemiológicos nos seres humanos e são, freqüentemente, sustentados por estudos de fisiologia humana e animal. Em 1984, estudos na Itália compararam a incidência do câncer gástrico em regiões com alta e baixa concentração de nitrato em água potável. Os pesquisadores encontraram correlação positiva entre comunidades com elevado risco de câncer e alta concentração de nitrato ($> 4,5 \text{ mg L}^{-1}$) expresso em mg L^{-1} de N, em água potável. Em comunidades que ingeriram água potável com alta concentração de nitrato, foram 13 vezes mais prováveis à tendência em apresentar maior proporção média de câncer estomacal do que as comunidades que ingeriram a água potável com baixa concentração. Na Inglaterra, estudos realizados em 1985, em 253 áreas urbanas, mostraram relação entre o nível de nitrato em água e a taxa de câncer no estômago (BRUNING-FANN e KANEENE, 1993).

Há uma forte evidência experimental e epidemiológica para sustentar a conclusão de que recém-nascidos, crianças e fetos, quando expostos a nitratos, poderão, notavelmente, ter maiores riscos de câncer durante a vida. Há várias razões possíveis para maior risco em crianças. Recém-nascidos, além de terem menor acidez estomacal do que os adultos bebem mais água por unidade de peso de corpo (HALLBERG, 1989).

Uma série de estudos demonstra aumento da taxa de câncer no estômago associado com a exposição a altas concentrações de nitrato durante os primeiros dez anos de vida, desenvolvendo o chamado grupo de alto risco (BRUNING-FANN e KANEENE, 1993).

2.6. Crômio

As fontes de emissão de crômio podem ser de origem natural (crômio mineral, presente no solo) ou antropogênica, como as atividades de extração do crômio a partir da cromita, de indústrias químicas, de corantes, cromagem eletrolítica e de curtição (NAVARRETE, 1985, citado por BORDIGNON et al., 1987).

A química do crômio é de particular interesse, em virtude de seus estados de oxidação estarem relacionados com sua toxicidade (SEIGNEUR e CONSTANTINOU, 1995).

De acordo com DELLIEN et al. (1976), os estados de oxidação do crômio mais comuns são +2, +3 e +6, apesar de compostos e íons contendo crômio nos estados -2, -1, 0, +4 e +5 também serem reportados. A reação de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ com soluções alcalinas produz compostos contendo crômio nos estados -1 e -2; e a redução de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ em amônia líquida produz $\text{K}_6\text{Cr}(\text{CN})_6$, que pode conter crômio no estado de oxidação zero.

O crômio, nos efluentes, apresenta-se nas formas trivalente e hexavalente. As reações químicas que convertem o Cr (III) em Cr (VI), e vice-versa, poderão ocorrer naturalmente no meio aquático, embora a forma hexavalente, em geral, se encontre em concentrações menores (SEIGNEUR e CONSTANTINOU, 1995), em relação à forma trivalente que é mais estável (KOTAS e STASICKA, 2000).

Segundo SEIGNEUR e CONSTANTINOU (1995), a reatividade das duas formas de crômio, tri e hexavalente, varia enormemente quando em

associação com substratos orgânicos e sólidos particulados, sendo estes muito mais eficientes para o Cr (III).

É provável que a maior parte dos íons Cr (III) fique adsorvida a partículas sólidas em suspensão, ou esteja ligada à matéria orgânica, sugerindo que as partículas orgânicas possam reduzir-se e ligar-se ao elemento, deixando o Cr (VI) remanescente na solução, que permanece preferencialmente dissolvido, a menos que seja reduzida à forma trivalente (FELCMAN, 1988).

Acredita-se que a forma de crômio trivalente prevalece em água de rio, em razão do meio ser literalmente redutor (presença de matéria orgânica) e do processo da fotorredução que ocorre na superfície d'água, além do fato de ecossistemas localizados próximos a descargas de curtumes receberem compostos ricos em Cr (III). Essa colocação pode ser evidenciada em trabalhos como o de TORRES e TORRES (1991) que, analisando águas do rio Parnaíba, o qual percorre trechos próximos a curtumes, no município de Teresina - PI, detectaram por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 540 \text{ nm}$) somente a presença de íons Cr (III); a forma hexavalente ficou abaixo do limite de detecção da técnica empregada.

Entretanto, alguns autores como BEAUBIEN et al. (1994), analisando águas coletadas no lago Ontário (Canadá), verificaram que a forma dissolvida de Cr (VI) foi a espécie predominante na coluna d'água, e a alta concentração de Cr (III) no material particulado mostra ocorrência de transferência substancial de crômio aos sedimentos e desequilíbrio entre a entrada do elemento e sua concentração na coluna d'água.

MULLIINS (1984) detectou na fração dissolvida de amostras de águas naturais concentrações de Cr (VI) maiores que Cr (III). NAKAYAMA et al. (1989), que encontraram Cr (VI) como a forma predominante em água do mar, concluíram ser o Cr (VI) a forma termodinamicamente mais estável nesse meio. Ao mesmo tempo, FELCMAN (1988) considera a forma hexavalente como bastante estável na água.

Estudos realizados por JORDÃO et al. (1999) confirmaram a contaminação, por crômio, de águas e material em suspensão, para todos os cursos d'água de rios examinados receptores de efluentes de curtumes em Minas Gerais.

É bom ressaltar que, quando este elemento é absorvido em excesso pelo organismo, acima da faixa tolerável, tende a ser carcinogênico (FELCMAN, 1988; SHIMMA, 1995).

Do ponto de vista ocupacional, os compostos de Cr(III) são considerados menos tóxicos em comparação à forma hexavalente, embora, praticamente, todos os trabalhadores em indústrias que manipulam compostos de crômio estejam expostos tanto às formas tri quanto hexavalentes (BORDIGNON et al., 1987).

Não é somente a solubilidade e a oxidação no tecido celular que são responsáveis pela toxicidade do crômio; a redução a Cr(III) pode ter como consequência um aumento anormal dessa espécie, causando um desequilíbrio celular, o que deixa de ser benéfico (FELCMAN, 1988).

O Cr(III) presente em alimento ou na água, em quantidades controladas, apresenta pouco efeito em mamíferos e nenhuma atividade mutagênica em bactérias (BORDIGNON et al., 1987), embora os compostos hexavalentes sejam aproximadamente 100 vezes mais tóxicos que os sais de crômio trivalente (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

O Cr(III) é considerado como co-fator da insulina a nível celular, sendo, portanto, essencial para o funcionamento dos organismos vivos. Segundo ANDERSON (1989) ele é responsável pelo controle do metabolismo da glicose e de lipídios nos animais.

O Cr(VI) exerce efeitos tóxicos nos sistemas biológicos. Isso foi observado em pessoas expostas, ocupacionalmente, ao Cr hexavalente causando uma série de problemas clínicos. A inalação e retenção de materiais contendo Cr(VI) podem levar à perfuração do septo nasal, asma, bronquites, pneumonias e carcinomas pulmonares (KOTAS e STASICKA, 2000). O contato de compostos de Cr(VI) com a pele pode levar a alergias, dermatites e necroses dérmicas (GAD, 1989; LEE et al., 1989).

Apesar de sua deficiência causar problemas como hiperglicemia, distúrbios de crescimento, opacidade da córnea e aumento do colesterol (SHIMMA, 1995), é importante uma avaliação da necessidade de se limitar a concentração de crômio biologicamente ativo, já que o Cr(III) inorgânico é pouco absorvido e o Cr(VI), em geral, é absorvido acidentalmente.

De acordo com SALA et al. (1995), atualmente tem sido proposto que além de espécies de Cr (VI), cujo efeito carcinogênico é bem definido para muitos compostos, espécies intermediárias como o Cr (V) também são carcinogênicas; por isso, a formação dessas espécies a partir do Cr (VI) lançado pelas indústrias não pode ser ignorada.

No que tange à excreção, aproximadamente 80% do crômio absorvido é eliminado pela via urinária, geralmente na forma de complexos de baixo peso molecular (National Council of Canada, 1977, citado por BORDIGNON et al., 1987).

Os limites máximos de crômio permitidos pelo CONAMA (1986), para águas Classes 1 e 2, são de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para íons Cr (III) e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para íons Cr (VI); valores também expressos pela Portaria nº 56 – BSB, de 14 de março de 1977, do Ministério da Saúde, e adotados pela Organização Mundial da Saúde - OMS, para os países europeus (FELCMAN, 1988).

Segundo FORSTNER e WITTMANN (1981), o crômio é encontrado em níveis naturais na água do mar ($0,08 \mu\text{g L}^{-1}$, para água de superfície e $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$, para águas profundas) e em água continental ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

As águas fornecidas às populações nas diversas regiões geográficas, apesar de variarem bastante, também apresentam normalmente baixas concentrações de crômio. Embora se observem oscilações na concentração de Cr em tecidos humanos, dificilmente pode-se atribuí-las às variações no teor de Cr em água potável (FELCMAN, 1988).

A concentração média de crômio para água potável, considerada satisfatória deve ser de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, podendo variar de 0,1 até $6 \mu\text{g L}^{-1}$ (Siff, 1987, citado por STEINNES e SINGH, 1994). Em pesquisas sobre o nível de crômio, dentre outros metais, em águas potáveis no Canadá, foram observados valores máximos de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (MERANGER et al., 1981).

No que se refere à presença de metais em alimentos, a legislação brasileira, através do decreto 55.871, de 26/03/65, do Ministério da Saúde, que trata de aditivos acidentais e incidentais, estabelece o limite de crômio em $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para qualquer alimento (SILVA, 1997).

2.7. Especificação de Crômio

Análise de Especificação de um elemento provê informação sobre as concentrações individuais das várias formas químicas daquele elemento em amostras ambientais. Não só permite a diferenciação entre estados de oxidação, mas também entre íons simples e coordenados, catiônicos, neutros e formas aniônicas, protonados e não-protonados, monoméricos e espécie polímera, como também entre vários graus de associações homogêneas e heterogêneas com componentes naturais.

O interesse na especificação do crômio (Cr) origina do uso difundido deste metal em várias indústrias como metalúrgica (aço, ferro e ligas não-ferrosas), refratários (crômio e crômio-magnesita) e substância química (pigmentos, galvanização, curtimento e outros). Devido a estes processos industriais, são descarregadas no ambiente grandes quantidades de combinações de Cr nos estados líquidos, sólidos, e gasosos que podem ter significantes efeitos biológicos e ecológicos adversos (KOTAS e STASICKA, 2000).

ROCHA (1983) desenvolveu, montou e otimizou um sistema FIA para determinação seqüencial de espécies de Cr (III) e Cr (VI). Estudou todas as variáveis que poderiam afetar a eficiência do sistema, inclusive a presença de possíveis interferentes. Testou o sistema com análises em amostras com concentrações-padrão de Cr (III) e Cr (VI), e depois aplicou o sistema em análises de amostras de águas naturais que recebiam despejos de uma indústria de curtume, na região de Campinas, SP. Em todas as análises realizadas obteve resultados que indicam a boa eficiência dos sistemas FIA na especificação de Cr.

DE ANDRADE et al. (1984) montaram um sistema FIA com detecção espectrofotométrica, para estudar qual seria o melhor agente oxidante em linha para o Cr (III), e as melhores condições para que esta oxidação ocorresse, como por exemplo, concentração da solução do agente oxidante, temperatura do banho termostático e acidez da solução.

DE ANDRADE et al. (1985) aplicaram um sistema FIA na análise seqüencial de Cr (III) e Cr (VI) em amostras de águas naturais e com adição de concentrações de Cr conhecidas. Testaram a eficiência do sistema FIA na recuperação destas concentrações, e faz também o estudo dos interferentes na

reação em linha entre o agente cromogênico 1,5-difenilcarbazida e o Cr (VI). Os resultados obtidos foram satisfatórios, indicando a eficiência do emprego deste sistema em análises de especiação, e indicam que há mais problemas com interferentes no método convencional que no método de análise por injeção em fluxo.

LYNCH (1984) propôs uma configuração de sistema FIA para determinação seqüencial de Cr (III) e Cr total, usando a difenilcarbazida como reagente cromogênico, os resultados encontrados foram comparados com os encontrados pela técnica de Absorção Atômica, obtendo resultados fidedignos e reproduzíveis.

RUZ et al. (1985) propuseram três configurações diferentes para determinação de Cr. Uma configuração determina a concentração de Cr(VI), a outra determina a concentração de Cr total e Cr (VI), com volumes diferentes de amostra sendo injetados, através de um modo de fusão sincronizada para determinação simultânea de ambas as espécies, e a terceira configuração determina seqüencialmente as concentrações de Cr total e Cr (VI). Todas as três configurações apresentaram bons resultados, com erros relativos que variaram de -10 a 6,6%, na determinação das espécies de Cr em misturas sintéticas de Cr (III) e Cr (VI), preparadas para testar a eficiência dos sistemas.

LUO (1998) determinou Cr (VI) e Cr (III) espectrofotometricamente, via injeção seqüencial. O produto da reação de Cr (VI) com 1,5 – difenilcarbazida foi íon emparelhado com perclorato e extraído dentro de um filme orgânico molhado, consistindo de octanol e 4-metil-2-pentanona dentro da parede interna de um tubo de teflon. O filme molhado, com o analito extraído, era então misturado com 100 µL de acetonitrila e o analito determinado espectrofotometricamente a 546 nm.

Wu (1998) desenvolveu um sistema FIA para determinação de traços de Cr (VI), baseado em reações eficientes do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com dibromocarboxy-arsenazo e dibromo-o-carborylchlorophonazo, aceleradas pelo uso de microondas. A absorbância da reação é medida a 535 e 556 nm, respectivamente; e o sistema permite uma freqüência de 40 determinações por hora.

ANDERSEN (1998) propôs um sistema FIA para determinação de Cr (III) e Cr (VI) usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante do Cr (III) em linha, usando um espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite como detector.

2.8. Ferro

O ferro foi detectado como nutriente essencial para os animais em 1860. É encontrado em todas as células dos seres vivos, tanto vegetais quanto animais (MAHAM e ARLIN, 1995).

O organismo do homem adulto contém de 3 a 5 g de ferro dos quais 30 a 40% na forma de armazenamento. Desse, a maior porção se acha na hemoglobina de 2,1 a 2,5 g, isso é, 65% do total; 3 a 5% na mioglobina; 30% armazenados na medula óssea, fígado rins e baço (MAHAM e ARLIN, 1995).

A hemoglobina é um pigmento respiratório, cuja parte protéica (globina), está ligada a um grupo prostético, o heme, que é um núcleo de porfirina contendo ferro. Esse é o transportador de oxigênio. A mioglobina, pigmento vermelho dos músculos, age como um reservatório e um doador de oxigênio molecular para o metabolismo respiratório nos músculos (MAHAM e ARLIN, 1995).

O ferro faz parte de diferentes sistemas enzimáticos de oxidação-redução. Assim como nos citocromos, pigmentos intracelulares existentes nas células de todos os organismos aeróbios, nas catalases e peroxidases (MAHAM e ARLIN, 1995).

O ferro é muito bem conservado pelo organismo; cerca de 90% é recuperado e reutilizado exaustivamente (MAHAM e ARLIN, 1995).

A utilização do ferro compreende os processos de transporte, assimilação celular e transformação em forma biologicamente ativa, de modo que possa ser empregado na manutenção das funções metabólicas normais (MARTÍNEZ et al., 1999).

A biodisponibilidade relacionada ao ferro refere-se à medida da fração de Ferro alimentar capaz de ser absorvida pelo trato gastrointestinal e, subseqüentemente, ser armazenada e incorporada ao heme. Para ser absorvido, o ferro precisa atingir a parte superior do intestino delgado, na forma solúvel. Na água e nos alimentos, encontram-se os estados de oxidação Fe (II) e Fe (III), que são os mais estáveis nestes meios. A maior solubilidade dos sais ferrosos sobre os férricos é, em parte, responsável pela elevada biodisponibilidade dos íons ferrosos no trato gastrointestinal (BIANCHI et al., 1992).

Os fatores dietéticos facilitadores da absorção do ferro, como frutose, lactose, ácido cítrico e, principalmente, ácido ascórbico, e a carne ou tecido

animal possuem a capacidade de converter o ferro do estado férrico para o ferroso, aumentando a sua biodisponibilidade (BIANCHI et al., 1992).

No entanto, seu excesso pode ocasionar aumento na produção de radicais livres do oxigênio no organismo, responsável por doenças degenerativas e processo de envelhecimento (SCHUARTSMAN, 1985).

Debaixo de condições antioxidantes, espécies químicas reduzidas como Fe (II), Mn (II) e S (II) são produzidas em águas naturais, seguindo os princípios da sequência redox da termodinâmica, embora a maioria das reações redox envolvidas só aconteça a taxas significantes, se intermediadas microbiologicamente.

A ocorrência de condições antioxidantes causa o ciclo de elementos como ferro à interface oxidante – não-oxidante, por exemplo, Fe (II) formado durante anoxia, pode ser oxidado e depois precipitado quando a espécie reduzida entra em contato com oxigênio. Águas intersticiais de sedimentos em estuários, geralmente têm uma camada superior em condições oxidantes e uma inferior em anoxia e pode ter baixos valores de pH devido a efluentes industriais.

Discriminação entre Fe (II) e Fe (III) em águas naturais é pertinente desde que o ferro é um dos poucos elementos que têm uma participação ativa em processos redox aquáticos; isto é, na oxidação de matéria orgânica, em solos, sedimentos, águas de superfície (a pH <6) e a limites de condições oxidantes-não oxidantes. De fato, o ciclo férreo inclui dissolução redutiva de hidróxidos de ferro (III) por ligantes orgânicos em parte fotocatalizados em águas de superfície e a oxidação de Fe (II) por oxigênio catalisado pela superfície. Microorganismos e plantas produzem um grande número de ligantes biogênicos efetivos na dissolução de Fe (III) e outros hidróxidos como oxálico, maléico, acético, succínico, tartárico e ácidos de p-hidroxibenzóico em concentração total de cerca de $10^{-5} - 10^{-4}$ mol L⁻¹. A dissolução redutiva de hidróxidos de ferro (III) também é importante para elevar o ferro através de plantas superiores. Dentro deste contexto a determinação total de ferro (II) e ferro (III) em águas naturais, permitirá a determinação de cada espécie química formada por estes dois diferentes estados de oxidação, computar simulações, uma vez que a concentração de ligantes e as constantes de estabilidade dos complexos são conhecidas (LOPES DA CONCEIÇÃO et. al., 1997).

2.9. Especificação de Ferro

Uma exigência crítica para a análise de ferro em muitas amostras ambientais é a discriminação entre ferro (II) e ferro (III). Espectrometria Atômica é sensível e seletiva, mas não conhece este critério. Eletroquímica e colorimetria têm sido usadas para ganhar esta sensibilidade no estado redox durante a análise de ferro (PEHKONEN, 1995). Porém, ferro (III) hidrolisado e dissolvido no material orgânico absorvidos pelo eletrodo impede medidas eletroquímicas (PEHKONEN, 1995).

A análise por injeção em fluxo (FIA), é um método de análise química que tem potencial para ser empregado na especificação. O sistema FIA proporciona condições controladas que permitem realizar reações de uma maneira reproduzível, proporcionando aumento na confiabilidade nas análises químicas (PULLIN E CABANISS, 2001).

LYNCH et al. (1984) propuseram uma configuração de sistema FIA para determinação seqüencial de Fe (II) e Fe total, usando a 1,10-fenantrolina como reagente cromogênico, os resultados encontrados foram comparados com os encontrados pela técnica de Absorção Atômica, obtendo resultados fidedignos e reproduzíveis.

FAIZULLAH (1985) propôs um sistema FIA usando uma coluna redutora de Jones em linha. Esta coluna contém zinco tratado com nitrato de mercúrio, usado para reduzir o Fe (III) a Fe (II), contido na amostra.

ARAÚJO et al. (1989) desenvolveram um sistema FIA baseado na técnica sanduíche, para determinação simultânea de Fe total e Cr (VI) em águas residuárias. Os resultados obtidos foram comparados com os encontrados pelo método-padrão por absorção atômica, obtendo 95% em nível de confiança.

ALONSO et al. (1989), também com base na técnica sanduíche, propuseram um sistema FIA para determinação simultânea de Fe (II) e Fe total, e comparam os resultados obtidos com o método-padrão por absorção atômica, encontrando grande concordância. Este sistema permitia uma frequência de 90 determinações por hora.

LOPES DA CONCEIÇÃO et al. (1997) propuseram um sistema FIA acoplado a um sensor ótico, para determinação de Fe (II) e Fe (III) em águas. A concentração de Fe total é obtida pela oxidação do Fe (II) a Fe (III) com

reagente a base de Ce (IV), e o Fe (III) é obtido pela formação de um complexo com o tiocianato de amônio. O sistema foi aplicado em amostras reais e misturas sintéticas, obtendo resultados com erros relativos menores que 5%.

PULLIN E CABANISS (2001) propuseram um sistema FIA para analisar as concentrações das espécies de Fe em águas com altos níveis de carbono orgânico dissolvido, usando ferrozina como reagente formador de cor, em meio ácido. Fe (II) é determinado com injeção de 375 µL de amostra a uma temperatura de 25 °C, já o Fe total é determinado injetando 1.200 µL de amostra a uma temperatura de 65 °C. As interferências deste sistemas são mínimas (< 1%).

ROCHA (2000) propôs a implantação de sistemas de análises por injeção em fluxo em experimentos didáticos, e cita um sistema FIA para determinação de ferro em águas de rios, como um dos sistemas possíveis de serem empregados neste processo didático.

2.10. Dureza da Água

Os elementos cálcio e magnésio podem causar problemas relacionados à dureza da água. Segundo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (GREEMBERG et al., 1992) a água é considerada dura quando possui a capacidade de precipitar sabões. Esta precipitação ocorre devido à formação de sais inorgânicos de cálcio e magnésio, insolúveis em água.

A dureza pode ser classificada como dureza de carbonato e dureza sem carbonato, dependente do ânion com a qual ela está associada. A dureza correspondente à alcalinidade é denominada dureza de carbonato, enquanto as demais formas são caracterizadas como dureza sem carbonato. A dureza de carbonato é sensível ao calor, precipitando-se em elevadas temperaturas (VON SPERLING, 1996). A dureza de carbonato é a fonte da maioria dos problemas envolvendo os sais de cálcio e magnésio e, pela ação do calor ou pela reação com substâncias alcalinas, formam carbonatos insolúveis. A dureza sem carbonato ocorre devido à presença de sulfatos ou cloretos de cálcio e, ou, magnésio em solução. O calor não atua sobre este tipo de dureza, sendo somente influenciada por substâncias alcalinas (MACÊDO, 2000).

De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 1990), o valor máximo permissível da dureza de água potável é de 500 mg L⁻¹.

Não há evidências de que a dureza cause problemas sanitários e alguns estudos realizados em áreas com maior dureza indicaram uma menor incidência de doenças cardíacas. Em determinadas concentrações, a dureza causa um sabor desagradável e pode ter efeitos laxativos. Reduz a formação de espuma, implicando em maior consumo de sabão e causa incrustação nas tubulações de água quente, caldeiras e aquecedores, devido à maior precipitação a temperaturas elevadas (VON SPERLING, 1996). O magnésio quando presente em concentrações superiores a 125 mg L⁻¹, pode ocasionar distúrbios diuréticos (GREEMBERG et al., 1992).

Em termos de tratamento e abastecimento público de água, a dureza pode ser interpretada do seguinte modo (VON SPERLING, 1996):

- dureza < 50 mg L⁻¹ CaCO₃: água mole;
- dureza entre 50 e 150 mg L⁻¹ CaCO₃: dureza moderada;
- dureza entre 150 e 300 mg L⁻¹ CaCO₃: água dura; e
- dureza > 300 mg L⁻¹ CaCO₃: água muito dura.

A dureza na água é, em grande parte, resultante do substrato geológico com que a água está em contato. A tolerância da população à dureza também varia de uma para outra região, como resultado de adaptação fisiológica e também de razões econômicas (BRANCO e ROCHA, 1977).

2.11. Aspectos Toxicológicos de Outros Metais

De acordo com Bryan (1976), citado por FÖRSTNER, e Wittmann (1981), citado por PIRES (2000), os principais fatores que influenciam a toxicidade de metais em ecossistemas aquáticos são: a forma sob a qual o metal é descartado para o corpo receptor; a presença de outros metais que podem aumentar ou diminuir a toxicidade do metal durante o metabolismo; a variação dos fatores ambientais; as condições físicas ou fisiológicas dos organismos afetados, e a reação do organismo à presença do poluente.

Um aspecto característico da poluição por metais pesados deve-se, principalmente, à persistência desses elementos no meio aquático. Uma vez mobilizado, sua quantidade total permanece a mesma, qualquer que seja sua

forma. Esses contaminantes metálicos poderão ser introduzidos em determinados ambientes, em quantidades excessivas, a partir da descarga de efluentes industriais, de mineração e de esgoto. Uma variação nos valores de pH e do potencial de oxidação em águas naturais pode alterar o grau de complexação do metal na solução e, portanto, torná-lo mais biodisponível (JORDÃO, 1983).

O setor industrial constitui, atualmente, a principal e mais diversificada fonte de introdução de metais pesados no ambiente aquático, ocorrendo através da descarga de efluentes, não devidamente tratados, em rios e lagos (JARDIM, 1983).

Os metais pesados são considerados tóxicos para os seres humanos porque reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas. Essas características lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, permanência no ambiente e distorções nos processos metabólicos dos seres vivos, que se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em tóxicas para diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos ao longo do tempo, mesmo depois de interrompidas as emissões. A toxicidade dos metais é uma questão de dose ou de tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/absorção. O caráter tóxico de uma dada forma química e específica de um elemento, depende da interação com o organismo humano, que ocorre em três estágios: 1^o) estágio de entrada e absorção; 2^o) estágio no organismo onde ocorrem os efeitos de transporte, distribuição, acumulação, biotransformação; e 3^o) estágio de saída do organismo. Em cada um desses estágios encontramos o elemento em diferentes formas químicas e físicas, apropriadas para interagir com as características anatômicas e propriedades fisiológicas dos órgãos ou sistemas (TAVARES e CARVALHO, 1992).

2.11.1. Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo em minerais, rochas e argilas. A partir destes materiais, o alumínio pode se distribuir nos ecossistemas aquáticos na forma de sais solúveis,

colóides e compostos insolúveis. Outras fontes de alumínio são as estações de tratamento de água, onde compostos de alumínio são largamente utilizados como agentes coagulantes (GREENBERG et al., 1992).

O alumínio é uma importante toxina podendo ser encontrado em diferentes partes de plantas, peixes, outros animais e em humanos. Um grande número de enzimas e outras biomoléculas é afetado pelo alumínio. O comportamento do metal em sistemas biológicos é crucialmente dependente das propriedades físico-químicas das diferentes espécies de alumínio (THE NORWEGIAN ACADEMY OF SCIENCE AND LETTERS, 1994).

O alumínio é encontrado em alguns tecidos do organismo humano, dentre os quais o tecido cerebral, em concentração próxima de $2 \mu\text{g g}^{-1}$. Entretanto, concentrações de alumínio muito elevadas podem causar sérios distúrbios, como perda de memória e convulsões. (SHIMMA, 1995). Estudos mais recentes demonstraram que o alumínio pode estar relacionado a alguns tipos de demências, como a provocada pela doença de Alzheimer (ALLOWAY e AYRES, 1994). O alumínio pode, em pacientes com falência renal crônica, causar sérias doenças nos ossos e encefalopatia (THE NORWEGIAN ACADEMY OF SCIENCE AND LETTERS, 1994). Estima-se que a ingestão diária de alumínio proveniente da alimentação humana seja de 2-6 mg para crianças e de 9-14 mg para adultos (PENNINGTON, 1988).

A concentração de íons alumínio em águas naturais é normalmente bastante pequena, tipicamente da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Esse valor baixo é consequência do fato de que, na faixa de pH entre 6 e 9, usual em águas naturais, a solubilidade do alumínio contido em rochas e solos aos quais a água está em contato é muito pequena. A solubilidade do alumínio em água é controlada pela insolubilidade do $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A cada redução de pH de uma unidade a concentração de íon alumínio aumenta de um fator de 10^3 , chegando assim a $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH} = 5$, e a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para um $\text{pH} = 4$. Portanto, o alumínio é muito mais solúvel em rios e lagos ligeiramente ácidos do que naqueles em que os valores de pH não caem abaixo de 6 ou 7. De fato, o Al^{+3} é usualmente o cátion principal em águas cujo pH é menor de 4,5, excedendo mesmo as concentrações de Ca^{+2} e Mg^{+2} , que são os cátions dominantes quando os valores de pH são superiores a 4,5 (BAIRD, 2002).

Segundo a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de dezembro de 1986, o valor máximo de Al permitido para águas de Classe 2 é de $100 \mu\text{g Al L}^{-1}$.

2.11.2. Cádmio

O cádmio está presente em águas doces em nível de traços, geralmente inferiores a $0,001 \text{ mg L}^{-1}$.

É muito utilizado como pigmento em tintas e plásticos de embalagens, na fabricação de baterias de cádmio niquelado, como componente na produção de soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios fotográficos, praguicidas etc.

A principal fonte de contaminação está na ingestão de alimentos contaminados. Além da ingestão, o metal pode ser absorvido por inalação, em virtude da liberação na metalurgia de zinco e em muitos processos de combustão (carvão, óleo, gasolina, papel e madeira), pois, traços de cádmio são lançados no ar.

De todo o cádmio acumulado no organismo humano, 15% acumulam no fígado, 20% nos músculos e 50% nos rins.

A intoxicação aguda e subaguda por cádmio pode causar irritação das vias respiratórias dos seres humanos, além de edema pulmonar, retardamento mental, anorexia, fadiga, alterações renais e hepáticas, diarreia e dores abdominais e musculares. A intoxicação crônica causa enfisema pulmonar e fibrose pulmonar progressiva, anemia, alterações renais, câncer no aparelho respiratório e na próstata, mutações cromossômicas e atrofia do esqueleto. Segundo BASTOS e NEFUSSI (1986), uma ingestão prolongada do metal causa danos irreparáveis à saúde, podendo levar à morte. A meia vida do cádmio no organismo é cerca de dez anos.

Os limites ambientais, segundo o ALBERT (1985), são os seguintes: ar: de $0,01$ a $0,05 \mu\text{g/m}^3$, solo: $1 \mu\text{g/g}$, água potável: $5 \mu\text{g/L}$ e nos alimentos: $70 \mu\text{g/dia}$.

Segundo a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de dezembro de 1986, o valor máximo de Cd permitido para águas de Classe 2 é de $0,001 \text{ mg Cd L}^{-1}$.

2.11.3. Chumbo

As concentrações de chumbo em águas superficiais naturais, geralmente são baixas. As principais fontes de chumbo são: a queima de combustíveis fósseis, a sua utilização como aditivo antiimpacto na gasolina, sua utilização na eletrodeposição, metalurgia, materiais de construção, plásticos, tintas etc.

O chumbo acumula-se nos rins, no fígado no cérebro e, principalmente, nos ossos (BASTOS e NEFUSSI, 1986). A meia-vida do chumbo no organismo humano varia com os órgãos, nos quais o chumbo está acumulado, sendo de 19 dias nos tecidos moles como os rins e o fígado, 30 dias em ossos trabeculares e 20 anos nos ossos corticais.

As principais formas de absorção do chumbo pelo organismo são: a inalação, a ingestão e a cutânea. A intoxicação aguda e subaguda causa náuseas, vômitos, dores abdominais, diarreia, febre, excitação, convulsões, alterações renais e cardíacas, irritações dos olhos e da pele. A intoxicação crônica pode ser detectada por sensações de náuseas, anorexia, salivação, distúrbios hematológicos, cefaléia, insônia, convulsão mental, delírios, tremores e linha gengival escura nas bordas dentárias (TAVARES e CARVALHO, 1992).

Os limites ambientais, segundo SCHUARTSMAN (1985), são os seguintes: ar: $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, solo: $25 \mu\text{g}/\text{g}$, alimentos: 3 mg/pessoa adulta/semana e água potável: 0,05 mg/L.

Segundo a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de dezembro de 1986, o valor máximo de Pb permitido para águas de Classe 2 é de $0,03 \text{ mg Pb L}^{-1}$.

2.11.4. Cobre

O cobre é utilizado nos mais diversos processos industriais, em virtude de suas propriedades de condutividade, maleabilidade e durabilidade (ALLOWAY, 1993). Sais de cobre ocorrem em traços nas águas naturais (GARCÍA et al., 1990). As fontes de cobre para o meio ambiente incluem corrosão de tubulações de cobre e latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial e contaminação da água subterrânea a partir

de usos agrícolas do cobre como fungicida e pesticida no tratamento de solos e efluentes, e precipitação de efluentes atmosféricos industriais. As principais fontes industriais incluem indústrias de mineração, fundição e refinação (CETESB, 2001).

Efeitos fisiológicos tais como irritação do trato intestinal, vômitos e náuseas podem aparecer quando a dosagem excede a 100 ppm. O cobre acumula-se principalmente no fígado e, em menor escala, nos rins. A via principal de excreção é pela urina. Quando em baixas concentrações, o cobre é um elemento essencial ao homem, pois é um constituinte de pigmentos transportadores de oxigênio e também de uma série de enzimas redox tais como catalase, citocromo oxidase e outras (GARCÍA et al., 1990).

O nível normal de cobre no corpo humano é mantido pelo mecanismo homeostático, sendo, por isso, menos tóxico ao homem do que a organismos que não têm esse mecanismo de controle.

As intoxicações agudas e subagudas causam vômitos de coloração verde-azulada, hemorragia proveniente do estômago, icterícia, hipotensão, melema, coma e necrose hepática centrolobular. As intoxicações crônicas são diagnosticadas por astenia, distúrbios respiratórios e irritação da pele, originando erupções papulovesiculares e eczematóides, assim como a necrose da pele (ROUSSEAU, 1988).

Segundo a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de dezembro de 1986, o valor máximo de Cu permitido para águas de Classe 2 é de 0,02 mg Cu L⁻¹.

2.11.5. Níquel

O níquel é um micronutriente essencial para as plantas. No homem, participa de atividades enzimáticas, da estabilidade estrutural de macromoléculas biológicas e do metabolismo em geral, mas, torna-se tóxico quando em altas concentrações no organismo humano. A intoxicação aguda causa gastroenterite, induzindo paralisia e deficiência cardíaca. A intoxicação crônica causa mudanças degenerativas e câncer, além de prejudicar a capacidade reprodutiva. A inalação de carbonil de níquel causa neoplasia do sistema respiratório e enfarte do miocárdio. O limite de tolerância em ambientes ocupacionais é de 1 mg m⁻³ (SCHUARTSMAN, 1985).

Segundo a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de dezembro de 1986, o valor máximo de Ni permitido para águas de Classe 2 é de 0,025 mg Ni L⁻¹.

2.11.6. Zinco

O zinco tem sido largamente utilizado na indústria e pode entrar no meio ambiente por meio de processos naturais e antropogênicos, entre os quais destacam-se a produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de ferro e aço e efluentes domésticos. A água, com alta concentração de zinco, tem aparência leitosa e produz sabor metálico ou adstringente, quando aquecida (RIBEIRO, 2002).

O zinco também é citado como um nutriente essencial às funções fisiológicas dos seres humanos, mas pode ser tóxico quando em altas concentrações no organismo (FELLEMBERGER, 1980).

A inalação e a ingestão são as principais vias de absorção. As intoxicações aguda e subaguda estão diretamente ligadas à via de absorção do metal, causando, por ingestão, vômitos, febres, calafrios, traqueobronquite e pneumonia. A intoxicação crônica pode ser causada por inalação de estereato de zinco, causando fibrose pulmonar.

Os limites ambientais, segundo ALBERT (1985), são os seguintes: ar: 5 µg/m³; alimentos: 20 mg/dia; e nas plantas: 150 mg/kg.

Segundo a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de dezembro de 1986, o valor máximo de Zn permitido para águas de Classe 2 é de 0,18 mg Zn L⁻¹.

2.12. pH, Temperatura e Condutividade

As águas cujos valores de pH estão afastados da neutralidade tendem a afetar a vida aquática e os microorganismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos. Mede-se, costumeiramente, o potencial hidrogeniônico da água a fim de se possibilitar o controle da corrosão, da quantidade de reagentes necessários à coagulação, da proliferação de microorganismos, da eficiência na remoção de bactérias e verificar se a água em relação ao pH se enquadra dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira (VON SPERLING, 1996).

A elevação de temperatura por lançamento de despejos industriais aquecidos, por exemplo, pode causar danos às espécies de peixes existentes nos cursos de água. Além disso, o oxigênio é menos solúvel em água quente do que em água fria. Os efeitos danosos à flora e à fauna aquáticas, provocados pelo aumento de temperatura nos corpos d'água, são indiretos, uma vez que um aumento de temperatura implica na maior movimentação dos seres aquáticos com conseqüente aumento no consumo de oxigênio dissolvido e na diminuição da capacidade de retenção deste gás na água (VON SPERLING, 1996).

A condutividade é uma medida da capacidade que uma solução aquosa apresenta de transportar uma corrente elétrica. Esta capacidade depende da presença de íons, de sua concentração total, da mobilidade e da medição da temperatura. A avaliação deste valor fornece indicativos da natureza das substâncias dissolvidas em um dado corpo de água. Altos valores de condutividade indicam elevadas quantidades de substâncias iônicas dissolvidas. A monitoração condutimétrica de rios e lagos é usada para controlar a poluição (GREENBERG et al., 1992).

2.13. Oxigênio Dissolvido

Os teores de oxigênio dissolvido a serem mantidos nos corpos d'água são estipulados através de legislação. Os valores variam em função da classe em que o corpo d'água está classificado. A sua medição é simples e o seu teor pode ser expresso em concentrações quantificáveis (VON SPERLING, 1996).

A elevação da temperatura, em termos dos corpos d'água, reduz o oxigênio dissolvido, pois a maior agitação entre as moléculas na água faz com que os gases dissolvidos tendam a passar para a fase gasosa. O aumento da altitude também reduz o oxigênio dissolvido, devido a pressão atmosférica ser menor no local, exercendo uma menor pressão para que o gás se dissolva na água (VON SPERLING, 1996).

2.14. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é usada como uma medida da quantidade de oxigênio provindo de um oxidante forte, necessária para oxidar a matéria orgânica presente em

uma amostra de água (GREENBERG et al., 1992).

O teste da DQO mede o consumo de oxigênio ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica. O valor obtido é, portanto, uma indicação indireta do teor de matéria orgânica presente (VON SPERLING, 1996).

A principal diferença com relação ao teste da DBO encontra-se claramente presente na nomenclatura de ambos os testes. A DBO relaciona-se a uma oxidação bioquímica da matéria orgânica, realizada inteiramente por microrganismos. Já a DQO corresponde a uma oxidação química da matéria orgânica, obtida através de um forte oxidante (dicromato de potássio) em meio ácido (VON SPERLING, 1996).

As principais vantagens do teste da DQO são:

- o teste gasta apenas de 2 a 3 horas para ser realizado;
- o resultado do teste dá uma indicação do oxigênio requerido para a estabilização da matéria orgânica; e
- o teste não é afetado pela nitrificação, dando uma indicação da oxidação apenas da matéria orgânica carbonácea (e não da nitrogenada).

As principais limitações do teste da DQO são:

- no teste da DQO são oxidadas, tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte do despejo. O teste superestima, portanto, o oxigênio a ser consumido no tratamento biológico dos despejos; e
- o teste não fornece informações sobre a taxa de consumo da matéria orgânica ao longo do tempo; certos constituintes inorgânicos podem ser oxidados e interferir no resultado (VON SPERLING, 1996).

Para o lançamento de efluentes nas classes de águas, a DQO é de no máximo 90 mg L^{-1} , segundo a legislação vigente COPAM (MINAS GERAIS, 1987).

2.15. Análise por Injeção em Fluxo

Sistemas de análise em fluxo, particularmente os sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA), têm sido utilizados principalmente para a mecanização/automação de análises químicas. Empregando esses sistemas é possível a implementação de quase todas as etapas envolvidas no processo de análise química (amostragem, separações, diluições, pré-concentrações, adição de reagentes etc). Entretanto, embora pouco explorados neste sentido,

os sistemas também apresentam grande potencialidade para a determinação de parâmetros físico-químicos, como coeficientes de difusão, viscosidade, capacidade complexante de ligantes, parâmetros cinéticos e estequiometria de reações (ROCHA, 2000).

De acordo com VALCARCEL e LUQUE DE CASTRO, (1984) a Análise por Injeção em fluxo (FIA) é uma inovação metodológica relativamente recente e importante em Química Analítica, que se caracteriza por sua simplicidade, economia de tempo e reagentes, simplicidade no manejo, precisão e exatidão de resultados. Sua extrema versatilidade a distingue das demais novas técnicas analíticas. Pode se adaptar facilmente a todo tipo de necessidades sem requerer técnicas complexas e o químico analítico pode intervir diretamente em seu funcionamento, adaptando seu próprio sistema técnico, além de controlar as variáveis químicas. A denominação da modalidade de métodos de análise contínua como Análise por Injeção em Fluxo, foi proposta por RUZICKA e HANSEN, em 1975, e pode-se afirmar que foi definitivamente aceita pela comunidade científica, apesar de alguns outros autores empregarem de maneira indistinta a denominação de “Análise em Fluxo Não-Segmentado”.

Segundo RUZICKA & HANSEN (1988), a técnica baseia-se na inserção de pequenas quantidades da amostra em solução, dentro de uma linha contendo um reagente adequado, também, em solução. Após a sua inserção, a amostra é transportada até o detector por fluxo carregador, que pode ser o próprio reagente, onde o sinal é detectado e então registrado. Como detector pode ser utilizado qualquer instrumento que indique uma variação nas propriedades físico-químicas do sistema como um colorímetro ou um potenciômetro, dentre outros.

O sistema FIA (Figura 1a) consiste, basicamente, de uma bomba peristáltica, operando com intensidade de fluxo de 0,1 a 10 ml.min⁻¹, um comutador, bobinas de homogeneização e, ou, desenvolvimento de reações químicas, um detector e um registrador. Os reagentes e a amostra são bombeados pela bomba peristáltica através de tubos condutores (teflon, polietileno, propileno) de diâmetro interno que varia de 0,5 a 1,0 mm.

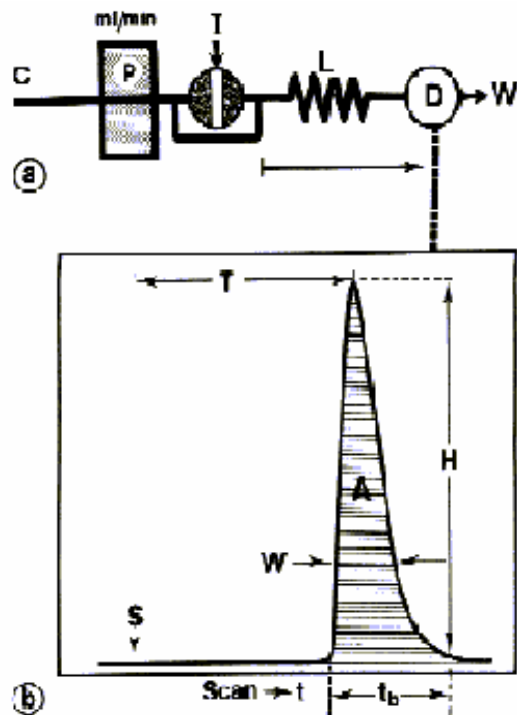


Figura 1 – (a) componentes básicos de um sistema para análise por injeção em fluxo. C: carregador; P: bomba peristáltica; I: injetor de amostra; L: bobina de reação; D: detector; W: descarte. (b) Sinal típico obtido pelo sistema. H: altura do pico; A: área do pico; W: largura do pico; T: tempo de residência; S: linha de base; t_b : e tempo de residência da amostra no detector.

A Figura 1b mostra o sinal típico obtido em sistemas FIA, os chamados fiagramas, usando-se um espectrofotômetro como detector. A altura H está relacionada com a concentração da amostra. O tempo de residência, T, decorrido entre o ponto de inserção da amostra e o máximo do pico é o tempo transcorrido entre a inserção e a detecção do pico transiente. A resposta é, geralmente, rápida por que t_b usualmente situa-se entre 5 a 20 segundos. Isto possibilita, na maioria dos casos, duas ou mais determinações por minuto.

Desde sua introdução, a versatilidade dos sistemas FIA permite que o método seja adaptado a diferentes detectores e técnicas usando numerosas montagens de tubulações.

A técnica FIA permite que as determinações possam ser efetuadas antes que a reação atinja o seu estado de equilíbrio. Isto aumenta a flexibilidade no uso desta técnica, pois ela pode ser aplicada tanto a sistemas que apresentam cinética rápida como também àqueles de cinética lenta. O fato de uma reação lenta não ter o seu produto completamente formado na linha no

momento da sua passagem pelo detector, influirá apenas na sensibilidade do método (ou na velocidade de amostragem caso se use a técnica de *Stopped-Flow*), mas se as respostas forem reprodutíveis, a técnica FIA poderá ser aplicada. A sensibilidade de determinações envolvendo reações com cinéticas lentas podem ser aumentadas usando-se a técnica *Stopped-Flow*. Esta técnica é baseada na interrupção do fluxo em intervalos de tempo regulares. Isto pode ser efetuado automaticamente adaptando-se dispositivos eletrônicos à bomba peristáltica ou ao comutador, possibilitando um bombeamento de reagentes e amostra. Na falta de tais dispositivos, uma outra opção seria a de se fazer modificações nas linhas de fluxo no comutador, de modo a se parar o fluxo manualmente

A técnica FIA tem se mostrado muito útil em estudos de especiação, mas seu potencial ainda não foi totalmente percebido. Métodos sugeridos até agora só se preocuparam com determinação de dois estados de oxidação de um elemento, mas há grande potencial para desenvolver métodos para sistemas mais complexos (LUQUE DE CASTRO, 1986).

2.16. Espectrofotometria de Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica é uma técnica largamente utilizada em análises rotineiras, em virtude de seu baixo custo de operação em relação a outras técnicas analíticas, de sua facilidade em poder analisar grande número de amostras em pouco tempo, sendo, assim, um dos métodos mais difundidos na determinação de traços de metais. Cerca de 60 elementos químicos podem ser determinados por esta técnica, porém, quando a especiação química é requerida, devem-se empregar técnicas de separação (KORN et al., 1994).

O preparo das amostras deve ser bastante cuidadoso e obedecer às regras usuais da Química Analítica Clássica, dependendo do material e da concentração do elemento a dosar. Casos especiais exigem dissoluções específicas, normalmente citadas nos manuais dos instrumentos. Os reagentes utilizados devem ser de alta pureza e os aparelhos de medida os mais precisos possíveis.

A chama de ar-acetileno é a mais usada nas análises, sendo aplicada a aproximadamente 35 elementos (OSÓRIO NETO, 1996).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e Preservação das Amostras de Água

As amostras foram coletadas em Ubá e Dores de Campos-MG, cidades situadas na Zona da Mata Mineira, a 435 e 1.048 m de altitude respectivamente.

A coleta em Ubá foi realizada no dia 12 de agosto de 2002, um dia ensolarado, típico da estação seca de inverno. Foram escolhidos cinco pontos de coleta ao longo do curso d'água (Figura 2). O ponto 1 está na nascente do ribeirão onde se considera não haver contaminação por efluentes industriais. O ponto 2 está à montante do descarte de uma indústria de móveis de aço. O ponto 3 está à montante dos descartes das indústrias de beneficiamento de caulim e de galvanoplastia. O ponto 4 situa-se em local com grande concentração de despejo de esgotos domésticos. O ponto 5 encontra-se mais afastado da área urbana, porém, está logo após o descarte do Matadouro Municipal.

Em Dores de Campo, a coleta foi realizada no dia 23 de outubro de 2002, um dia nublado de primavera. Foram escolhidos seis pontos de coleta ao longo do curso d'água, sendo os pontos 1 e 4 considerados como não receptores de efluentes industriais dos Ribeirões Açude e Patusca, respectivamente. Os pontos 2 e 3 situam-se após o descarte dos Curtumes, sendo que o ponto 3 está à montante dos Curtumes São Marcos e Arruda. O ponto 5 está à montante do Ribeirão Patusca depois que este recebe as águas do Ribeirão Açude. E o ponto 6, está bem afastado dos despejos industriais e

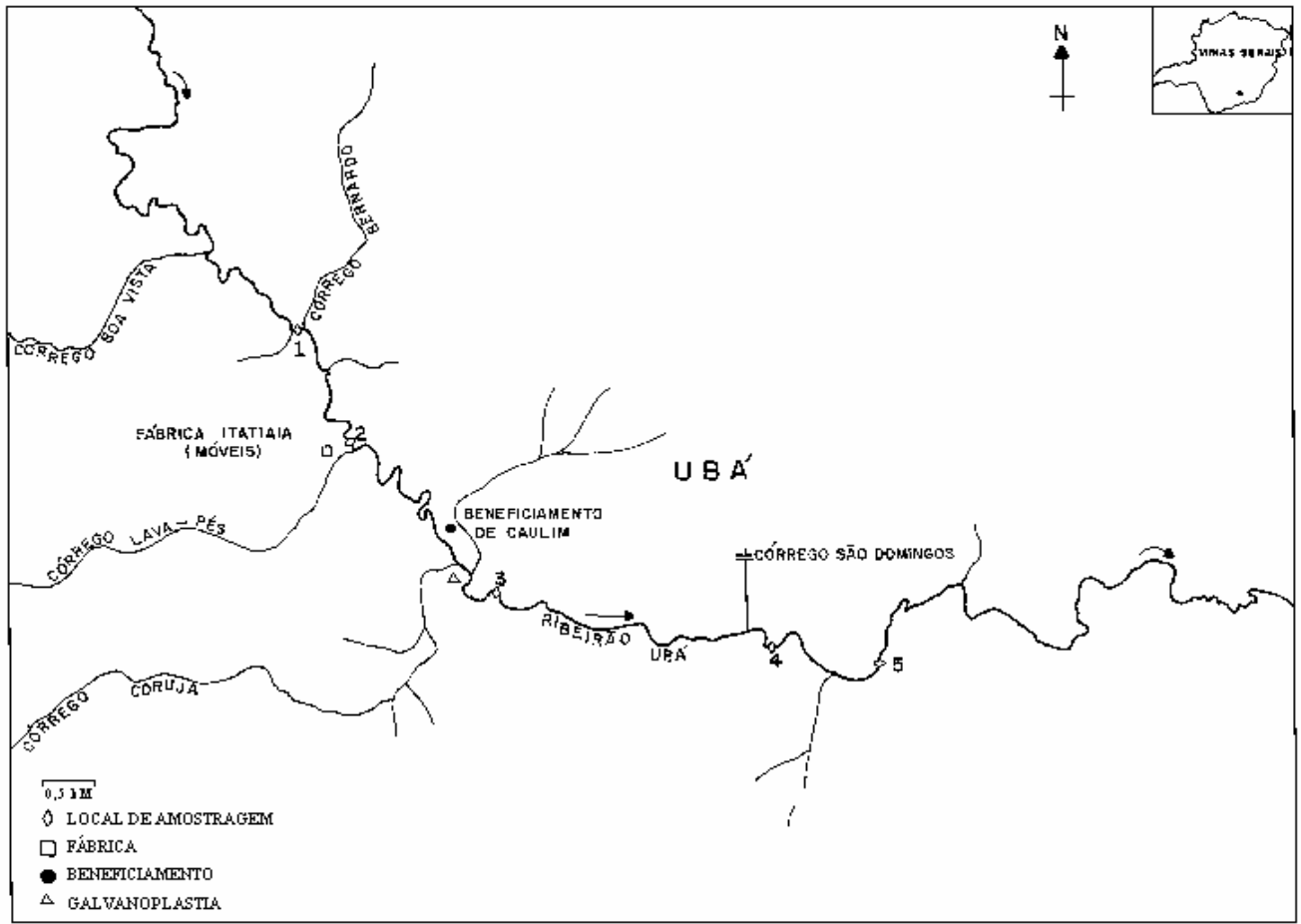


Figura 2 – Localização dos sítios de amostragem da cidade de Ubá-MG.

domésticos (Figura 3). É importante ressaltar que choveu no dia anterior á coleta, o que pode influir nos resultados aqui apresentados, devido a um maior fator de diluição do curso d'água.

As amostras coletadas foram separadas em quatro grupos para análise, de acordo com as necessidades de armazenamento e preservação dos elementos a serem determinados (Quadro 5).

Quadro 5 – Grupo de amostras de água para análise

Grupo	Finalidade
1	Ferro
2	Crômio
3	Metais (concentração total)
4	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , DQO e material particulado

As amostras de água de ribeirão e efluentes industriais foram coletadas, manualmente, através de um coletor de PVC e depois transferidas para frascos de polietileno de 1.000 mL de capacidade, previamente descontaminados no laboratório, com solução de ácido nítrico a 10%, para amostras dos grupos 1, 2 e 3, e solução de ácido clorídrico a 10%, para as amostras do grupo 4, em seqüência, banho de detergente concentrado, água deionizada e ambientalizados com água do próprio local de coleta.

As amostras destinadas às análises do grupo 1 foram acidificadas no local com ácido clorídrico (20 ml L⁻¹) pH ≈ 2, a fim de se obter uma concentração final de 0,24 mol L⁻¹ (FILHO, 1992). As amostras do grupo 2 foram acidificadas no local com ácido sulfúrico (0,8 ml L⁻¹) a pH ≈ 2 (ROCHA 1983). As amostras do grupo 3 foram acidificadas no local com ácido nítrico (0,8 ml L⁻¹) a pH ≈ 2. Para as determinações do grupo 4, as amostras foram mantidas *in natura* (GREENBERG et al., 1992).

Para a preservação das amostras mantiveram-se as mesmas sob resfriamento com gelo, em caixas de isopor, até a chegada ao laboratório, as quais foram analisadas imediatamente. O armazenamento máximo para nitrito é de 48 horas e para nitrato é de 24 horas, segundo a Associação Americana de Saúde Pública (GREENBERG et al., 1992).

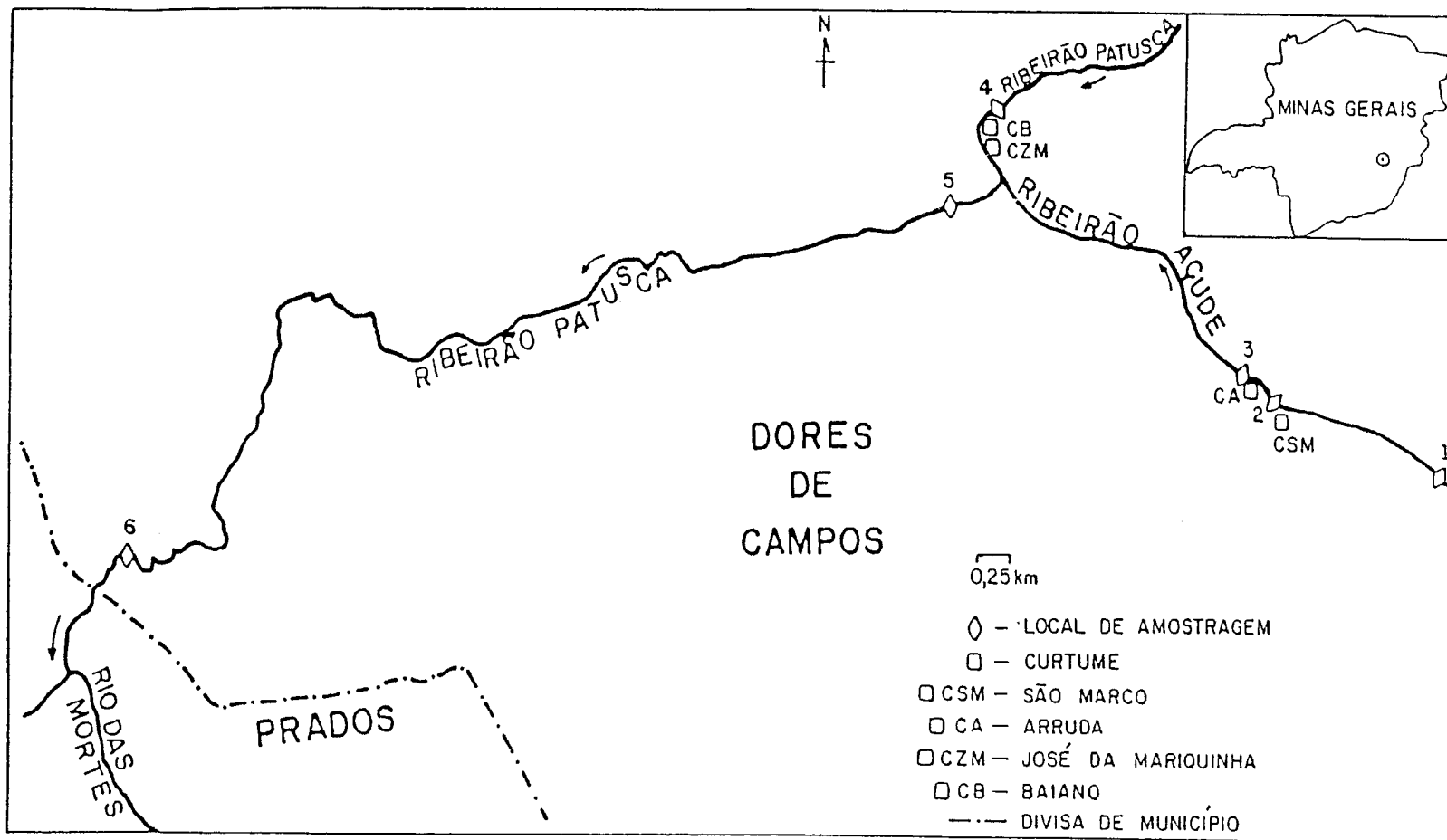


Figura 3 – Localização dos sítios de amostragem da cidade de Dolores de Campos-MG.

Os reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico, da marca MERCK ou equivalente. Foram feitos ensaios em branco para verificar qualquer contaminação.

Toda vidraria utilizada durante as análises, foram conservadas em banho ácido (HNO_3 ou HCl) 10% v/v, depois lavados com detergente, água corrente e água destilada, para evitar qualquer tipo de contaminação.

Todo resíduo gerado durante a realização dos experimentos, foram devidamente tratados no laboratório, e enterrados em buracos revestidos por concreto.

3.2. Tratamento Prévio das Amostras no Laboratório

Após a coleta, como estratégia preliminar de fracionamento, filtraram-se as amostras. Esta filtração foi feita com auxílio de uma bomba de vácuo da marca Quimis, modelo Q-355 B, com pressão média de 250 mmHg, através de um sistema de filtragem da marca Marconi, usando filtros de membrana HA em éster de celulose (acetato de celulose), de porosidade 0,45 μm , 0,47 mm de diâmetro, branca e lisa. Este processo divide os componentes da amostra nas frações “solúvel” e “insolúvel” (URE e DAVIDSON, 1995).

Durante a filtração, descartaram-se os primeiros 60 mL, para que fosse possível lavar o frasco coletor com a própria amostra e para eliminar possível contaminação, devido à placa de vidro utilizada no processo de filtração.

No decorrer das análises no laboratório, as amostras de água foram mantidas em freezer a 4 °C, enquanto necessário (GREENBERG et al., 1992).

3.3. Análise da Água

3.3.1. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido

Os valores de pH, temperatura e condutividade elétrica foram obtidos no próprio local de amostragem, utilizando-se um medidor portátil de pH e temperatura da marca WTW modelo 330i, e a condutividade foi medida usando um medidor portátil de condutância da marca Schott Gerate modelo handylab LF1. As determinações foram realizadas em um volume de água

(aproximadamente 1 litro) contido no próprio coletor de PVC e o mostrador digital do aparelho indicando o parâmetro a ser medido.

Em etapa anterior às determinações, foi realizada a calibração do aparelho utilizando para as medidas de pH soluções-padrão de pH 4,0 e 7,0 e, para a condutividade elétrica, solução de KCl 0,01 mol/L (com condutividade-padrão de 1.413 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Os valores das concentrações de oxigênio dissolvido, em mg L^{-1} , foram obtidos utilizando-se o medidor portátil de oxigênio dissolvido da marca YSI modelo 95. As determinações foram realizadas mergulhando o eletrodo sensível ao O_2 no curso d'água.

O armazenamento máximo recomendado/permitido para a determinação da condutividade elétrica é de 28 dias/28 dias (se necessário, a preservação da amostra deve ser feita sob refrigeração), para a temperatura não é permitido armazenamento, para o pH é de 2 h/armazenamento não permitido e para o oxigênio dissolvido é de 0,5 h/armazenamento não permitido; segundo a Associação Americana de Saúde Pública (GREENBERG et al., 1992).

3.3.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Com a finalidade de determinar a DQO na fração solúvel, usaram-se os reagentes constituintes de um “kit” de soluções da marca MERCK. Esta determinação foi realizada no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da UFV.

O método do dicromato foi usado para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) nas amostras. A DQO é definida em miligramas de oxigênio consumido por litro da amostra, sob as condições padronizadas do teste.

As amostras foram filtradas a vácuo, em papel de acetato de celulose com porosidade média de 0,45 μm .

A matéria orgânica contida na amostra, quando presente, foi oxidada com uma quantidade conhecida de 1,5 mL de solução contendo dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e sulfato de mercúrio ($\text{Hg}_2(\text{SO}_4)$), em meio fortemente ácido. Foram adicionados 3,5 mL de uma solução de sulfato de prata ($\text{Ag}_2(\text{SO}_4)$), em 2,5 mL de amostra. O sulfato de prata é adicionado como catalisador da oxidação de certos grupos de compostos orgânicos e o sulfato de mercúrio

para eliminar interferência decorrente de cloretos. Uma amostra de água deionizada foi tratada sob as mesmas condições e usada como branco.

As cubetas de reação foram colocadas no termoreator TR 300 da MERCK, por 2 horas, a 148 °C, sendo removidas após este tempo e deixadas para esfriar por 15 minutos. Então, a determinação foi efetuada por fotometria, utilizando um fotômetro SQ 200 da MERCK, no comprimento de onda de 585 nm (PIRES, 2000).

3.3.3. Determinação da Concentração Total de Metais

A determinação da concentração total de Al foi realizada pelo método de análise por injeção em fluxo, utilizando a configuração descrita no item 3.3.5.

A determinação da concentração total de Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn, foi realizada segundo o procedimento descrito por GREENBERG et al. (1992).

Para isso, foram transferidos 50 mL de amostra de água para béqueres de vidro de 250 mL. Foram adicionados, então, 10 mL de mistura ácida 1:1 (v/v) dos ácidos nítrico e perclórico, concentrados, aquecendo-se, em seguida, em chapa aquecedora a 150 °C até quase a secura. Em seguida, foram adicionados mais 10 mL da mistura ácida, aquecendo novamente até quase a secura.

Após filtração do conteúdo dos béqueres em papel-filtro quantitativo da marca QUANTY JP, nº 41, os filtrados foram recolhidos em balões volumétricos de 25 mL, sendo o volume destes aferidos com solução de ácido nítrico a 1% (v/v). As concentrações dos metais nas soluções foram, então, determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908 AA, para Ca foi utilizada chama óxido nitroso-acetileno, enquanto para os demais elementos foi usada chama ar-acetileno.

O armazenamento máximo recomendado/permitido para a determinação da concentração total de metais em águas é de 6 meses/6 meses, se necessário, a preservação das amostras deve ser feita adicionando-se HNO₃ até pH menor que 2,0, segundo a Associação Americana de Saúde Pública (GREENBERG et al., 1992).

3.3.4. Determinação da Concentração de Metais no Material Particulado em Suspensão

A obtenção do material particulado foi conduzida através da filtração de 500 ml das amostras de água. A filtração foi realizada em bomba de vácuo, utilizando membrana filtrante de acetato de celulose (porosidade 0,45 μm) da marca Milipore.

Logo após a filtração, as membranas filtrantes, contendo o material particulado, foram secas ao ar livre por 48 horas e submetidas à digestão ácida em chapa aquecedora a 150 °C, segundo metodologia adaptada da literatura (TORRES, 1992). Com esta finalidade, as membranas filtrantes foram transferidas para béqueres de vidro de 250 ml, adicionando-se em seguida, 10 mL de uma mistura 1:1 de ácido nítrico e perclórico concentrados. Os béqueres foram transferidos para uma chapa aquecedora e o material foi aquecido até quase a secura.

Em seguida, foi feita filtração por meio de papel de filtro quantitativo, da marca QUANTY JP, nº 41. Os filtrados foram recolhidos em balões volumétricos de 25 mL, sendo os volumes dos balões aferidos com solução de ácido nítrico a 1% (v/v). Foram feitas, então, as determinações das concentrações de Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn nos filtrados em espectrofotômetro de absorção atômica.

3.3.5. Configuração Empregada e Funcionamento do Sistema de Análise por Injeção em Fluxo para Determinação de Alumínio

A Figura 4 mostra o sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) empregado na determinação de alumínio solúvel nas amostras de Dores de Campo. O sistema indica que o injetor comutador apresenta-se na posição de amostragem, a alça de amostragem (LA) está sendo preenchida com a amostra (A) e o excesso indo para descarte (L). Pela comutação do injetor (I), o volume selecionado de amostra é introduzido no percurso analítico. Sendo transportado pelo fluido carregador (C) originando uma zona de amostra reprodutiva a cada ciclo. A zona de amostra recebe por confluência o reagente R_1 (hidróxido de sódio), neutralizando-a parcialmente. Em seguida, a zona de

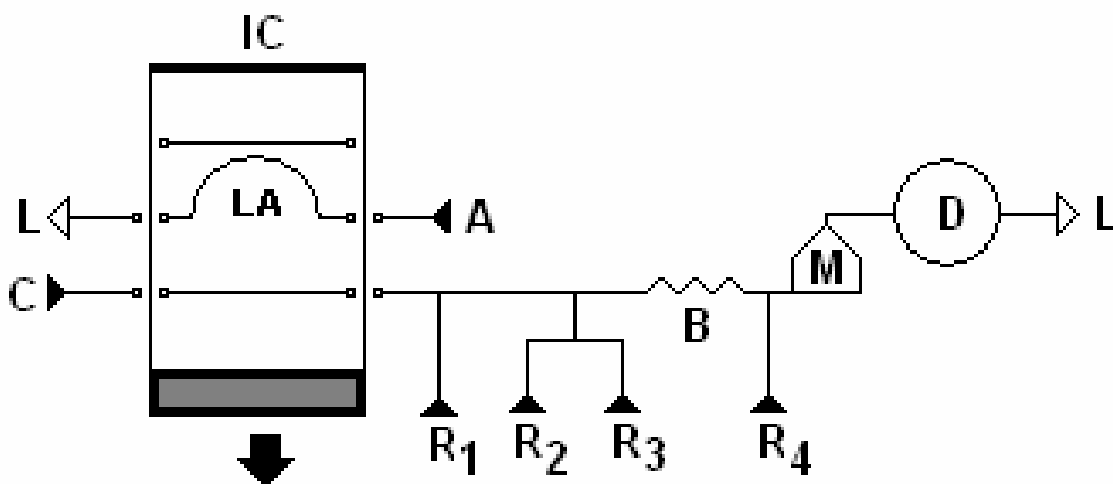


Figura 4 – Diagrama de fluxo proposto para a determinação de alumínio solúvel em águas naturais, em que: A: amostra; LA: alça de amostragem (1.000 μL); L: Lixo; C: carregador: ácido nítrico 0,014 mol L^{-1} ; IC: Injetor Comutador, R₁: hidróxido de sódio 0,25 mol L^{-1} ; R₂: ácido ascórbico 5% m/v; R₃: cianina eriocromo R 0,15% m/V; B: reator (50 cm); R₄: acetato de amônio 10 mol L^{-1} ; M: câmara de mistura (100 μL); e D: detector (espectrofotômetro em 535 nm), e sendo refletida pela altura de pico registrado durante a passagem da zona de amostra através da cubeta de fluxo, corresponde ao teor de alumínio.

amostra recebe por confluência os reagentes R₂ (ácido ascórbico) e R₃ (cianina) já misturados, tendo início a redução dos íons férricos e a formação do complexo com alumínio que se processa ao longo do reator B.

Na próxima etapa, a zona da amostra recebe também por confluência o reagente R₄ (acetato de amônio) para a tamponação, sendo homogeneizada na câmara M antes de atingir o detector espectrofotométrico (D). A absorbância é medida em 535 nm. no espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50, que se apresenta interfaceado a um microcomputador.

3.3.6. Configuração Proposta e Funcionamento do Sistema de Análise por Injeção em Fluxo para Especificação de Nitrito e Nitrato

Para determinação simultânea de nitrito e nitrato, foi empregado um sistema FIA com detecção espectrofotométrica. A Figura 5 apresenta o sistema FIA usado para determinação simultânea de nitrito e nitrato. O sistema possui um injetor comutador (IC) que contém em uma de suas seções uma coluna de vidro de 9,0 cm de comprimento por 0,3 cm de diâmetro interno, que se

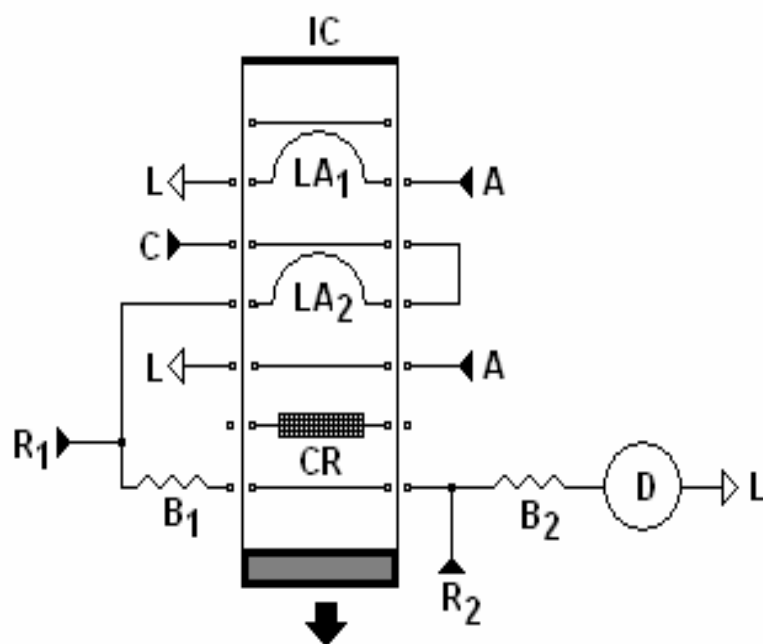
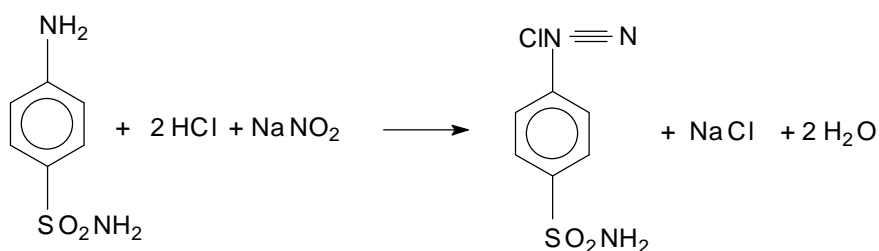


Figura 5 – Sistema FIA usado para determinação simultânea de nitrito e nitrato. IC: injetor comutador; LA₁ e LA₂: alça de amostragem (125 µL); A: amostra (1,4 ml min⁻¹); L: Lixo; B₁ e B₂: bobinas de reação (40 cm e 50 cm); C: via carregadora de água deionizada (2,2 ml min⁻¹); CR: coluna redutora de cádmio cobreado (2,0 mm i.d e 9,0 cm); R₁: solução contendo 20 g de sulfanilamina, 1 g de dicloro n-(1-naftil)-etilenodiamônio em 100 mL de ácido fosfórico 80% (m/v) e diluída para 1L com água (1,0 ml min⁻¹); R₂: solução contendo 100 g de cloreto de amônio, 20 g de tetraborato de sódio e 1 g de Na₂EDTA em 1 L de água (0,7 ml min⁻¹); e D: espectrofotômetro em 540 nm.

apresenta cheia com grãos (<1,5 mm) de cádmio cobreado, usada para reduzir o nitrato, contido na amostra, a nitrito. A redução do nitrato com cádmio cobreado ocorre na presença de cloreto de amônio. Assim, com o sulfato produzido, a sulfanilamida é separada e o produto formado se une com o N-1-naftil-etilenodiamina para formar uma tintura azo altamente colorida, que é medida a 540 nm (GINÉ et al., 1980).

O princípio do método consiste na comparação das cores produzidas pelo tratamento da amostra e dos padrões com sulfanilamida e bicloridrato de N-(1- naftil)-etilenodiamina.

A sulfanilamina reage com o íon nitrito formando o sal de diazônio.



O bicloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina reage com o sal de diazônio e forma o p-(4-etilenodiamino-1-naftilazo) benzenosulfonamida (cor púrpura), sendo a proporção da coloração proporcional à quantidade de íons nitrito (PIRES, 2000).

A coluna redutora foi preenchida com cádmio metálico que foi picado com alicate e peneirado numa peneira de 1,5 mm. Agitou-se este cádmio em solução 2 mol L^{-1} de ácido clorídrico por alguns minutos e lavou-se com água destilada. Em seguida, agitou por aproximadamente 1 minuto em 100 mL de uma solução de sulfato de cobre a 2%. O líquido sobrenadante é decantado e o cádmio cobreado é lavado com água destilada até se livrar do cobre precipitado. O cádmio cobreado é retido dentro da coluna com lã de vidro (HENRIKSEN, 1970) ou espuma.

Neste sistema, o injetor comutador (IC) emprega a introdução de dois volumes de amostra (LA_1 e LA_2), um na posição de amostragem (LA_2) e outro na posição de introdução de amostra (LA_1). Quando em posição de introdução de amostra (LA_1), a coluna redutora é colocada na linha carregadora e todo nitrato contido na amostra é reduzido a nitrito, obtendo-se o sinal referente a nitrato mais nitrito. Ao se mudar o injetor para a posição de amostragem (LA_2), é obtido o sinal referente à concentração de nitrito. O sinal referente ao nitrato é obtido pela diferença entre o sinal do nitrito mais nitrato e o sinal do nitrito corrigido.

3.3.7. Configurações Propostas e Funcionamento dos sistemas de análise por Injeção em Fluxo para Especificação de Ferro e Crômio

Para a especificação de ferro e crômio foi utilizada a técnica de FIA com detecção espectrofotométrica. Para tanto, foram desenvolvidos sistemas de injeção em fluxo que permitem a análise simultânea de Fe (II)/Fe (III) e Cr (III)/Cr (VI), constituídos de uma bomba peristáltica Gilson, modelo Minipuls 3, e de um injetor tipo proporcional (Figuras 6 e 7). Foram empregados, como reagentes cromogênicos, a 1,10-fenantrolina e a 1,5-difenilcarbazida na determinação simultânea das espécies de Fe e Cr, nesta ordem.

A aquisição dos dados foi realizada com o espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50, que se apresenta interfaceado a um microcomputador. As medidas foram feitas a 512 e 540 nm para Fe e Cr, respectivamente.

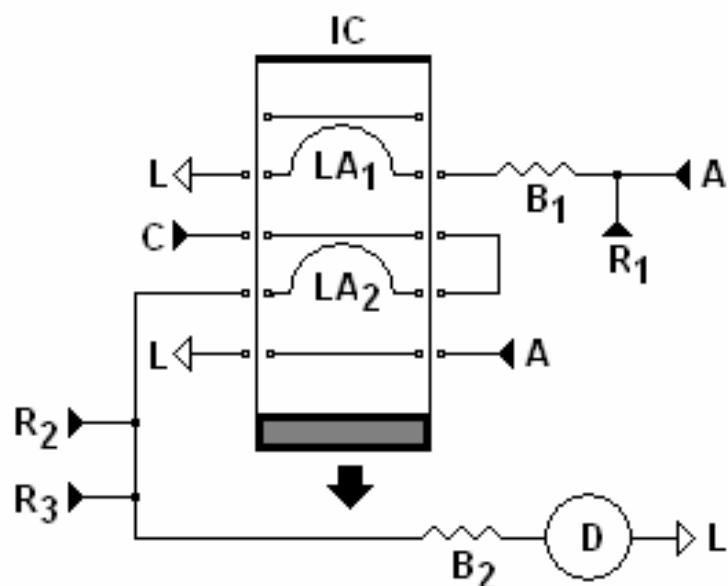


Figura 6 – Sistema FIA usado para a especiação simultânea de Fe (II)/Fe (III). A: amostra; B₁ e B₂: bobinas de reação (comprimento 0,30 e 0,75 m); C: carregador (HCl 0,24 mol L⁻¹); D: detector (célula espectrofotométrica em fluxo, $\lambda = 512$ nm); IC: injetor comutador; LA₁ e LA₂: alça de amostragem (660 μ L); L: lixo; R₁: ácido ascórbico 1% m/v; R₂: tampão pH 5,5 (ácido acético/acetato de amônio); R₃: 1,10-fenantrolina 0,25% m/v.

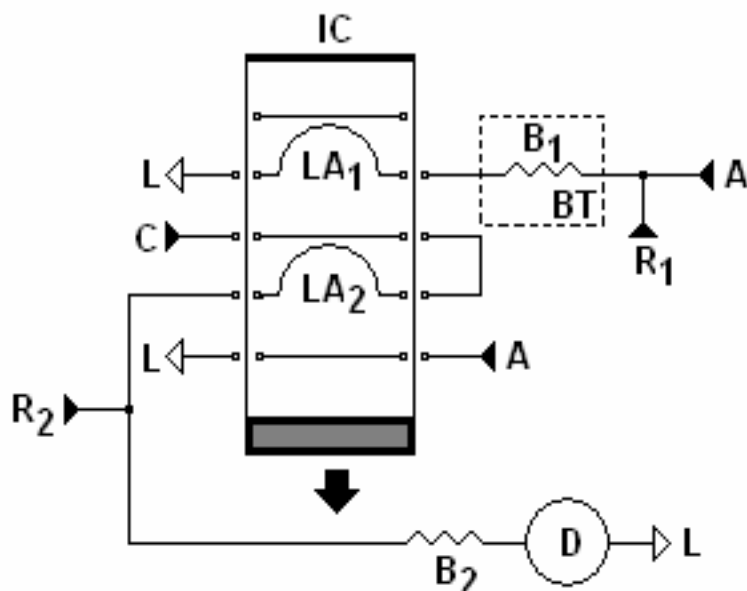


Figura 7 – Sistema FIA usado para a especiação simultânea de Cr (III)/Cr (VI). A: amostra; B₁: bobina de oxidação (comprimento 1,0 m); B₂: bobina de reação (comprimento 0,50 m); BT: banho termostático (45 °C); C: carregador (HNO₃ 0,8 mol L⁻¹); D: detector (célula espectrofotométrica em fluxo, $\lambda = 540$ nm); IC: injetor comutador; LA₁ e LA₂: alça de amostragem (150 μ L); L: lixo; R₁: (NH₄)₄ Ce(SO₄)₄·2 H₂O 0,048% m/v; R₂: DPC 0,17% m/v.

Nestes sistemas, o injetor comutador (IC) emprega a introdução de dois volumes de amostra (LA_1 e LA_2), um na posição de amostragem (LA_2) e outro na posição de introdução de amostra (LA_1). O sistema FIA da Figura 6 foi empregado na determinação da concentração de ferro (II) e ferro total. Quando em posição de amostragem é obtido o sinal referente à concentração de ferro (II), passando para a posição de introdução da amostra, determina-se o sinal referente à concentração de ferro total. A concentração de ferro (III) é determinada pela diferença entre o sinal referente à concentração de ferro total e o referente ao ferro (II).

As concentrações de crômio (III) e crômio (VI) são obtidas da mesma forma que a citada acima para o ferro, ou seja, quando em posição de introdução da amostra é obtido o sinal referente à concentração de crômio total, e quando em posição de amostragem, é obtido o sinal referente ao Cr (VI). A concentração de crômio (III) é determinada por diferença entre o sinal referente à concentração de crômio total e o referente ao crômio (VI). A figura 7 apresenta o sistema proposto para especificação de Cr.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de água coletadas, segundo a legislação ambiental brasileira, através da Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 20, de 18 de junho de 1986, são classificadas como águas de classe 2.

Foram escolhidos os rios que cortam as cidades de Ubá e Dolores de Campos para serem estudados.

A cidade de Ubá foi escolhida por ser uma referência regional. É uma das maiores cidades da Zona da Mata Mineira e o maior pólo moveleiro do Estado. Além disso, o Ribeirão Ubá recebe despejos de esgotos domésticos e de indústria de beneficiamento de caulim, galvanoplastia e matadouros.

A cidade de Dolores de Campos foi escolhida por ter como uma das principais fontes de renda e empregos, indústrias de curtimento de couros e fabricação de calçados, que despejam seus efluentes nos Ribeirões Açude e Patúsca, sem qualquer tipo de tratamento.

Portanto, este trabalho visa determinar os problemas ambientais que estes despejos estão provocando ou poderão vir a provocar, bem como testar a eficiência e confiabilidade dos sistemas FIA desenvolvidos e utilizados para determinação de crômio, ferro, nitrito e nitrato.

4.1. pH

O pH deve ser considerado na caracterização de corpos d'água, pois os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, em consequência, alterações bruscas no pH da água podem acarretar a redução dos organismos presentes nesta. Valores fora das faixas recomendadas podem alterar o sabor da água e contribuir para a corrosão do sistema de distribuição de água, ocorrendo com isso uma possível extração de elementos como ferro, cobre, chumbo e zinco, dificultando, assim, a descontaminação das águas (CETESB, 2001). Mede-se, costumeiramente, o potencial hidrogeniônico da água a fim de se possibilitar o controle da corrosão, da quantidade de reagentes necessários à coagulação, da proliferação de microorganismos, da eficiência na remoção de bactérias e verificar se a água em relação ao pH se enquadra dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira (VON SPERLING, 1996).

Embora este parâmetro, em ambientes aquáticos, esteja diretamente relacionado com a disponibilidade de nutrientes para as plantas, influenciando uma série de reações (FROSTNER e WITTMANN, 1981), definindo mecanismos de sorção e alterando o equilíbrio químico (JORDÃO et al., 1990), não foram encontradas variações bruscas que merecessem argumentação.

No Quadro 6, são apresentados os valores de pH, determinados nos locais das coletas das amostras, para as localidades estudadas. Como pode ser observado, todos os valores de pH mostraram-se dentro da faixa limitada (6 a 9) para águas de Classe 2 (BRASIL, 1986).

Quadro 6 – Valores de pH das amostras de água

	pH					
	VPLB ^a	NRSB ^b	NRES ^c			
	6,0 – 9,0	6,1	6,4			
Localidade	Sítio					
	1	2	3	4	5	6
Ubá	7,1	6,9	6,9	6,9	7,1	
Dores de Campos	6,3	6,6	7,5	6,4	6,9	6,6

^a Valores estabelecidos pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986) para águas de classe 2.

^b Nascente do Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG (JORDÃO et al., 1999a).

^c Nascente do Ribeirão Espírito Santo, Belmiro Braga-MG (JORDÃO et al., 1999).

Os valores de pH, levemente alcalinos, normalmente encontrados em cursos d'água nas proximidades de curtumes são devidos, em geral, aos lançamentos de dejetos com elevado pH. Na operação realizada no caleiro para a retirada do pêlo da matéria-prima, são empregados, dentre outros produtos como sulfeto e aminas, a cal para elevação do pH. Por isso, os sítios localizados após as descargas normalmente sofrem leve acréscimo no pH (SILVA, 1997). Isto pode ser observado no sítio 3 de Dores de Campos, situado a aproximadamente 50 m após o descarte do curtume Arruda, que apresentou o meio mais alcalino (pH = 7,5).

Em Dores de Campos, observa-se um pequeno acréscimo dos valores de pH nos sítios 2 e 5 (6,6 e 6,9, respectivamente), situados próximos às descargas dos curtumes, bem como no sítio 6 (6,6), que situa-se mais afastado das descargas, em relação aos sítios 1 e 4 (6,3 e 6,4) que estão situados antes dos pontos de descarga, e em relação às nascentes dos ribeirões São Bartolomeu (Viçosa-MG) e Espírito Santo (Belmiro Braga-MG).

No ribeirão Ubá, em Ubá-MG, todos os valores de pH estão bem próximos à neutralidade, demonstrando que os descartes industriais ocorridos não estão afetando tal parâmetro.

4.2. Temperatura

As variações de temperatura fazem parte do regime climático normal, e os corpos d'água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical; a temperatura superficial é influenciada por fatores como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (CETESB, 2001).

Alguns tipos de efluentes industriais (usinas termoelétricas e indústrias canavieiras, por exemplo), podem ocasionar poluição térmica com elevados acréscimos de temperatura no corpo receptor.

Temperaturas elevadas aumentam a taxa das reações químicas e biológicas, diminuem a solubilidade dos gases e aumentam a taxa de transferência de gases, o que pode gerar mau cheiro, no caso da liberação de odores desagradáveis (VON SPERLING, 1996).

O controle da temperatura no meio aquático desempenha papel importante neste meio, condicionando as influências de uma série de parâmetros físico-químicos como, por exemplo, a pressão de vapor e a solubilidade de diversas substâncias, que aumentam com a elevação da temperatura. Os organismos aquáticos apresentam uma faixa de tolerância às variações de temperatura, e isto pode influenciar a migração dos peixes, desova e incubação dos ovos (CETESB, 2001).

A solubilidade do oxigênio em água, para uma mesma altitude e salinidade de água; reduz de 14,74 mg L⁻¹ a 0 °C para 7,03 mg L⁻¹ a 35 °C. Em elevadas temperaturas, a redução da concentração de oxigênio dissolvido associada com o aumento da respiração de organismos aquáticos, freqüentemente, causa condições favoráveis à elevação da DBO e severa depleção de oxigênio na água (MANAHAN, 1995).

Os valores de temperatura obtidos nas amostras de água encontram-se apresentados no Quadro 7. Os resultados mostram concordância com aqueles de outras regiões utilizadas como termo de comparação. Pode-se observar que as temperaturas das amostras estão dentro do limite permitido, inferior a 40 °C, para o padrão de lançamento de efluentes nas coleções de águas (COPAM, 1987). Isto significa que os efluentes industriais e domésticos lançados nos rios estudados, não estão alterando bruscamente sua temperatura.

Quadro 7 – Valores de temperatura das amostras de água

	Temperatura (° C)					
	RJM ^a		RP ^b	RPI ^c	RM ^d	
	14,9 ^e – 26,0 ^f		16,0 – 27,9	16,0 – 27,9	21,8 – 26,2	
Localidade	Sítio					
	1	2	3	4	5	6
Ubá	21,0	24,5	26,0	23,8	25,9	
Dores de Campos	20,1	20,4	20,8	20,1	19,7	19,3

^{a,b,c} Rios Jundiáí Mirim, Piracicaba e Piraí, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2001).

^d Rio Muriaé, Muriaé-MG (RIBEIRO, 2002).

^e Menor valor.

^f Maior valor.

4.3. Condutividade Elétrica

A condutividade é a medida da capacidade que uma solução aquosa apresenta de transportar uma corrente elétrica. Esta capacidade depende da presença de íons, de sua concentração total, da mobilidade e da temperatura (GREENBERG et al., 1992). Ela é boa indicadora das modificações na composição da água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes.

Altos valores de condutividade indicam elevadas quantidades de substâncias iônicas dissolvidas e podem indicar características corrosivas da água. A condutividade indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, além de variações de pH e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes (CETESB, 2001). A monitoração condutimétrica de rios e lagos é usada para controlar a poluição (GREENBERG et al., 1992).

A condutividade da água destilada nos laboratórios geralmente tem um limite de 0,5 a 3 $\mu\text{S cm}^{-1}$; a água potável nos Estados Unidos encontra-se entre 50 a 1500 $\mu\text{S cm}^{-1}$; e a de esgotos industriais estão normalmente acima de 10.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (VON SPERLING, 1996)

Observa-se que todos os sítios de amostragem de Ubá e Dores de Campos apresentam valores de condutividade elétrica elevados (Quadro 8), tomando por comparação a condutividade da água destilada usada nos laboratórios e as condutividades encontradas em cursos d'água não-contaminados, como no rio Pimenta-MA, rio perene, caracterizado por um baixo declive, de pequeno porte, que constitui parte da bacia hidrográfica da Ilha de São Luís, desaguardo em áreas de dunas e praias (TANAKA et al., 1997) e na bacia do rio Negro-AM, considerado o mais importante dentre as centenas de afluentes do rio Amazonas, sendo uma das características mais importantes do rio Negro a quase completa ausência de material em suspensão e a intensa cor das águas, que varia de marrom-escuro a preto (KUCHLER et al., 1999).

Em Ubá, observa-se um crescimento gradativo da condutividade elétrica do sítio 1 ao 5, que pode ser atribuído ao aumento da vazão de esgotos domésticos e industriais à medida que o rio atravessa o perímetro urbano da

Quadro 8 – Valores de condutividade elétrica das amostras de água

Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)						
	AD ^a	RPI ^b	RN ^c			
	0,5 – 3	0,7 ^d – 1,7 ^e	8,8 – 28,6			
Localidade	Sítio					
	1	2	3	4	5	6
Ubá	74	152	192	257	391	
Dores de Campos	33	66	575	97	477	152

^a Água destilada (VON SPERLING, 1996).

^{b,c} Rios Pimenta (MA) e Negro (AM), respectivamente (KUCHLER et al., 1999).

^d Menor valor.

^e Maior valor

cidade, os quais podem apresentar elevadas concentrações de íons, como, por exemplo, o cloreto, constituinte comum da alimentação humana e animal.

Em Dores de Campos houve um crescimento da condutividade elétrica do sítio 1 ao 3, sendo que o sítio 3, situado a aproximadamente 50 m após o descarte do curtume Arruda, apresentou o maior valor. Apesar do sítio 5 receber mais efluentes que o sítio 3, ele sofre um aumento em seu volume de água, por receber as águas do Ribeirão Açude, ocasionando uma maior diluição dos resíduos, e, conseqüentemente, valores menores de condutividade elétrica. À medida que o rio segue seu curso normal, se afastando da cidade, a condutividade elétrica diminui, como pode ser observado pelos valores dos sítios 5 e 6, devido à diminuição de efluentes lançados e à sua recuperação natural.

Valores de condutividade entre 199 e 909 μScm^{-1} foram encontrados nas águas do Ribeirão Timotinho, na cidade de Timóteo, região industrializada de Minas Gerais (PIRES, 2000). PEREIRA (2000) encontrou valores de condutividade elétrica acima de 8.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ em água de rio que corre próximo à estação de beneficiamento de caulim em Muriaé-MG. SOUZA (1999), durante o monitoramento da qualidade da água da Estação de Tratamento de Água I (ETA I), localizada no Ribeirão São Bartolomeu, no período compreendido entre dezembro de 1997 e setembro de 1998, encontrou um valor médio de condutividade elétrica de 0,061 μScm^{-1} .

4.4. Oxigênio Dissolvido

A quantificação do oxigênio dissolvido (OD) tem sido utilizada para a determinação do grau de poluição e de autodepuração em cursos de água (VON SPERLING, 1996), pois permite verificar as condições aeróbicas em um curso d'água receptor de material poluente. A medida da concentração de oxigênio dissolvido em águas possibilita prever e estudar fenômenos de fotossíntese e corrosividade. A solubilidade do oxigênio é uma função da temperatura e da altitude local (CETESB, 2001).

Uma adequada provisão de oxigênio dissolvido é essencial para a manutenção dos processos naturais de autodepuração em sistemas aquáticos e estações de tratamento de esgotos. Por meio da medição do teor de oxigênio dissolvido, podem ser avaliados os efeitos dos resíduos oxidáveis sobre as águas receptoras e sobre a eficiência do tratamento dos esgotos, durante o processo de oxidação bioquímica (CETESB, 2001).

Baixos teores de oxigênio dissolvido indicam a presença de substâncias oxidáveis, como matéria orgânica biodegradável e íons em estado de oxidação mais baixo, como, por exemplo, o ferro (II) e o manganês (II) (VON SPERLING, 1996).

Os teores de oxigênio dissolvido a serem mantidos nos corpos d'água são estipulados através de legislação. Os valores variam em função da Classe em que o corpo d'água está classificado, conforme pode ser observado no Quadro 9.

Quadro 9 – Teores mínimos permissíveis de oxigênio dissolvido (OD)

Classe	OD mínimo (mg L ⁻¹)
Especial	Não são permitidos lançamentos
1	6,0
2	5,0
3	4,0
4	2,0

No Quadro 10 estão apresentadas as concentrações de oxigênio dissolvido obtidas nas amostras de água. Os sítios 1 e 4 de Dores de Campos e o sítio 1 de Ubá são os únicos que se encontram acima do valor mínimo estabelecido pela legislação brasileira para águas da Classe 2. Isto indica

Quadro 10 – Valores de oxigênio dissolvido das amostras de água

Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)						
	VPLB ^a	RJ ^b	RJU ^c	RC ^d	RSB ^e	
	> 5	1,2 ^f – 9,6 ^g	0,8 – 10	0,5 – 8,2	0 – 7,7	
Localidade	Sítio					
	1	2	3	4	5	6
Ubá	8,8	2,8	2,6	1,0	0,6	
Dores de Campos	6,2	4,6	1,8	6,3	0,6	4,8

^a Valor mínimo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986) para águas da Classe 2.

^{b, c, d} Rios Jaguari, Jundiá e Capivari, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 1999).

^e Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG (RIBEIRO, 2002).

^f Menor valor.

^g Maior valor.

melhores condições de aeração e ausência de espécies químicas capazes de consumirem o OD, como, por exemplo, a matéria orgânica biodegradável.

Nos demais sítios os valores de OD foram inferiores ao permissível pela legislação, o que naturalmente pode indicar a presença de matéria orgânica, provavelmente provinda de esgotos domésticos e industriais ou outros resíduos biodegradáveis descartados ao tempo das coletas, o que conduz a um rápido decréscimo de O₂. Os sítios 4 e 5 de Ubá e 3 e 5 de Dores de Campos são os mais críticos, estando próximos à condição de anaerobiose. Assim, a vida aquática aeróbia corre sério risco, desde microorganismos até peixes. Nestes sítios de amostragem, as águas encontram-se em um elevado grau de poluição e de autodepuração. O impacto é estendido a toda a comunidade aquática, sendo cada redução nos teores dissolvidos seletiva para determinadas espécies.

Em Ubá observa-se uma diminuição gradativa do OD, partindo do sítio 1 ao 5. Tal fato pode ser atribuído ao aumento da vazão de esgotos domésticos e industriais à medida que o rio atravessa o perímetro urbano da cidade.

Em Dores de Campos, comparando-se os sítios 5 e 6, observa-se um aumento na concentração de OD, proveniente da recuperação natural do rio à medida que ele se afasta dos despejos domésticos e industriais. Isto também pode ser explicado, pelo fato do sítio 6 estar situado em uma região com muita correnteza e, portanto, com elevado grau de difusão de oxigênio na massa líquida.

Os valores de OD encontrados nas águas do Ribeirão Ubá e do Ribeirão Açude e Patusca, foram comparados com aqueles dos Rios Jaguari, Jundiá e Capivari, localizados em regiões industrializadas do Estado de São Paulo. Observa-se que o índice mais baixo de OD, foi encontrado no Rio Capivari, e o mais alto no Rio Jundiá. Mas, todos apresentam valores abaixo da concentração considerada como normal ($> 5 \text{ mg L}^{-1}$). A baixa concentração de OD encontrada nestes rios pode revelar a presença de matéria orgânica na água, indicando a degradação do meio, e podem ser atribuídas às descargas de caráter redutor, tanto de origem industrial quanto doméstica. RIBEIRO, 2002, atribuiu as baixas concentrações de OD no Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG, ao fato de que os locais de amostragem situavam-se a jusante de descargas de esgotos não-tratados contendo, portanto, maior concentração de material orgânico em suspensão.

No período compreendido entre dezembro de 1997 e setembro de 1998, SOUZA (1999) citado por RIBEIRO (2002), encontrou um valor médio de OD de $5,44 \text{ mg L}^{-1}$, durante o monitoramento da qualidade da água da Estação de Tratamento de Água I (ETA I), localizada no Ribeirão São Bartolomeu.

4.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica com o uso de agente químico (CETESB, 2001).

Os resultados das medidas de DQO encontram-se apresentadas no Quadro 11.

Vemos que os sítios 4 e 5 do Ribeirão Ubá e os sítios 3 e 5 do Ribeirão Açude e Patusca, respectivamente, são os que apresentaram valores acima do valor máximo permitido pela Legislação vigente COPAM (MINAS GERAIS, 1987), para lançamentos de efluentes nas coleções de água, isto é, 90 mg L^{-1} .

Nos sítios de amostragem do Ribeirão Ubá, percebe-se um aumento gradativo de DQO, tal fato pode ser explicado pelo acréscimo de substâncias potencialmente oxidáveis, oriundas dos esgotos domésticos e industriais. O sítio de amostragem 5 encontra-se próximo ao descarte de efluentes de um matadouro, que são ricos em ferro, também oxidado pelo dicromato de potássio (PEREIRA 2000).

Quadro 11 – Valores de demanda química de oxigênio das amostras de água

Demanda Química de Oxigênio (mg L ⁻¹) ^a						
	VMPL ^b	RSB ^c	RC ^d	RJ ^e	RJU ^f	RT ^g
	90	250 ^h – 774 ⁱ	2 – 136	3 - 28	3 - 77	16,8 – 31,9
Localidade	Sítio					
	1	2	3	4	5	6
Ubá	30,2 ± 2,0	56,9 ± 4,0	75,2 ± 4,5	133,6 ± 6,2	250,4 ± 10	
Dores de Campos	13,7 ± 0,1	75,2 ± 0,5	418,8 ± 10,1	13,7 ± 0,2	95,7 ± 5,3	16,3 ± 0,1

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão.

^b Valor máximo permitido pela Legislação vigente COPAM (MINAS GERAIS, 1987), para lançamentos de efluentes nas coleções de água.

^c Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG (RIBEIRO, 2002).

^{d, e, f} Rios Capivari, Jaguari e Jundiáí, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo).

^g Ribeirão Timotinho, Timóteo-MG (PIRES, 2000).

^h Menor valor.

ⁱ Maior valor.

Dentre todos os sítios analisados, o sítio 3 de Dores de Campos, localizado a poucos metros do ponto de descarga do curtume Arruda, foi o que apresentou o maior valor de DQO, comprovando que tal descarte é rico em matéria orgânica e compromete a qualidade das águas e da vida aquática.

O efeito diluidor ocorrido nas águas do sítio 6 de Dores de Campos, bem como a autodepuração do rio, contribuíram para a redução da concentração de DQO, quando comparado ao das águas do sítio 3.

Altos valores de DQO encontrados no rio Capivari (136 mg L⁻¹), em São Paulo, aqui usados em comparação, foram atribuídos, principalmente, a despejos de origem industrial ou, até mesmo, por uma elevada quantidade de matéria orgânica (CETESB, 1999).

RIBEIRO (2002) encontrou valores elevados de DQO no Ribeirão São Bartolomeu, em Viçosa-MG, e atribuiu tal fato à presença de substâncias oxidáveis nas águas coletadas nos sítios amostrados, decorrentes do intenso lançamento de descargas de esgoto, bem como à baixa vazão de água, com a contribuição de ferro como redutor do dicromato de potássio.

No geral os valores de DQO encontrados em Ubá e Dores de Campos estão acima dos encontrados nos rios Capivari, Jaguari e Jundiáí, localizados em regiões industrializadas do Estado de São Paulo, o que pode ser explicado pela falta de tratamento de esgotos domésticos e industriais, nas cidades de

Ubá e Dores de Campos. Tal fato se confirma, quando se comparam os valores de DQO encontrados nos Ribeirões Ubá (30,2 – 250,4), Açude e Patusca (13,7 – 418,8), nas cidades de Ubá e Dores de Campos, respectivamente, com os valores de DQO encontrados no Ribeirão Timotinho (16,8 – 31,9), na cidade de Timóteo-MG, que corre nas proximidades de uma indústria siderúrgica que faz o tratamento de seus efluentes antes de lançá-los no rio.

4.6. Metais

As concentrações totais de Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn, nas amostras coletadas em Ubá e Dores de Campos, encontram-se respectivamente nos Quadros 12 e 13. Em Ubá, a concentração dos elementos Cd, Cr e Pb estavam abaixo do limite de detecção da técnica empregada. Em Dores de Campos, além do Cd e do Pb, o Cu e o Zn, também se encontram abaixo do limite de detecção da técnica empregada.

Dentre os poluentes que podem estar contidos nos efluentes das indústrias de beneficiamento de caulim, destacam-se Fe, Zn e, possivelmente, Cd. A indústria de galvanoplastia é responsável pelo lançamento de metais pesados, como Zn, Cu, Cr e Ni (RIBEIRO, 2001a).

O sítio de amostragem 1 da cidade de Ubá, apresenta-se com concentrações de Ni abaixo do limite de detecção da técnica empregada. No sítio 2, a concentração de Ni está abaixo do valor máximo permitido pela legislação brasileira para águas de Classe 2. Os sítios de amostragem 3, 4 e 5, apresentam concentrações de Ni acima do permitido. Tal fato pode estar relacionado ao descarte da indústria de galvanoplastia. Mesma explicação pode ser dada para as concentrações de Cu.

Nos sítios de amostragem 3 e 5 de Dores de Campos, foram encontradas concentrações de Cr que excederam, em até seis vezes, ao limite máximo estabelecido pela legislação brasileira para águas de Classe 2 (50 µg L⁻¹). O sítio de amostragem 3, encontra-se a aproximadamente 50 m do descarte do curtume São Marcos, o que explica a contaminação neste ponto. Já o sítio 5, recebe descarga de outros curtumes, mas, também há uma maior diluição das concentrações, devido ao aumento no volume d'água, decorrente

Quadro 12 – Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Ubá-MG

	Média ± Desvio-Padrão (mg L ⁻¹) ^a								
	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR ^b	480 ± 46	-	< 6	< 1	62 ± 21	440 ± 41	< 1	< 10	13 ± 3
VPLB ^c	-	1	50	20	300	-	25	30	180
Sítio									
1	4010 ± 280	< 5 ^d	< 3	8,95 ± 2,98	1085 ± 210	2146 ± 130	< 2	< 5	48,25 ± 34,29
2	6500 ± 1120	< 5	< 3	< 1	2200 ± 310	2380 ± 250	12,9 ± 1,14	< 5	44,17 ± 38,45
3	8010 ± 480	< 5	< 3	54,08 ± 25,56	3000 ± 680	2700 ± 240	34,6 ± 6,65	< 5	108,67 ± 34,41
4	9810 ± 1240	< 5	< 3	27,0 ± 2,0	3760 ± 340	2820 ± 140	52,3 ± 2,12	< 5	173,25 ± 45,60
5	8330 ± 1310	< 5	< 3	36,0 ± 0,05	8530 ± 2710	2650 ± 440	58,23 ± 5,37	< 5	198,2 ± 49,30

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão.

^b Fonte Rochedo, Araçuaia, MG (PEREIRA, 2000).

^c Valor máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986), para águas de classe 2.

^d Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 13 – Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Dores de Campos-MG

	Média ± Desvio-Padrão (mg L ⁻¹) ^a								
	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR ^b	480 ± 46	-	< 6	< 1	62 ± 21	440 ± 41	< 1	< 10	13 ± 3
VPLB ^c	-	1	50	20	300	-	25	30	180
Sítio									
1	326 ± 239	< 1 ^d	< 3	< 1	2050 ± 380	525 ± 4	55,5 ± 20,79	< 5	< 1,5
2	563 ± 100	< 1	< 3	< 1	2020 ± 470	550 ± 15	69,2 ± 1,76	< 5	< 1,5
3	5910 ± 610	< 1	400 ± 69	< 1	8130 ± 1200	1700 ± 140	58,2 ± 5,8	< 5	< 1,5
4	2724 ± 160	< 1	< 3	< 1	2460 ± 270	1120 ± 160	40,7 ± 6,8	< 5	< 1,5
5	7700 ± 900	< 1	323 ± 108	< 1	4510 ± 170	2220 ± 165	56,6 ± 5,1	< 5	< 1,5

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão.

^b Fonte: Rochedo, Araponga-MG (PEREIRA, 2000).

^c Valor máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986), para águas de classe 2.

^d Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

do encontro dos Ribeirões Açude e Patusca, o que explica uma menor concentração de Cr neste ponto.

JORDÃO et al. (1999) encontraram $32.800 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr nas águas do Ribeirão Ubá, e atribuíram este alto valor às descargas de efluentes de indústria de curtume (Curtume Santa Matilde). Tal justificativa foi comprovada, pois os valores de crômio encontrados estão abaixo do limite de detecção da técnica empregada, e tal fato pode estar relacionado ao fechamento do curtume Santa Matilde na cidade de Ubá.

Somente no sítio 5 de Ubá foi encontrada concentrações de Zn acima do valor estabelecido pela legislação brasileira, CONAMA nº 20/86, para águas da classe 2, mesmo assim, o valor está bem próximo ao permitido.

RIBEIRO (2002) encontrou altas concentrações de Ca e Mg no Ribeirão São Bartolomeu, em Viçosa-MG, (8.130 e $3.410 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ca e Mg, respectivamente), no Rio Turvo Sujo (5.530 e $1.370 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ca e Mg, respectivamente), e no Rio Turvo Limpo (4.290 e $1.290 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ca e Mg, respectivamente); e, atribuiu estas altas concentrações ao carreamento desses nutrientes, presentes em corretivos da acidez do solo na região, devido a atividades agrícolas, como por exemplo, plantação de leguminosas (feijão) e olerícolas (alface), próximas aos sítios de amostragem.

Foram encontradas altas concentrações de ferro em todos os sítios analisados. Em Ubá percebe-se um crescimento gradativo da concentração de ferro do sítio 1 ao 5. De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 1990), o valor máximo permissível de ferro total da água potável é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$. Apesar de ser de baixa toxicidade, este metal pode conferir alto grau de agressão à tubulação em presença de microorganismos, causando problemas de sabor e odor às águas de abastecimento, bem como aumento na produção de radicais livres do oxigênio no organismo, induzindo a doenças degenerativas e envelhecimento (SCHUARTSMAN, 1985). PEREIRA (2000) atribuiu as altas concentrações de ferro encontradas nas águas do rio Muriaé-MG, à falta de tratamento de efluentes por parte de uma indústria de beneficiamento de caulim, cuja produção atinge 350 toneladas de caulim beneficiado por mês, despejando com isso, cerca de 40.000 litros de efluentes líquidos diariamente.

4.7. Material particulado em suspensão

A análise do material particulado em suspensão fornece informações sobre o conteúdo e transporte de metais ao longo dos cursos d'água, indicando que a poluição pode atingir locais distantes da região em estudo. O material particulado pode concentrar a maior parte dos metais presentes em águas naturais, sendo importante no transporte desses elementos. Por exemplo, segundo Taylor e Shiller (1993), citados por JORDÃO et al. (1999), o Rio Mississipi carrega mil vezes mais ferro na forma particulada que na dissolvida.

Nos Quadros 14 e 15 estão apresentadas as concentrações dos metais examinados no material em suspensão, provenientes das análises efetuadas nas localidades de Ubá e Dores de Campos, respectivamente. Para os elementos Cd e Pb não foi possível calcular os valores das concentrações dos metais no material particulado, porque as concentrações destes elementos estavam abaixo do limite de detecção da técnica empregada.

O sítio 4, de Ubá, apresentou valor de Cu no material particulado, bem próximo à média mundial. Os sítios 2 e 5 apresentam valores abaixo da média mundial, porém, estão acima dos valores encontrados nos rios usados como comparação. Já os sítios 1 e 3, apresentaram valores acima da média mundial. Em Dores de Campos, somente foi detectado Cu no material particulado em suspensão para o sítio 3, mas, este se encontra abaixo da média mundial, e representa um valor intermediário entre os encontrados no Ribeirão da Passagem e no Rio Ventura Luis.

Em Ubá não foi detectado Cr no material particulado em suspensão. Em Dores de Campos, o sítio 3 apresentou valor bem próximo à média mundial e abaixo do Rio Ventura Luís. No sítio 5 o valor foi bem abaixo da média mundial, e os demais sítios não foram detectados.

No Ribeirão Espírito Santo, em Belmiro Braga-MG, considerada uma área não-contaminada, foram encontradas concentrações de Cr no material particulado iguais a $12 \mu\text{g g}^{-1}$ (JORDÃO et al., 1999).

Os sítios de amostragem 2, 3 e 4 examinados em Ubá, apresentaram concentrações de Zn no material particulado em suspensão acima da média mundial, já em Dores de Campos, todos os sítios apresentaram valores abaixo da média mundial e dos rios utilizados como comparação.

Quadro 14 – Concentração de metais no material em suspensão em amostras de água coletadas em Ubá-MG

	Média ± Desvio-Padrão (mg Kg ⁻¹) ^a								
	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe.	Mg	Ni	Pb	Zn
RP ^b	-	1	-	11	48802	-	90	8	107
RVL ^c	-	< 0,4 ^e	136	26	31	-	112	< 0,5	350
MM ^d	-	1	100	100	-	-	-	150	350
Sítio									
1	6678 ± 21	< 0,4	< 0,3	612 ± 26	46492 ± 3868	5472 ± 173	< 0,2	< 0,4	206 ± 3
2	2093 ± 2	< 0,4	< 0,3	65 ± 8	29360 ± 437	3432 ± 422	< 0,2	< 0,4	777 ± 7
3	4919 ± 14	< 0,4	< 0,3	298 ± 3	57419 ± 1952	3196 ± 20	< 0,2	< 0,4	583 ± 3
4	8188 ± 5	< 0,4	< 0,3	103 ± 16	54998 ± 1474	3350 ± 53	15 ± 2	< 0,4	778 ± 6
5	3435 ± 14	< 0,4	< 0,3	26 ± 1	17404 ± 494	1016 ± 33	43 ± 3	< 0,4	302 ± 2

^a Média de três subamostras.

^{b, c} Ribeirão da Passagem, em Ouro Branco, e Rio Ventura Luís, em Conselheiro Lafaiete, respectivamente (regiões de mineração e refinamento de metais, em Minas Gerais).

^d Média Mundial (PEREIRA, 2000).

^e valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 15 – Concentração de metais no material em suspensão em amostras de água coletadas em Dolores de Campos-MG

	Média ± Desvio-Padrão (mg Kg ⁻¹) ^a								
	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe.	Mg	Ni	Pb	Zn
RP ^b	-	1	-	11	48802	-	90	8	107
RVL ^c	-	< 0,4 ^e	136	26	31	-	112	< 0,5	350
MM ^d	-	1	100	100	-	-	-	150	350
Sítio									
1	176 ± 2	< 0,4	< 0,3	< 0,1	41261 ± 3268	244 ± 8	71 ± 0,3	< 0,4	8 ± 0,2
2	620 ± 4	< 0,4	< 0,3	< 0,1	44847 ± 1363	333 ± 3	58 ± 15	< 0,4	39 ± 2
3	5023 ± 20	< 0,4	120 ± 0,04	18 ± 2	21593 ± 2073	1033 ± 41	13 ± 0,8	< 0,4	47 ± 3
4	663 ± 4	< 0,4	< 0,3	< 0,1	30783 ± 2697	117 ± 2	< 0,2	< 0,4	41 ± 2
5	1896 ± 6	< 0,4	6,2 ± 0,3	< 0,1	21200 ± 1255	321 ± 11	15 ± 0,8	< 0,4	35 ± 1,7
6	2659 ± 20	< 0,4	< 0,3	< 0,1	197594 ± 8141	588 ± 10	92 ± 23	< 0,4	8 ± 0,5

^a Média de três subamostras.

^{b, c} Ribeirão da Passagem, em Ouro Branco, e Rio Ventura Luís, em Conselheiro Lafaiete, respectivamente (regiões de mineração e refinamento de metais, em Minas Gerais).

^d Média Mundial (PEREIRA, 2000).

^e valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

O Ni só apresentou valores do material em suspensão para os sítios 4 e 5 em Ubá. Em Dores de Campos só não foi possível detectar tais valores no sítio 4. Em comparação aos valores encontrados no Ribeirão Passagem e rio Ventura Luís, todos os sítios analisados apresentam valores menores.

Todos os sítios analisados apresentaram valores de Fe no material particulado bem acima dos encontrados para o Rio Ventura Luís, em Conselheiro Lafaiete-MG. Porém, quando comparados aos valores encontrados no Ribeirão da Passagem em Ouro Branco-MG, somente os sítios 3 e 4 em Ubá e o sítio 6 em Dores de Campos, apresentaram valores maiores.

O transporte de elementos de transição, nos rios Amazonas e YuKon, foi relatado por Gibbs (1977), citado por RIBEIRO (2002), onde verificou que o material em suspensão pode transportar de 65 a 92% de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu.

O transporte de materiais em suspensão é maior em áreas industrializadas que em áreas não-industrializadas. Tal fato foi observado por MALM et al. (1988) para os valores dos metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, encontrados no material particulado dos rios Guandu e Paraíba do Sul, que cortam regiões industrializadas no estado do Rio de Janeiro.

4.8. Coeficiente de Distribuição (Kd)

Este parâmetro fornece a relação entre a concentração do metal no material particulado em suspensão e a concentração do metal solúvel na água. Os valores de Kd foram obtidos dividindo-se a concentração do metal no material particulado (mg Kg^{-1}) pela concentração do metal solúvel na água (mg L^{-1}).

$$K_d = \frac{\text{concentração do metal no particulado (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{concentração do metal na água (mg L}^{-1}\text{)}}$$

O Kd permite que os aspectos relacionados ao transporte e à partição do metal entrem a água e os sólidos em suspensão sejam estudados mais detalhadamente.

Os valores de Kd obtidos nas localidades de Ubá e Dores de Campos, estão apresentados nos Quadros 16 e 17, respectivamente. Em Ubá, para

Quadro 16 – Valores do coeficiente de distribuição (K_d) para a localidade de Ubá-MG

Média ± Desvio-Padrão (L Kg ⁻¹) ^a									
	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe.	Mg	Ni	Pb	Zn
Sítio									
1	1733 ± 126	ND ^b	ND	111368 ± 41830	142700 ± 39492	2713 ± 250	ND	ND	4735 ± 3442
2	325 ± 56	ND	ND	ND	12832 ± 1999	1503 ± 343	ND	ND	34647 ± 30451
3	629 ± 39	ND	ND	7033 ± 3396	26367 ± 6873	1242 ± 118	ND	ND	6801 ± 2189
4	857 ± 109	ND	ND	4961 ± 1117	23285 ± 2730	1282 ± 84	295 ± 42	ND	6212 ± 1686
5	452 ± 73	ND	ND	840 ± 32	2551 ± 883	417 ± 83	737 ± 114	ND	2242 ± 569

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão.

^b Não-determinado (concentrações metálicas inferiores ao limite de detecção da técnica utilizada).

Quadro 17 – Valores do coeficiente de distribuição (K_d) para a localidade de Dores de Campos-MG

	Média ± Desvio-Padrão (L Kg ⁻¹) ^a								
	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
Sítio									
1	554 ± 411	ND	ND	ND	181849 ± 48112	477 ± 20	1363 ± 515	ND	ND
2	1166 ± 214	ND	ND	ND	121274 ± 31903	625 ± 22	840 ± 230	ND	ND
3	931 ± 100	ND	309 ± 53	ND	11427 ± 2784	646 ± 79	227 ± 37	ND	ND
4	247 ± 16	ND	ND	ND	531658 ± 104934	106 ± 17	ND	ND	ND
5	255 ± 31	ND	19 ± 7	ND	13392 ± 1297	147 ± 16	282 ± 39	ND	ND
6	788 ± 205	ND	ND	ND	514300 ± 106906	346 ± 21	1174 ± 393	ND	ND

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão.

^b Não-determinado (concentrações metálicas inferiores ao limite de detecção da técnica utilizada).

elementos como Cd, Cr e Pb, não foi possível determinar os valores de Kd, devido às concentrações destes elementos na fração solúvel e, ou, particulada estarem abaixo do limite de detecção da técnica empregada. O mesmo ocorreu com os elementos Cd, Cu, Zn e Pb na localidade de Dores de Campos. Para alguns sítios de outros elementos examinados ocorre o mesmo fato.

Observa-se que os valores de Kd, nas localidades estudadas, apresentaram, para um mesmo metal, grandes variações. Este fato pode ser atribuído à complexidade do quadro de contaminação dos ecossistemas aquáticos das regiões estudadas. As influências de descargas intermitentes de esgotos domésticos e industriais devem ser consideradas.

Uma situação de igual partição do metal entre o material particulado em suspensão e em solução na água é observada quando o valor de Kd é igual a unidade. De modo geral, os valores de Kd ficaram bem maiores que a unidade, refletindo a importância do material particulado em suspensão no transporte de espécies metálicas nos cursos d'água avaliados.

RIBEIRO (2002) atribuiu os altos valores de Kd encontrados para os elementos Al, Ca, Fe e Mg, à presença destes elementos como constituintes na fração mineral de solos e sedimentos de corrente, tais como a caolinita, gibsitita, goetita, hematita etc. A ocorrência de Ca e Mg pode ser decorrente do transporte de partículas de calcário, de aplicação comum em áreas agrícolas.

4.9. Dureza

O cálculo para a determinação da dureza foi obtido a partir dos resultados das determinações separadas das concentrações de cálcio e magnésio, efetuadas por espectrofotometria de absorção atômica. O cálculo da dureza foi efetuado pela fórmula:

$$\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1} = 2,497 [\text{Ca, mg L}^{-1}] + 4,118 [\text{Mg, mg L}^{-1}] \text{ (GREENBERG et al., 1992).}$$

No Quadro 18, são apresentados os valores de dureza das águas coletadas nos sítios selecionados. Todos os sítios analisados apresentaram dureza inferior a 50 mg CaCO₃ L⁻¹, podendo ser classificadas como água mole, bem como na fonte do Rochedo, em Araponga-MG, uma referência de região não-contaminada (PEREIRA, 2000), aqui usada em comparação.

Quadro 18 – Valores da dureza das amostras de água

Dureza (mg L ⁻¹ CaCO ₃) ^a						
FR ^b						
3,0 ± 0,06						
Localidade	Sítio					
	1	2	3	4	5	6
Ubá	18,85	26,03	31,12	36,11	31,71	
Dores de Campos	2,98	3,67	21,76	11,4	28,37	15,58

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão.

^b Fonte do Rochedo, Araponga-MG (PEREIRA 2000).

A FUNDAÇÃO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (FUNASA) (2001) encontrou valor de dureza igual a 25,58 mg CaCO₃ L⁻¹ nas amostras de água bruta da estação de Tratamento de Água I (ETA I), localizada no Ribeirão São Bartolomeu, em Viçosa-MG (RIBEIRO, 2002).

Observa-se, de modo geral, que os valores de dureza encontrados para as águas de Ubá, são maiores que os valores encontrados nas águas de Dores de Campos, porém, em ambas localidades estudadas, as águas dos sítios de amostragem apresentaram-se dentro dos parâmetros de potabilidade do Ministério da saúde (BRASIL, 2000), no que se refere à dureza máxima, de água destinada ao consumo humano, isto é, 500 mg CaCO₃ L⁻¹ (VON SPERLING, 1996).

4.10. Determinação de Alumínio

Com base no sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) desenvolvido por JACINTHO (1989), montou-se um sistema FIA semelhante, para aplicá-lo na determinação de alumínio das amostras de água coletadas na cidade de Dores de Campos. Tendo em vista que a principal atividade industrial da cidade é o curtimento de couros, esperavam-se encontrar altas concentrações de crômio em suas águas, porém, só se detectou crômio em dois sítios de amostragem. Como certos sais minerais de alumínio podem ser aplicados no processo de curtimento de couros, determinou-se a concentração de alumínio nestas amostras.

Foram estudadas as seguintes variáveis do sistema FIA: vazões, comprimentos da alça de amostragem e bobina de reação, e o volume da câmara de mistura, sobre o sinal analítico obtido.

Mantendo-se constante a vazão da amostra e da via carregadora em 5 mL min^{-1} , dos reagentes hidróxido de sódio (R_1), ácido ascórbico (R_2) e Cianina eriocromo R (R_3) em $0,3 \text{ mL min}^{-1}$, do acetato de amônio (R_4) em $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e da alça de amostragem em 200 cm ($1.000 \mu\text{L}$), estudou-se o comprimento da bobina de reação (B) e o tamanho da câmara de mistura (M) (Figura 4). Os melhores resultados foram obtidos usando $B = 50 \text{ cm}$ e $M = 100 \mu\text{L}$.

Em seguida, avaliou-se a vazão dos reagentes R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , encontrando os melhores resultados para R_1 , R_2 e $R_3 = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$, e para $R_4 = 2,5 \text{ mL min}^{-1}$. Para a vazão da amostra e da via carregadora, a melhor sensibilidade do sinal analítico, foi obtida com $4,7 \text{ mL min}^{-1}$.

O comprimento da alça de amostragem foi avaliado e selecionado como 200 cm ($1.000 \mu\text{L}$), uma vez que acima deste valor, o seu aumento não determinava crescimento significativo em sinal, prejudicando ainda a velocidade analítica.

Com o agente cromogênico eriocromo cianina R, soluções diluídas de alumínio tamponadas a pH de 6,0, produzem um complexo (vermelho a rosa) que exibe máximo de absorvância em 535 nm . A intensidade de desenvolvimento da cor é influenciada pela concentração de alumínio, tempo de reação, temperatura, pH, alcalinidade e a concentração de outros íons presentes. A interferência de ferro e manganês, dois elementos freqüentemente encontrados em água, é eliminada pela adição de ácido ascórbico (GREENBERG et al., 1992).

A complexação do alumínio ocorre quando o pH se situa entre 1 e 3, sendo mais rápido em pH 3 (ALLOWAY, 1994) e este é atingido quando adicionamos hidróxido de sódio (R_1). Só que para as medidas de absorvância o pH adequado se situa em torno de 6,2, isto explica a adição de acetato de amônio (JACINTO et al., 1989).

Os valores da concentração de alumínio foram obtidos, injetando-se volumes de soluções-padrão de alumínio em triplicatas. A faixa de trabalho foi obtida no intervalo de 50 a $500 \mu\text{g L}^{-1}$, apresentando-se boa linearidade ($r = 0,9991$) e limite de detecção de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, considerando a relação sinal/ruído maior que 3 (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987). Para efeito de comparação das concentrações de alumínio obtidas no método FIA, também foi feito o método convencional (GREENBERG et al., 1992).

Na curva de calibração obtida pelo sistema FIA, a absorbância (A) foi determinada pela intensidade do pico (sinal transiente) registrado na tela do microcomputador que se apresenta interfaceado ao espectrofotômetro. A concentração de alumínio foi determinada através da equação linear:

$$A = - 1,18 \times 10^{-2} + (4,58 \times 10^{-4} \times [\text{Al}] \text{ mg L}^{-1})$$

em que A = absorbância, $-1,18 \times 10^{-2}$ é o coeficiente linear e $4,58 \times 10^{-4}$ é o coeficiente angular.

As concentrações de alumínio determinadas nas amostras coletadas na cidade de Dores de Campos, são mostradas no Quadro 19.

Quadro 19 – Concentrações de alumínio nas amostras de águas coletadas na cidade Dores de Campo-MG

Sítios	Concentrações de Alumínio ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a		Erro (%)
	FIA ^b	MC ^c	
Dores de Campos			
1	30,6 ± 0,5	28,6 ± 0,3	7,2
2	54,9 ± 1,2	55,4 ± 1,3	-0,8
3	225,5 ± 0,2	223,0 ± 0,3	1,1
4	97,4 ± 0,7	95,6 ± 0,6	1,8
5	186,6 ± 0,4	170,8 ± 0,5	9,3
6	89,3 ± 0,3	82,9 ± 0,4	7,6

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão.

^{b, c} Resultados obtidos empregando a técnica de análise por injeção em fluxo (FIA) e o método convencional (GREENBERG et al., 1992), respectivamente.

Observa-se, pelo Quadro 19, que o sistema FIA apresenta resultados precisos e concordantes (erro percentual < 10%) com aqueles obtidos pelo método convencional (GREENBERG et al., 1992). O sistema FIA proposto permite uma velocidade analítica de 60 amostras por hora.

Pela Resolução nº 20 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), de 18 de junho de 1986, o valor máximo permitido de alumínio é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, $100 \mu\text{g L}^{-1}$, em águas de classe 2 (BRASIL, 1986). Considerando, então, este nível de contaminação para o alumínio, observa-se no Quadro 19 que os sítios 3 e 5 de Dores de Campo, apresentam concentração de alumínio acima do valor máximo permitido. Uma explicação viável para este fato, é as descargas das indústrias de curtimento de couro

existentes na cidade. O curtimento é uma atividade que tem por fim a preservação permanente de couros e peles de animais. A tanagem ou curtição da pele é função do tipo de substância (inorgânica: sais metálicos, e orgânica: taninos) utilizada no processo. Igual ao tanino vegetal, certos sais minerais de crômio, alumínio, ferro etc. têm a propriedade de formar com a gelatina um composto insolúvel em água, sendo por isso utilizados para transformar, de maneira rápida e econômica, a pele em couro; merecendo atenção o emprego de alúmen e de sais de crômio (SILVA, 1997).

4.11. Especificação em Águas Utilizando Sistemas FIA

A aplicação mais usual dos sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA) é a determinação da concentração de espécies em solução. Neste sentido, sistemas FIA são empregados principalmente para a mecanização/automação de análises químicas, permitindo obter resultados caracterizados por elevadas repetibilidade e frequência analítica (número de determinações/medidas que podem ser efetuadas por unidade de tempo), com baixo consumo de reagentes e amostras (ROCHA, 2000). Para demonstrar tais características, foram desenvolvidos sistemas de análise por injeção em fluxo com configurações que permitem a especificação simultânea de nitrito e nitrato, ferro, crômio, como mostrados nas Figuras 5 e 6.

Uma característica intrínseca dos sistemas FIA é a dispersão controlada da amostra no fluxo transportador. Em consequência, sinais transientes são gerados no detector, cuja altura é proporcional à concentração da espécie que está sendo medida. Uma vez que a vazão, o volume de amostra e o comprimento do percurso analítico são mantidos constantes, é possível a obtenção de sinais altamente reproduzíveis, apesar das medidas serem efetuadas sem que o estado de equilíbrio (químico e hidrodinâmico) tenha sido atingido. Por outro lado, a alteração do percurso analítico e principalmente do volume de amostra, constitui uma maneira simples e rápida de ajustar o sinal obtido à faixa de resposta linear do instrumento de medida (ROCHA, 2000).

Uma vez que a Lei de Beer é obedecida, as alturas dos sinais (valores de absorvância) são relacionadas com as concentrações de nitrito e nitrato, ferro e crômio, nas soluções de referência.

4.11.1. Especificação de Nitrito e Nitrato

4.11.1.1. Otimização do Sistema FIA

Antes de se definir as variáveis envolvidas no sistema FIA, foram feitos estudos preliminares como o tamanho da coluna redutora (CR), alça de amostragem (LA_1 e LA_2), bobinas de reação (B_1 e B_2) e vazões de reagentes e amostra. Para isso, foram levados em consideração trabalhos realizados por HENRIKSEN (1970), GINÉ (1980), PINHO (1998) e ENSAFI (1999).

A eficiência da coluna redutora (CR) é dependente do seu tamanho e do volume de amostra injetado. Sendo assim, foram estudados diferentes tamanhos de coluna e de alça de amostragem. Os tamanhos de alça de amostragem (LA_1 e LA_2) variaram de 15 a 35 cm (75 a 175 μL) e os tamanhos da coluna estudados foram de 4, 7, 9 e 12 cm. Os demais parâmetros foram fixados em: vazões das amostras de nitrito e nitrato = 1,4 mL min^{-1} ; carregador (água deionizada) = 2,2 mL min^{-1} ; $R_1 = 1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $R_2 = 0,7 \text{ mL min}^{-1}$; comprimento das bobinas B_1 e B_2 , iguais a 0,5 e 1,2 m, respectivamente. Os melhores resultados foram obtidos usando alça de amostragem de 25 cm (125 μL) e coluna redutora de 9 cm.

Outro teste realizado para averiguar a eficiência da coluna redutora, foi a introdução alternada de soluções de nitrito e nitrato, ambas de concentração igual a 1 mg L^{-1} , na via carregadora passando através da coluna redutora. Com isso, observou-se que os sinais analíticos obtidos referentes à redução de nitrato a nitrito, eram muito próximos aos sinais obtidos só para nitrito, não chegando a obter diferenças superiores a 5% nas alturas dos picos de um sinal analítico para outro.

HENRIKSEN (1970) estipula um tempo de vida para coluna redutora usada em seu sistema, entre dois e três meses. ENSAFI (1999) estipula um tempo de vida de 36 horas para coluna redutora usada em seu sistema, se forem realizadas análises continuamente.

Neste trabalho, por segurança, o cádmio a ser utilizado na coluna redutora, era cobreado antes de iniciar as análises de cada dia, a fim de se ter uma confiabilidade total na eficiência da coluna.

Não se pode deixar entrar ar dentro da coluna redutora, e nem na linha do fluxo, para evitar o surgimento de bolhas que prejudiquem o rendimento, reprodutibilidade e confiabilidade das análises.

Estabelecidos os tamanhos da alça de amostragem e coluna redutora, e mantendo as vazões citadas anteriormente, estudou-se o efeito do comprimento das bobinas B_1 e B_2 sobre o sinal analítico. Mantendo B_2 igual a 1,2 m, variou-se B_1 em 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 cm, sendo encontrado melhor sensibilidade do sinal analítico com B_1 igual a 40 cm. Mantendo os parâmetros acima, variou-se B_2 em 0,3, 0,5, 1, 1,2 e 1,4 m, sendo B_2 igual a 0,5 m a que apresentou melhor sensibilidade.

Mantidos todos os melhores parâmetros encontrados, ou seja, LA_1 e LA_2 igual a 125 μ L, CR igual a 9 cm e B_1 e B_2 igual a 40 e 50 cm, estudou-se o efeito das vazões de reagentes e amostras. Os melhores resultados encontrados, foram usando as seguintes vazões: amostras de nitrito e nitrato = 1,4 mL min^{-1} ; carregador (água deionizada) = 2,2 mL min^{-1} ; R_1 = 1,0 mL min^{-1} ; R_2 = 0,7 mL min^{-1} .

Testou-se também a repetibilidade das amostras em linha, através de 20 determinações seguidas de nitrito e nitrato. Primeiro usou-se solução-padrão de nitrito com concentração igual a 0,05 mg L^{-1} e de nitrato igual a 1 mg L^{-1} , e obteve-se boa repetibilidade, com desvios-padrões relativos iguais a 7,8 % para nitrito e 2,7% para nitrato. Depois usou-se solução-padrão de nitrito com concentração igual a 1 mg L^{-1} e de nitrato igual a 10 mg L^{-1} , obtendo-se desvios-padrões relativos iguais a 2,1 % para nitrito e 2,6 % para nitrato.

4.11.1.2. Determinação de Nitrito e Nitrato

Na posição de introdução da amostra, a coluna redutora de cádmio cobreado é colocada na linha carregadora de água deionizada e todo nitrato contido na amostra é reduzido a nitrito, onde se obtém um sinal referente a nitrato mais nitrito (Absorbância total – A_t). Ao se mudar o injetor para a posição de amostragem, a coluna é retirada da via carregadora, obtendo-se o sinal referente ao nitrito (absorbância referente ao nitrito – A_1). O sinal referente

ao nitrato (absorbância referente ao nitrato – A_2) é obtido pela diferença entre o sinal do nitrito mais nitrato e o sinal de nitrito corrigido ($A_2 = A_t - R_f A_1$). Esta correção foi feita multiplicando o sinal do nitrito (A_1), pela razão entre sinais determinados com uma solução-padrão de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrito, com e sem a passagem pela coluna redutora (R_f) (GINÉ, 1980).

Os valores de R_f encontrados para as localidades de Ubá e Dores de Campos foram 0,802 e 0,967, respectivamente.

Os valores das concentrações de nitrito total e nitrito nas amostras, foram calculados através da equação linear:

$$y = a + bx$$

sendo y = absorbância (A); a = coeficiente linear; b = coeficiente angular; e x = concentração.

Os valores das concentrações de nitrito total para as amostras de Ubá foram determinados pela equação:

$$A = 0,10457 + (0,23903 \times [\text{NO}_2^- \text{ total}])$$

Os valores das concentrações de nitrito para as amostras de Ubá foram determinados pela equação:

$$A = - 0,00488 + (0,52458 \times [\text{NO}_2^-])$$

Os valores das concentrações de nitrito total para as amostras de Dores de Campos foram determinados pela equação:

$$A = 0,0488 + (0,4593 \times [\text{NO}_2^- \text{ total}])$$

Os valores das concentrações de nitrito para as amostras de Dores de Campos foram determinados pela equação:

$$A = - 0,00013 + (0,53301 \times [\text{NO}_2^-])$$

O sistema FIA proposto possibilitou obter respostas lineares ($r = 0,999$) de $0,05 - 1 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_2^- e de $1 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^- . Os limites de detecção (L.D.) foram de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para NO_2^- e de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para NO_3^- . O desvio-padrão relativo entre determinações sucessivas foi menor que 1% ($n = 10$) para ambas as espécies, e a frequência de amostragem de 50 determinações por hora.

4.11.1.3. Nitrito

O Quadro 20 mostra as concentrações de nitrito encontradas nas amostras do Ribeirão Ubá, em Ubá-MG.

O valor da concentração de nitrito na amostra coletada no sítio 1 encontra-se abaixo do limite de detecção das técnicas empregadas. Este resultado indica a ausência de poluentes orgânicos biodegradáveis, que podem sofrer oxidação microbiana, produzindo NO_2^- , como produto intermediário (VON SPERLING, 1996). Tal fato se confirma pelos baixos valores de DQO encontrados para este sítio.

Observou-se um incremento nas concentrações de nitrito, em todos os sítios examinados, em relação ao sítio 1, porém, todas estão abaixo do valor máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986) para as águas da classe 2, o que pode ser atribuído à rápida conversão do nitrito a nitrato, por bactérias nitrificantes (VON SPERLING, 1996).

Em comparação com o rio Jundiá Mirim, as amostras de Ubá e Dores de Campos encontram-se dentro dos valores mínimo e máximo. Já o rio Piracicaba apresenta maiores concentrações de nitrito. Porém, houve grande reprodutibilidade entre a técnica FIA e método-padrão (GREEMBERG et al., 1992).

4.11.1.4. Nitrato

O nitrato é a principal forma inorgânica de nitrogênio encontrada nas águas. Os nitratos estimulam o desenvolvimento de plantas e os organismos aquáticos, como algas, florescem na presença destes (RIBEIRO, 2002). Concentrações de nitrato superiores a 10 mgN L^{-1} indicam condições sanitárias inadequadas.

Em um curso d'água, a determinação da forma predominante de nitrogênio pode fornecer indicações sobre o estágio da poluição eventualmente ocasionada por algum lançamento de esgoto à montante. Se a poluição é recente, o nitrogênio estará basicamente na forma de nitrogênio orgânico ou amônia e, se antiga, basicamente na de nitrato (as concentrações de nitrito são normalmente mais reduzidas) (VON SPERLING, 1996).

Quadro 20 – Concentração de nitrito das amostras de água

Nitrito (mg NL ⁻¹) ^a						
	VMPLB ^b	RJM ^c	RP ^d			
	1,0	0,023 ^e – 0,151 ^f	0,118 – 0,430			
Localidade	Sítio					
	1	2	3	4	5	6
Ubá ^g	< 0,01 ^h	0,062 ± 0,001	0,094 ± 0,002	0,126 ± 0,001	0,138 ± 0,001	
Ubá ⁱ	< 0,005	0,059 ± 0,001	0,090 ± 0,001	0,122 ± 0,001	0,131 ± 0,001	
Dores de Campos ^g	< 0,01	0,064 ± 0,001	0,088 ± 0,001	< 0,01	0,123 ± 0,004	0,107 ± 0,002
Dores de Campos ⁱ	< 0,01	0,060 ± 0,003	0,090 ± 0,002	< 0,01	0,130 ± 0,006	0,099 ± 0,005

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão.

^b Valor máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 2.

^{c, d} Rios Jundiá Mirim e Piracicaba, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2001).

^e Menor valor.

^f Maior valor.

^g Valores obtidos empregando a técnica de Análise por Injeção em Fluxo (FIA).

^h Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

ⁱ Valores obtidos empregando o método-padrão (GREEMBERG et al., 1992).

O Quadro 21 mostra as concentrações de nitrato encontradas nas amostras do Ribeirão Ubá, em Ubá-MG.

Percebe-se um incremento nas concentrações de nitrato, em todos os sítios de Ubá examinados, em relação ao sítio 1, que pode ser atribuído a despejos orgânicos de esgotos domésticos, pois a principal fonte de nitrato são os despejos humanos e de animais. Esta suposição baseia-se no fato de que a matéria orgânica biodegradável nitrogenada apresenta o nitrato como a espécie mais estável da oxidação do nitrogênio orgânico (VON SPERLING, 1996).

Mesma explicação pode ser dada aos sítios de amostragem 1, 2, 3 e 5 em Dores de campos. Com relação ao sítio 6, à medida que o Ribeirão Patusca se afasta da área urbana, diminuindo com isso os efeitos das descargas de esgotos domésticos e industriais, observa-se uma diminuição na concentração de NO_3^- .

Observa-se que as concentrações de nitrato (menor e maior valor) encontradas no Ribeirão Ubá, empregando a técnica FIA foram mais altas do que aquelas dos rios usados como termos de comparação, porém, estão coerentes às concentrações encontradas no método-padrão, e ainda estão abaixo do valor máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). O mesmo ocorre com as amostras de Dores de Campos.

Em reservatórios de Minas Gerais, as concentrações de nitrato (mg L^{-1}) relatadas foram de 0,006 a 0,031, em Porto Colômbia; de 0,03 a 0,037, em Itumbiara; de 0,007 a 0,028, em Marimbondo; e de 0,002 a 0,028, em Furnas (SÁ JÚNIOR, 1997).

Segundo MACÊDO (1995), o relatório da URCQA/MG, do ano de 1993, mostrou que a concentração de nitrato presente na água potável de 76 sistemas de tratamento convencional e 55 poços artesianos de diversas regiões do estado de Minas Gerais foi, em média, de $0,13 \text{ mg L}^{-1}$.

Quadro 21 – Concentração de nitrato das amostras de água

Nitrato (mg NL ⁻¹)						
	VMPLB ^b	FR ^c	RJM ^d	RP ^e	RSB ^f	
	10,0	2,20 ± 0,02	1,417 ^g – 2,170 ^h	0,177 – 0,478	1,78 – 4,86	
Localidade	Sítio					
	1	2	3	4	5	6
Ubá ⁱ	3,14 ± 0,02	4,06 ± 0,01	5,09 ± 0,01	5,04 ± 0,01	6,01 ± 0,07	-
Ubá ^j	3,08 ± 0,02	4,17 ± 0,02	4,90 ± 0,04	5,38 ± 0,04	5,75 ± 0,02	-
Dores de Campos ⁱ	2,05 ± 0,01	3,38 ± 0,02	5,23 ± 0,23	1,76 ± 0,01	6,02 ± 0,04	5,52 ± 0,01
Dores de Campos ^j	2,00 ± 0,05	3,35 ± 0,03	5,30 ± 0,20	1,70 ± 0,02	6,10 ± 0,06	5,48 ± 0,02

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão.

^b Valor máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 2.

^c Fonte do Rochedo, Araponga-MG (PEREIRA, 2000).

^{d, e} Rios Jundiá Mirim e Piracicaba, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2001).

^f Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG (RIBEIRO, 2002).

^g Menor valor.

^h Maior valor.

ⁱ Valores obtidos empregando a técnica de Análise por Injeção em Fluxo (FIA).

^j Valores obtidos empregando o método-padrão (GREEMBERG et al., 1992).

4.11.2. Especificação de Ferro

4.11.2.1. Otimização do Sistema FIA

Para determinação de ferro foi montado um sistema FIA levando-se em consideração trabalhos realizados por LYNCH (1984), FAIZULLAH (1985), ALONSO (1989), ARAÚJO (1989), ROCHA (2000) e RIBEIRO (2001).

ROCHA (2000) montou um sistema FIA para determinação de ferro em águas, usando B_1 e B_2 com 25 e 75 cm de comprimento, respectivamente. RIBEIRO (2001) usou alça de amostragem de 506 μL e vazões para amostra (A) correspondente a $LA_1 = 1,9 \text{ mL min}^{-1}$; amostra (A) correspondente a $LA_2 = 5,2 \text{ mL min}^{-1}$; carregador (C) = $5,2 \text{ mL min}^{-1}$; $R_1 = 1,9 \text{ mL min}^{-1}$; R_2 e $R_3 = 5,2 \text{ mL min}^{-1}$. Todos os autores citados no parágrafo anterior usaram ácido ascórbico 1% m/v como agente redutor.

Mantendo-se estes parâmetros inicialmente, avaliou-se a eficiência da solução de 1,10 - fenantrolina (R_3) dissolvida diretamente em solução tampão acetato pH igual a 4,7; 5,0 e 5,5. Avaliou-se também, a confluência em linha, da 1,10 – fenantrolina com as referidas soluções tampão, sem o uso de uma bobina de mistura para estas soluções, após a confluência, e com o uso de uma bobina de 30 cm de comprimento. Os melhores resultados foram encontrados usando a confluência do R_3 em linha com o tampão acetato pH 5.5 (R_2) sem o uso de bobina de mistura, passando a fixá-los no sistema. Com isso, toda mistura ocorrerá na bobina de reação B_2 , antes de atingir o detector.

Em seguida, testou-se a eficiência do ácido ascórbico em reduzir todo Fe (III) a Fe (II). Para isso, confluuiu-se em linha, uma solução de Fe (III) de concentração igual a 5 mg L^{-1} com ácido ascórbico de concentração 0,5, 1 e 2% m/V, e comparou o sinal obtido com o sinal de uma solução de Fe (II) 5 mg L^{-1} . Confirmou-se assim que usando o ácido ascórbico a 1% m/v obtinham-se bons resultados, não sendo necessário o uso de maiores concentrações.

Outro parâmetro analisado e confirmado com a obtenção dos melhores resultados, foram as vazões das amostras e reagentes. As vazões das amostras e reagentes correspondem a: amostra (A) correspondente a $LA_1 = 1,9 \text{ mL min}^{-1}$; amostra (A) correspondente a $LA_2 = 5,2 \text{ mL min}^{-1}$; carregador (C) = $5,2 \text{ mL min}^{-1}$; $R_1 = 1,9 \text{ mL min}^{-1}$; R_2 e $R_3 = 5,2 \text{ mL min}^{-1}$. A menores vazões

não se conseguia sinais distintos para baixas concentrações de Fe, enquanto a vazões maiores perdia-se em sensibilidade dos sinais.

Os outros parâmetros avaliados foram as alças de amostragem (LA_1 e LA_2), a bobina de redução (B_1) e a bobina de reação (B_2). Usando soluções-padrão de Fe (II) e Fe (III) a 0,2 e 5 mg L⁻¹, variou-se LA_1 e LA_2 em 500, 660 e 750 µL; B_1 em 0, 30 e 60 cm e B_2 em 50, 75, 100 e 120 cm. Os melhores resultados obtidos para cada parâmetro, com relação á sensibilidade do sinal analítico foram: LA_1 e LA_2 = 660 µL, B_1 = 30 cm e B_2 = 75 cm. A partir de então, fixou-se no sistema FIA desenvolvido, todos os melhores parâmetros encontrados, para se efetuar as análises.

4.11.2.2. Determinação de Ferro

Soluções de referência contendo 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2,5; 4; 5; 6; 8 e 10 mg L⁻¹ de Fe (II) e Fe (III) foram preparadas em meio 0,24 mol L⁻¹ HCl. Uma solução de HCl na mesma concentração foi utilizada como carregador de amostras e reagentes. Como reagente cromogênico foi utilizada solução 0,25% m/v de 1,10 – fenantrolina. Para redução de ferro (III) foi empregada solução 1% m/v de ácido ascórbico. O ajuste de acidez foi feito empregando-se solução tampão acetato 0,5 mol L⁻¹, pH 5,5.

Estando o injetor comutador na posição de amostragem, a alça amostragem (LA_2) é injetada na linha do carregador (C), sem confluir com o agente redutor (ácido ascórbico (R_1)) obtendo o sinal proporcional à concentração de Fe (II) na amostra. Por outro lado, antes de ser injetada na linha carregadora, a amostra conflui em linha com o agente redutor ácido ascórbico (R_1) e ambos passam pela bobina de redução (B_1), e preenchem a alça de amostragem (LA_1). Desta forma, quando o injetor comutador é colocado na posição de introdução da amostra, a amostra contida na alça de amostragem (LA_1) é injetada na linha carregadora (C). Em seguida, a amostra conflui com a solução tampão pH 5,5 (R_2) e com a solução de 1,10 – fenantrolina (R_3), ocorrendo a mistura e a reação de formação do complexo de cor, na bobina (B_2). Nestas condições o sinal obtido será proporcional à concentração de Fe total existente na amostra, ou seja, a concentração de Fe (II) existente inicialmente, mais a concentração de Fe (III) que foi reduzido a Fe

(II) na linha pelo ácido ascórbico, levando-se em conta a diluição sofrida na linha de redução.

Uma maneira de levar em consideração esta diluição da amostra na linha, devido à confluência com o ácido ascórbico, é encontrar a Razão entre os fluxos (R_f), definida como A_{IA}/A_A , onde A são os valores da absorvância de uma solução-padrão de Fe (II), de concentração igual a 1 mg L^{-1} , com o injetor comutador na posição de introdução da amostra (A_{IA}) e na posição de amostragem (A_A).

O valor de R_f foi determinado diariamente no início e ao término de cada determinação, apresentando em todas as ocasiões, valores semelhantes, sem nenhuma alteração brusca que merecesse atenção. Os valores de R_f encontrados para as localidades de Ubá e Dores de Campos foram 0,847 e 0,889, respectivamente.

Para determinação simultânea de Fe (II) e Fe (III) construiu-se diariamente curvas analíticas simultâneas de ambas as espécies. Por precaução, alguns pontos da curva de calibração foram testados a cada hora de bombeamento constante. As curvas-padrão obtidas usando o sistema FIA da Figura 6, possibilitaram obter respostas lineares ($r = 0,999$) usando soluções padrões de Fe (II) e de Fe (III) de $0,1 - 10 \text{ mg L}^{-1}$.

Os valores das concentrações de ferro total e ferro (II) nas amostras, foram calculados através da equação linear:

$$y = a + bx$$

sendo y = absorvância (A); a = coeficiente linear; b = coeficiente angular; e x = concentração.

Os valores das concentrações de ferro total para as amostras de Ubá foram determinados pela equação:

$$A = 0,02384 + (0,07011 \times [\text{Fe total}])$$

Os valores das concentrações de ferro (II) para as amostras de Ubá foram determinados pela equação:

$$A = - 0,00634 + (0,09682 \times [\text{Fe (II)}])$$

Os valores das concentrações de ferro total para as amostras de Dores de Campos foram determinados pela equação:

$$A = 0,01782 + (0,07722 \times [\text{Fe total}])$$

Os valores das concentrações de ferro (II) para as amostras de Dores de Campos foram determinados pela equação:

$$A = 0,0041 + (0,09613 \times [\text{Fe (II)}])$$

Primeiramente, a amostra é passada pelo sistema FIA com o injetor comutador na posição de introdução da amostra registrando-se o sinal referente a $A_{\text{Fe}_{\text{total}}}$ (absorbância relativa à concentração de ferro total: Fe (III) reduzido na linha a Fe (II) mais o Fe (II)). Muda-se o injetor comutador para a posição de amostragem, registrando-se o sinal referente a $A_{\text{Fe (II)}}$ (absorbância referente somente a Fe (II)). Realizando as análises em triplicata, cada amostra analisada apresentará uma seqüência de no mínimo seis picos, alternando-se os três picos referentes a $A_{\text{Fe}_{\text{total}}}$ e os picos referentes a $A_{\text{Fe (II)}}$.

A absorbância referente somente ao Fe (III) ($A_{\text{Fe(III)}}$), após a sua redução na linha, é obtida através da equação:

$$A_{\text{Fe (III)}} = A_{\text{Fe}_{\text{total}}} - (A_{\text{Fe (II)}} \times R_f)$$

As concentrações de Fe (II) e Fe (III) são encontradas substituindo os valores de $A_{\text{Fe(II)}}$ e $A_{\text{Fe(III)}}$, graficamente ou analiticamente, nas curvas de calibração de Fe (II) e Fe (III), sendo todas as leituras corrigidas contra o branco.

O sistema FIA, da Figura 6, proposto para determinação simultânea de Fe (II) e Fe (III), permite uma freqüência de amostragem de 120 determinações por hora, com limite de detecção de Fe total e Fe (II) igual a $3 \mu\text{g L}^{-1}$, considerando a relação sinal/ruído maior que 3 (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987).

Os resultados obtidos pelo método FIA, proposto para determinação de ferro nas amostras de água de Ubá e Dores de Campos, são mostrados no Quadro 22. Para efeito de comparação, são também mostrados os resultados obtidos por um procedimento de referência (espectroscopia de absorção atômica - EAA). Os resultados obtidos apresentam boa precisão e não são significativamente diferentes dos obtidos por EAA. Os resultados apresentam uma margem de erro de aproximadamente 10% entre uma técnica e outra, com exceção do sítio 3 de Dores de Campos, onde esta margem de erro é maior

Quadro 22 – Concentração das diferentes espécies metálicas de Fe analisadas nas amostras de água

Média ± Desvio-Padrão (mg L ⁻¹) ^a				
Técnica	EAA ^b	FIA ^c		
Espécie metálica	Fe total	Fe total	Fe (III)	Fe (II)
Sítio	Ubá			
1	1085 ± 210	970 ± 10	810 ± 8	160 ± 7
2	2200 ± 310	1983 ± 20	1673 ± 12	310 ± 9
3	3000 ± 680	2661 ± 3	2183 ± 23	478 ± 13
4	3760 ± 340	3361 ± 10	2127 ± 8	1234 ± 16
5	8530 ± 2710	6392 ± 3	1649 ± 11	4743 ± 12
Dores de Campos				
1	2020 ± 350	1960 ± 48	1598 ± 57	364 ± 9
2	2050 ± 400	1920 ± 32	1410 ± 40	507 ± 21
3	8130 ± 1200	7260 ± 130	3467 ± 39	3796 ± 23
4	2460 ± 270	2540 ± 61	1002 ± 105	1002 ± 40
5	4510 ± 170	4290 ± 26	1537 ± 6	2220 ± 21
6	1500 ± 245	1412 ± 22	1039 ± 62	373 ± 40

^a Média de três subamostras.

^b Resultados obtidos empregando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica.

^c Resultados obtidos empregando a técnica de Análise por Injeção em Fluxo.

que 10%, porém, o resultado encontrado utilizando o método FIA encontra-se dentro do desvio-padrão encontrado para o resultado encontrado pela EAA.

Em Ubá, somente o sítio de amostragem 5 apresenta-se com concentração de Fe (II) maior que Fe (III). Tal acontecimento, pode estar relacionado ao fato deste sítio de amostragem estar próximo à descarga do matadouro municipal da cidade, que despeja muito sangue de animais no curso d'água, pois o sangue contem grandes concentrações de Fe (II).

Em Dores de Campos observa-se que nos sítios de amostragem 3 e 5, as concentrações de Fe (II) e Fe (III) são quase iguais, e os demais sítios apresentam maiores concentrações de Fe (III).

O Fe (II) é mais solúvel em água, o que o torna mais biodisponível. O Fe (II) quando oxida a Fe (III) em meio aquoso, consome o oxigênio dissolvido na água, comprometendo a sobrevivência de peixes e de outros seres aeróbicos.

O Fe (III) quando em altas concentrações na água pode provocar entupimento de tubulações e manchas nas roupas.

Comparando-se os valores encontrados em Ubá e Dores de Campos para Fe (II) e Fe (III), separadamente, com o valor máximo de Fe solúvel

permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986) que é de $300 \mu\text{g L}^{-1}$, somente o sítio de amostragem 1 de Ubá, apresenta valor de Fe (II) abaixo de $300 \mu\text{g L}^{-1}$. Todos os demais sítios, tanto para Ubá quanto para Dores de Campos, apresentam valores mais altos.

4.11.3. Especificação de Crômio

4.11.3.1. Otimização do Sistema FIA

Levando-se em consideração trabalhos anteriores, ROCHA (1983), DE ANDRADE (1984), DE ANDRADE (1985), RUZ (1986), ANDERSEN (1998) e RIBEIRO (2001), montou-se um sistema FIA para determinação espectrofotométrica simultânea de Cr (III) e Cr (VI) e fez-se a otimização do sistema, mostrado na Figura 7, em busca das melhores condições para se realizar as análises.

Segundo MARCZENCO (1976), a reação entre o Cr (VI) e a 1, 5 – difenilcarbazida em meio ácido, é o melhor método para determinação colorimétrica de traços de crômio.

ROCHA (1983) mostra que a reação entre o Cr (VI) e a difenilcarbazida (DPC) é dependente do pH, e que usando-se solução $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico como carregador, obtém-se melhor sensibilidade, pois concentrações de ácido menores que $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a cor não se desenvolve imediatamente, e, para concentrações maiores que 1 mol L^{-1} o complexo é instável.

RUZ (1986) determinou que a concentração de DPC sendo igual a 0,17% m/v é suficiente para que todo complexo seja formado, tendo RIBEIRO (2001b) confirmado tal fato, usando DPC a 0,17% em seu trabalho.

DE ANDRADE (1984) testou vários agentes oxidantes para o Cr (III) tais como o permanganato de potássio (KMnO_4), o persulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), o persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e o sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), e chegou à conclusão de que o Ce (IV) a uma concentração de 0,025% em ácido sulfúrico a $0,07 \text{ mol L}^{-1}$, a uma temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, é o melhor agente oxidante em linha para o Cr (III).

ANDERSEN (1998) usou peróxido de hidrogênio 0,15% em meio básico com hidróxido de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, como agente oxidante do Cr (III) em linha, e DPC como agente cromogênico, mas, obteve menor sensibilidade quando comparou este método com o método desenvolvido por DE ANDRADE (1985) que usou sulfato de cério como agente oxidante.

Após os estudos de otimização com a configuração proposta para especiação de crômio (Figura 7), confirmou-se o uso do Ce (IV) como agente oxidante, porém, a uma concentração de 0,048% em ácido sulfúrico a $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ e a uma temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Manteve-se a DPC a 0,17% m/v como agente cromogênico e o HNO_3 $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ como carregador.

Com isso, foram estudadas as seguintes variáveis: vazões, comprimentos da alça de amostragem (LA_1 e LA_2) e bobinas de reação (B_1 e B_2), sobre o sinal analítico obtido.

Usando-se alças de amostragem de $75 \text{ }\mu\text{L}$; vazões para amostra de Cr (III) e agente oxidante Ce (IV) = $1,1 \text{ mL min}^{-1}$; carregador e amostra de Cr (VI) = $1,3 \text{ mL min}^{-1}$ e $1,5$ – difenilcarbazida = $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; e a bobina de reação (B_2) da DPC com 25 cm, estudou-se o efeito do comprimento da bobina de oxidação (B_1) do Cr (III) com o Ce (IV), a fim de encontrar o melhor estágio de oxidação para o Cr (III) em linha. Foram testadas bobinas de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 m. Observou-se que usando bobinas maiores de 1,0 m não se conseguia melhor sensibilidade, fixando então esta bobina (B_1) em 1,0 m de comprimento.

O aumento da altura do pico e, conseqüentemente a sensibilidade do método são proporcionais ao aumento do volume de amostra injetado (LA_1 e LA_2). Várias determinações foram feitas utilizando-se soluções-padrão contendo 0,1, 1,0 e $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr (III) e de Cr (VI), variando-se o comprimento da alça de amostragem de 15 a 60 cm (volumes de 75 a $300 \text{ }\mu\text{L}$), mantendo-se constantes as vazões da via carregadora e reagentes, e a bobina de reação com a DPC em 50 cm. Observou-se que os melhores resultados foram obtidos com a alça de 30 cm ou $150 \text{ }\mu\text{L}$, pois quando eram injetados volumes maiores, percebia-se o surgimento de picos duplos, principalmente a baixas concentrações de Cr (VI), indicando a falta do reagente DPC no centro da zona de amostra.

As mesmas condições foram mantidas para determinar o comprimento da bobina de reação (B_2). Foram testadas bobinas de 10, 25, 50, 75 e 100 cm, obtendo-se melhores resultados no sinal analítico com a bobina de 50 cm, que foi adotada para ser usada no sistema.

Os comprimentos das bobinas B_1 (1 m) e B_2 (50 cm) proporcionam uma boa relação entre os parâmetros: limite de detecção, tempo gasto para fazer as determinações e consumo de reagentes.

Outro parâmetro analisado foi a vazão dos reagentes e amostras. Os melhores resultados encontrados, foram usando as seguintes vazões: amostra de Cr (III) e agente oxidante Ce (IV) = $1,1 \text{ mL min}^{-1}$; carregador e amostra de Cr (VI) = $1,3 \text{ mL min}^{-1}$ e 1,5 – difenilcarbazida = $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

4.11.3.2. Determinação de Cr (III) e Cr (VI)

Uma vez estabelecidas as condições adequadas para a reação do Cr (VI) com a 1, 5 – difenilcarbazida e para a reação de oxidação do Cr (III) a Cr (VI) com sulfato de cério, ambas em linha, empregou-se o sistema de injeção em fluxo para a determinação simultânea de Cr (III) e Cr (VI).

Assim, passando o injetor comutador para a posição de amostragem, a alça de amostragem (LA_2) é injetada na linha do carregador (HNO_3 $0,8 \text{ mol L}^{-1}$), sem confluir com o agente oxidante Ce (IV) (R_1) e sem passar pelo banho térmico (BT). Neste caso, a amostra conflui com a DPC (R_2), ocorrendo a mistura e a reação na bobina (B_2), e o sinal obtido no detector será proporcional à concentração de Cr (VI) na amostra. O Cr (III), caso esteja presente, não interfere na reação do Cr (VI) com a 1, 5 – difenilcarbazida. Por outro lado, antes de ser injetada na linha carregadora, a amostra conflui em linha com o agente oxidante Ce (IV) (R_1) e ambos passam pela bobina de oxidação (B_1) imersa no banho térmico a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, e preenchem a alça de amostragem (LA_1). Desta forma, quando o injetor comutador é colocado na posição de introdução da amostra, a amostra contida na alça de amostragem (LA_1) é injetada na linha carregadora (C). Em seguida, a amostra conflui com a DPC (R_2), ocorrendo a mistura e a reação na bobina (B_2) e o sinal obtido será proporcional à concentração total de Cr existente na amostra, ou seja, a concentração de Cr (VI) existente inicialmente, mais a concentração de Cr (III)

que foi oxidado a Cr (VI) na linha pelo Ce (IV), levando-se em conta a diluição sofrida na linha de oxidação.

Uma maneira de levar em consideração esta diluição da amostra na linha, devido à confluência com o Ce (IV), é encontrar a razão entre os fluxos (R_f), definida como A_{I_A}/A_A , em que A representa os valores da absorbância de uma solução-padrão de Cr (VI), de concentração igual a 1 mg L^{-1} , com o injetor comutador na posição de introdução da amostra (A_{I_A}) e na posição de amostragem (A_A).

A razão entre os fluxos (R_f) deve ser calculada no início das determinações e tem que permanecer constante durante as medidas. É aconselhável verificar o valor de R_f a cada 2 horas de bombeamento, pois, às vezes, podem ocorrer mudanças no fluxo e, conseqüentemente, o R_f poderá sofrer variações com o tempo. As alterações no fluxo podem ser provocadas por pequenas variações na rotação da bomba peristáltica, devido, por exemplo, à oscilação na tensão da rede elétrica e, ou, à alteração na flexibilidade dos cabos de bombeamento, devido ao atrito sofrido na bomba (ROCHA, 1983).

Devido ao tempo das análises realizadas neste trabalho dificilmente ultrapassar o tempo de 2 horas, o R_f foi calculado no início e ao término de cada determinação, e apresentou valores constantes, sem sofrer variações que merecessem atenção. Os valores de R_f encontrados foram de 0,469 e 0,459. Para as localidades de Ubá e Dores de Campos, respectivamente.

Para determinação simultânea de Cr (III) e Cr (VI) construiu-se diariamente uma curva de calibração simultânea de ambas as espécies. Por precaução, alguns pontos da curva de calibração foram testados a cada hora de bombeamento constante. Em caso de bombeamento intermitente, ROCHA (1983) aconselha levantar uma nova curva de calibração a cada parada. Em seguida, a amostra é primeiramente passada pelo sistema FIA com o injetor comutador na posição de introdução da amostra registrando-se o sinal referente a $A_{Cr_{total}}$ (absorbância relativa à concentração de crômio total: Cr (III) oxidado na linha a Cr (VI) mais o Cr (VI)). Muda-se o injetor comutador para a posição de amostragem, registrando-se o sinal referente a $A_{Cr(VI)}$ (absorbância referente somente a Cr (VI)). Realizando as análises em triplicata, cada amostra analisada apresentará uma seqüência de no mínimo seis picos, alternando-se os três picos referentes a $A_{Cr_{total}}$ e os picos referentes a $A_{Cr(VI)}$.

Os valores das concentrações de de crômio total para as amostras de Ubá foram determinados pela equação:

$$A = 0,01603 + (0,05714 \times [\text{Cr total}])$$

Os valores das concentrações de crômio (VI) para as amostras de Ubá foram determinados pela equação:

$$A = 0,01147 + (0,20552 \times [\text{Cr (VI)}])$$

Os valores das concentrações de crômio total para as amostras de Dores de Campos foram determinados pela equação:

$$A = 0,00471 + (0,09513 \times [\text{Cr total}])$$

Os valores das concentrações de crômio (VI) para as amostras de Dores de Campos foram determinados pela equação:

$$A = 0,00139 + (0,22854 \times [\text{Cr (VI)}])$$

A absorbância referente somente ao Cr (III) ($A_{\text{Cr(III)}}$), após a sua oxidação na linha, é obtida através da equação:

$$A_{\text{Cr (III)}} = A_{\text{Cr total}} - (R_f \times A_{\text{Cr (VI)}})$$

As concentrações de Cr (III) e Cr (VI) são encontradas substituindo os valores de $A_{\text{Cr (III)}}$ e $A_{\text{Cr (VI)}}$, graficamente ou analiticamente, nas curvas de calibração de Cr (III) e Cr (VI), sendo todas as leituras corrigidas contra o branco.

Usando-se o sistema FIA da Figura 7, proposto para determinação simultânea de Cr (III) e Cr (VI), possibilitou obter curvas-padrão para o Cr (III) e Cr (VI) com respostas lineares ($r = 0,999$) usando soluções-padrão de Cr (III) e Cr (VI) no intervalo de $0,05 - 4 \text{ mg L}^{-1}$, e permitiu uma frequência de amostragem de 50 determinações por hora, com limite de detecção de Cr total e Cr (VI) igual a $40 \mu\text{L}^{-1}$, considerando a relação sinal/ruído maior que 3 (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987).

4.11.3.3. Especificação de Crômio em Ubá

Nenhum sítio de amostragem da cidade de Ubá apresentou concentrações de crômio acima do limite de detecção do sistema FIA proposto na Figura 7. O mesmo fato ocorreu com as análises que utilizaram a técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

Diante deste fato, resolveu-se fazer adição-padrão de Cr (III) e Cr (VI) em diferentes concentrações, num determinado sítio de amostragem, para se avaliar a eficiência do sistema FIA proposto, na determinação das diferentes espécies de Cr presentes. Todas as adições-padrão feitas, estavam em concentrações acima do valor máximo permitido pela legislação brasileira para águas da classe 2, que é de 50 µg L⁻¹.

Escolheu-se o sítio 5 de amostragem para se fazer esta análise, devido ao fato deste sítio receber os esgotos industriais e domésticos de toda cidade.

O Quadro 23, mostra os dados obtidos das adições-padrão de Cr (III) e Cr (VI) que foram feitas.

Quadro 23 – Adições-padrão feitas nas amostras do Ribeirão Ubá, em Ubá-MG

N ^o	Adições (mg L ⁻¹)		Média ± Desvio-Padrão (mg L ⁻¹) ^a			
			FIA		Erro Relativo (%)	
	Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)
1	4,0	0,1	3,610 ± 0,04	0,115 ± 0,01	10,8	- 13,04
2	4,0	1,0	3,560 ± 0,02	0,959 ± 0,01	12,35	4,28
3	4,0	4,0	3,500 ± 0,16	4,131 ± 0,01	14,31	- 3,17
4	1,0	0,1	1,081 ± 0,01	0,101 ± 0,00	7,49	- 1,33
5	1,0	1,0	0,927 ± 0,07	0,935 ± 0,05	7,87	6,91
6	1,0	4,0	0,911 ± 0,09	4,050 ± 0,01	9,94	1,23
7	0,1	0,1	0,092 ± 0,01	0,112 ± 0,01	8,7	10,70
8	0,1	1,0	0,098 ± 0,01	0,962 ± 0,04	2,45	3,95
9	0,1	4,0	0,095 ± 0,01	4,097 ± 0,02	4,76	2,37

Levando-se em consideração qualquer tipo de erro, com relação às medidas efetuadas no preparo das soluções-padrão e na adição-padrão, observa-se uma boa reprodutibilidade entre as concentrações das adições-padrão feitas e os valores de concentrações encontradas pelo sistema FIA proposto, tanto para espécies de Cr (III) quanto Cr (VI). A margem de erro relativo não atingiu índices maiores que 15%.

Sendo assim, pode-se considerar que o sistema proposto é eficaz na determinação de Cr em águas naturais, com concentrações acima do valor máximo permitido pela legislação brasileira.

4.11.3.4. Especificação de Crômio em Dores de Campos

Os valores de concentração das espécies de Cr (III) e Cr (VI), encontradas nas águas do Ribeirão Açude e Patusca, na cidade de Dores de Campos, MG, são apresentadas no Quadro 24.

Quadro 24 – Concentração das diferentes espécies metálicas de Cr analisadas nas amostras de água de Dores de Campos

Técnica	Média ± Desvio-Padrão (mg L ⁻¹) ^a			
	EAA ^b	FIA ^c	Cr (III)	Cr (VI)
Espécie Metálica	Cr _{total}	Cr _{total}	Cr (III)	Cr (VI)
Sítio	Dores de Campos			
1	< 3 ^d	< 40	< 40	< 40
2	< 3	< 40	< 40	< 40
3	400 ± 69	473 ± 46	140 ± 10	334 ± 5
4	< 3	< 40	< 40	< 40
5	320 ± 6	352 ± 57	131 ± 49	221 ± 12
6	< 3	< 40	< 40	< 40

^a Média de três subamostras.

^b Resultados obtidos empregando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica.

^c Resultados obtidos empregando a técnica de Análise por Injeção em Fluxo.

^d Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Comparando-se os valores das concentrações totais encontrados utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA) com os da técnica de análise por injeção em fluxo (FIA), através do sistema proposto, observa-se uma boa reprodutibilidade e precisão.

As concentrações de Cr (VI) encontradas, tanto no sítio 3 quanto no sítio 5, estão acima das concentrações encontradas para Cr (III). No sítio 3 a quantidade de Cr (VI) encontrada supera a de Cr (III), em mais que o dobro. Já no sítio 5, esta quantidade é quase o dobro.

Os limites máximos de crômio permitidos pela resolução nº 20 CONAMA (1986), para águas de classes 1 e 2, é de 50 µg L⁻¹ para íons Cr (III) e Cr (VI). Todos os valores encontrados em Dores de campos estão acima deste limite, indicando a contaminação destes pontos. Tal contaminação pode ser atribuída aos despejos das indústrias de curtimento de couros, que utilizam compostos

de cromo em seu processo industrial, visando a melhoria na qualidade do couro.

Segundo JORDÃO et al. (1999), o aspecto bioquímico mais importante e provavelmente mais conhecido do cromo é a reação com proteínas, como na curtimento de couros, que é a transformação do colágeno da pele em couros através do entrelaçamento das protofibrilas do colágeno.

A toxicidade do cromo depende do estado de oxidação que ele é lançado no efluente. Existem muitas referências sobre os efeitos carcinogênicos do Cr (VI), entretanto, os íons Cr (III) não parecem ter, diretamente, implicações tóxicas (SILVA, 1997).

Embora nos despejos de curtumes predominem os compostos de cromo trivalente, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, a oxidação do Cr (III) a Cr (VI) pode ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utilizam estas águas. Reações químicas que convertem o Cr (III) a Cr (VI) e vice-versa, poderão acontecer naturalmente no meio (JORDÃO et al., 1999).

MULLIINS (1984) detectou na fração dissolvida de amostras de águas naturais concentrações de Cr (VI) maiores que Cr (III). NAKAYAMA et al. (1989), que encontraram Cr (VI) como a forma predominante em água do mar, concluíram ser o Cr (VI) a forma termodinamicamente mais estável nesse meio. FELCMAN (1988) também considera a forma hexavalente como bastante estável na água.

BEAUBIEN et al. (1994), analisando águas coletadas no lago Ontário (Canadá), verificaram que a forma dissolvida de Cr (VI) foi a espécie predominante na coluna d'água, e a alta concentração de Cr (III) no material particulado mostra ocorrência de transferência substancial de cromo aos sedimentos e desequilíbrio entre a entrada do elemento e sua concentração na coluna d'água.

É provável que a maior parte dos íons Cr (III) fique adsorvida a partículas sólidas em suspensão, ou esteja ligada à matéria orgânica, sugerindo que as partículas orgânicas possam reduzir-se e ligar-se ao elemento, deixando o Cr (VI) remanescente na solução, que permanece preferencialmente dissolvido, a menos que seja reduzida à forma trivalente (FELCMAN, 1988).

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Este trabalho vem contribuir para a avaliação da contaminação causada por esgotos domésticos e industriais em ecossistemas aquáticos, e para o desenvolvimento e aplicação de novos sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA), utilizados para este fim.

Os cursos d'água analisados neste trabalho foram o Ribeirão Ubá, localizado na cidade de Ubá-MG, e os Ribeirões Açude e Patusca, localizados na cidade de Dores de Campos-MG. Diferentes trechos destes corpos d'água foram avaliados para verificar se suas águas encontram-se de acordo com as condições estabelecidas pela legislação ambiental brasileira (BRASIL, 1986), para as águas da Classe 2.

Nas amostras de águas coletadas nos cursos d'água avaliadas, foram realizadas determinações de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, demanda química de oxigênio, dureza, concentração total de Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn, na fração solúvel e no material particulado, por espectrofotometria de absorção atômica. Determinou-se a concentração de Al solúvel e procedeu-se a especiação de nitrito e nitrato, Fe (II) e Fe (III), Cr (III) e Cr (VI), utilizando sistemas FIA.

De um modo geral, a qualidade dos cursos d'água analisados mostrou-se comprometida pelo lançamento de águas residuárias. Analisando os parâmetros avaliados, como por exemplo, oxigênio dissolvido e demanda química de oxigênio, pode-se constatar que os pontos próximos aos despejos

industriais, se encontram em condições contrárias às estabelecidas pela legislação ambiental brasileira (BRASIL, 1986) para águas de classe 2. O mesmo acontece com alguns metais, como por exemplo, Al e Cr em Dores de Campos. Outros metais como Cu, Ni e Zn, também foram encontrados em concentrações acima da permitida. Assim, em alguns trechos, os corpos d'água monitorados, necessitam ser enquadrados nos padrões da lei brasileira.

Os sistemas FIA propostos e empregados na determinação e especiação de nitrito e nitrato, Fe (II) e Fe (III), Cr (III) e Cr (VI), demonstraram ser eficientes, reprodutíveis e econômicos, podendo ser aplicados em análises de rotina e monitoramento das concentrações desses elementos em ecossistemas aquáticos.

Atenção deve ser dada às concentrações de Cr (VI) encontradas em Dores de Campos, devido aos efeitos nocivos deste elemento. Esta contaminação é atribuída aos despejos das indústrias de curtume da cidade.

A qualidade da água é um evento dinâmico no tempo e no espaço, por isso, ressalta-se que a discussão e as conclusões em torno dos resultados sejam relativizados. Porém, não se pode esperar que os efeitos nocivos da poluição atinjam níveis alarmantes para então se procurar os meios mais adequados para combatê-los. Por isso é importante que se faça o monitoramento de certos parâmetros como gerador de dados relevantes para o controle ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERT, L. A. **Curso básico de toxicologia ambiental**. México. In: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, 1985. 371p.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: Black Academic, 1993. 339p.

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. London: Blackie A and P, 1994. 304p.

ALONSO, J.; BARTROLI, J.; DEL VALLE, M.; BARBER, R. Sandwich techniques in flow-injection analysis. Part 2. Simultaneous determination of Iron (II) and total iron. **Analytica Chimica Acta**, v.219, p.345-350, 1989.

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**, v.112, p.199-204, 1987.

ANDERSEN, J.E.T. Introduction of hydrogen peroxide as an oxidant in flow injection analysis: speciation of Cr (III) and Cr (VI). **Analytica Chimica Acta**, v.361, p.125-131, 1998

ANDERSON, R.A. Essentiality of chromium in humans. **Sci. Tot. Environ.**, v.86, p.75-81, 1989.

ARAÚJO, A.N.; LIMA, J.L.F.C.; RANGEL, O.S.S. Simultaneous determination of total iron and chromium(VI) in wastewater using a flow injection system based on the sandwich technique. **Analyst**, v.114, p.1465-1468, 1989.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Trad. Maria Angeles, Lobo Recio e Luiz Carlos Marques. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J.; DE LA GUARDIA, M. Especificação de arsênio – Uma revisão. **Química Nova**, v.23, n.1, p.58-70, 2000.

BARROS, R.T.V. et al. **Saneamento**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1995. 221p. (Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios).

BASTOS, M.E.P.; NEFUSSI, N. Aspectos toxicológicos de agentes químicos. **Program Nacional de Seguridad de las Substâncias Químicas**. México: Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud, 1986. 138p.

BATALHA, B.L.; PARLATORE, A.C. **Controle da qualidade da água para consumo humano**; bases conceituais e operacionais. São Paulo: CETESB, 1977. 198p.

BEAUBIEN, S.; NRIAGU, J.; BLOWES, D. et al. **Chromium speciation and distribution in the great lakes**. Environ. Sci. Technol., v.28, p.730-736, 1994.

BIANCHI, M.L.P.; SILVA, H.C.; OLIVEIRA, J.E.D. **Considerações sobre a biodisponibilidade de ferro nos alimentos**. Archivos Latinoamericanos de Nutrición, v.42, n.2, p. 94-100, 1992.

BORDIGNON, J.A.; KLOSS, C.M.; CHIARELLO, M.D. **O crômio em alimento**: uma contribuição. São José dos Pinhais: Nutrital, 1987. 55p.

BRANCO, S.M.; ROCHA, A.A. **Poluição, proteção e usos múltiplos de represas**. São Paulo: CETESB, 1977. 185p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. **Estabelecer a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional**. CONAMA. Resoluções CONAMA – 1984/86. Brasília, DF: 1986. p.72-86.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000. **Normas de qualidade da água para o consumo humano**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, nº 14-E, Seção 1, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990. **Normas e o padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano**. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, n.14, Seção 3.

BRUNING-FANN, C.S.; KANEENE, J.B. The effects of nitrate, nitrite, and n-nitroso compounds on human health. **Veterinary Human Toxicology**, v.35, n.3, p.270-272, 1993.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Dados do perfil sanitário**. São Paulo, [03/06/1999]. (www.cetesb.com.br).

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2000**. São Paulo, 2001, 215 p. (www.cetesb.sp.gov.br)

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986.

COPAM – Conselho de Proteção Ambiental - Deliberação Normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986. **Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências.** Minas Gerais, Belo Horizonte, 10 jan. 1987.

DACACH, N.G. **Sistemas urbanos de água.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1979. 490p.

DE ANDRADE, J.C.; ROCHA, J.C.; BACCAN, N. On-line oxidation of Cr (III) to Cr (VI) for use with the flow injection analysis technique. **Analyst**, v.109, 1984.

DE ANDRADE, J.C.; ROCHA, J.C.; BACCAN, N. Sequential spectrophotometric determination of chromium (III) and chromium (VI) using flow injection analysis. **Analyst**, v.110, 1985.

DELLIEN, I.; HALL, F.M.; HEPLER, L.G. Chromium, molybdenum, and tungsten: thermodynamic properties, chemical equilibria, and standard potentials. **Chem. Rev.**, v.76, n.3, p.283-294., 1976.

ENSAFI, A.A.; KAZEMZADEH, A. Simultaneous determination of Nitrite and Nitrate in Various Samples Using Flow Injection with Spectrophotometric Detection. **Analytica Chimica Acta**, v.382, p.15-21, 1999.

FAIZULLAH, A.T.; TOWNSHEND, A. Application of reducing column for metal speciation by flow injection analysis. Spectrophotometric determination of iron (III) and simultaneous determination of iron (II) and total iron. **Analytica Chimica Acta**, v.167, p.225-231, 1985.

FELCMAN, J. **Elementos químicos importantes para a vida - crômio.** São Paulo: Rebizzi, 1988. 101p.

FELLEMBERGER, G. **Introdução aos problemas de poluição ambiental.** São Paulo, 1980. 196p.

FERREIRA, I.M.P.L.V.O.; LIMA, J.L.F.C. ; MONTENEGRO, M.C.B.S.M.; OLMOS, R.P.; RIOS, A. Simultaneous assay of nitrite, nitrate and chloride in meat products by FIA. **Analyst**, v.121, p.1393-1396, 1996.

FILHO, J.M. **Especiação de ferro (II) e ferro (III) em sistema de análise por injeção em fluxo.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1992.

FLORENCE, T.M. The speciation of trace elements in waters. **Talanta**, v. 29, p.345-364, 1981.

FLORENCE, T.M. Trace element speciation and aquatic toxicology. **Anal. Chem.**, v.2, n.7, 1983.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment.** 2. ed. New York: Springer-Verlag, 1981. 486p.

FRANKENBERGER JR., W.T.; LOSI, M.E. Chromium - resistant microorganisms isolated from evaporation ponds of a metal processing plant. **Water, Air and Soil Poll.**, v.74, p.4.05-4.13, 1994.

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. **Laudo de análise físico-química.** Unidade Regional de Controle de Qualidade da Água, Ministério da saúde, Minas Gerais, 2001. 1p.

GABRIEL, D.; BAEZA, J.; VALERO, F.; LAFUENTE, J. A novel FIA configuration for the simultaneous determination of nitrate and nitrite and its use for monitoring and urban waste water treatment plant based on N/D criteria. **Analytica Chimica Acta**, v.359, p.173-183, 1998.

GAD, C.S. Acute and chronic systemic chromium toxicity. **Sci. Tot. Environ.** v.86, p.149-157, 1989.

GARCIA, C.; HERNANDEZ, T.; COSTA, F. The influence of composting and maturation processes on the heavy metal extractability from some organic wastes. **Biological Wastes**, v.31, n.1, p.291-301, 1990.

GEOMEDICAL PROBLEMS RELATED TO ALUMINUM, IRON AND MANGANESE. Edited by Jul Lag (The Norwegian Academy of Science and Letters). 1994.

GINÉ, M.F.; BERGAMIN, H.; ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B.F. Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.114, p.191-197, 1980.

GREENBERG, A.E.; CLESCERI, L.S.; EATON, A.D. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 18. ed. v.1. Washington: American Public Health Association, 1992. Paginação irregular.

HALLBERG, G.R. **Nitrate in ground water in the United States.** In: NITROGEN Management And Ground Water Protection. Amsterdam: 1989. p.35-74.

HARRISON, R.M. **Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution.** 2. ed. London: The Royal Society of Chemistry, 1995. 326p.

HENRIKSEN, A.; SELMER-OLSEN, A.R. Automatic Methods for Determining Nitrate and Nitrite in Water and Soil Extracts. **Analyst**, v. 95, p. 514-518, 1970.

JACINTHO, A.O.; RUFINI, I.A.; ANTÔNIO, R.F. Determinação Espectrofotométrica de alumínio solúvel em águas naturais empregando sistemas de injeção em fluxo. **Química Nova**, v.12, p. 5-9, 1989.

JARDIM, W. F. Poluição aquática: metais pesados, um dano irreparável. **R. Bras. Tecnol.**, v.14, n.2, p.41-45, 1983.

JEN, J.F.; OU-YANG, G.L.; CHEN, C.S.; YANG, S.M. Simultaneous Determination of chromium (III) and chromium (VI) with reversed – phase ion – pair high – performance liquid chromatography. **Analyst**, v.118, p.1281-1284, 1993.

JOHNSON, E.E. **Água subterrânea e poços tubulares**. São Paulo: CETESB, 1978. p.57-58.

JORDÃO, C.P. **Chemical availability of heavy metals in the aquatic environment**. Bristol: University of Bristol, 1983. 226p. Thesis (PhD. in Environmental Chemistry) - University of Bristol, 1983.

JORDÃO, C. P., Interação de Cd, Cu, Pb e Zn com ácidos húmicos extraídos de turfa. **Revista Ceres**, 37, 72 – 84, 1990.

JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J.L.; SILVA, A.C.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v.22, n.1, p.47-52, 1999.

JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. **Tratamento de esgotos domésticos**, 3. ed., Rio de Janeiro: ABES, 1995. 720p.

JÚNIOR, A.P. **Saneamento do meio**. FUNDACENTRO. Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública. Departamento de Saúde Ambiental. 1982.

KLUG, M.; LIMA, M.C.; GOTARDO, H.; BORTOLUZZI, I.P.; DALMÔNICO, A.L.; MARTINS, A. Determinação dos principais parâmetros físico-químicos para avaliação da qualidade da água do rio Tubarão. In: REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 22, 1999, Poços de Caldas. **Livro de Resumos...** Poços de Caldas: SBQ, 1999. v.3, p. AB-047.

KORN, M.; KORN, M.G.A.; REIS, B.F. An indirect method for the determination of chromium species in water samples by sequential inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta**, v.41, n.12, p.2043-2047, 1994.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environ. Pol.**, v.107, p.263-283, 2000.

KROSS, B.C.; HALLBERG, D.R.B.; CHERRYHOLMES, K.; JOHNSON, J.K. The nitrate contamination of private well water in Iowa. **American Journal Public Health**, v.83, p.270-272, 1993.

KUCHLER, I.L.; MIEKELEY, N.; FORSBERG, B. Análise de fatores aplicada a amostras do rio Negro (AM) e seus afluentes. In: REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 22, 1999. Poços de Caldas. **Livro de Resumos...** Poços de Caldas: SBQ, 1999. v.3, p. AB-046.

LEE, K. P.; ULRICH, C.E.; GEIL, R.G.; TROCHIMOWICZ, H.J. Inhalation toxicity of chromium dioxide dust to rats after two years exposure. **Sci. Tot. Environ.**, v.86, p.83-108, 1989.

- LOPES DA CONCEIÇÃO, A.C.; TENA, M.T.; CORREIA DOS SANTOS, M.M.; SIMÕES GONÇALVES, M.L.; LUQUE DE CASTRO, M.D. Flow injection-assisted optical sensor for determination of iron (II) and iron (III) in natural water. **Analytica Chimica Acta**, v.343, p.191-197, 1997.
- LUO, Y.; NAKANO, S.; HOLMAN, D.A.; RUZICKA, J.; CHRISTIAN, G.D. Sequential injection wetting film extraction applied to the spectrophotometric determination of chromim (VI) and chromium (III) in water. **Talanta**, v. 44, p.1563-1571, 1997.
- LUQUE DE CASTRO, M.D. Speciation studies by flow-injection analysis. **Talanta**, v.33, n.1, p. 45-50, 1986.
- LYNCH, T.P.; KERNOGHAN, N.J.; WILSON, J.N. Speciation of metals solution flow injection analysis. Part 1. Sequential spectrophotometric and atomic-absorption detectors. **Analyst**, v.109, p.839-842, 1984.
- MACÊDO, J.A.B. **Águas e águas – Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas**. Juiz de Fora-MG, 2000, 302p.
- MACÊDO, J.A.B. **Sistema especialista para controle e tratamento de água na indústria de alimentos**. Viçosa-MG: UFV, 1995. 93p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- MAGOSSI, L.R.; BONACELLA, P.H. **Poluição das águas - coleção desafios**. 9. ed. São Paulo: Editora Moderna, 1992. p.32-35.
- MAHAM, L.K.; ARLIN, M.T. **Alimentos, nutrição e dietoterapia**. 8. ed. Editora Roca, 1995.
- MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M.; ACZUE, J.M. Transport and availability of heavy metals in the Paraíba do Sul-Guandu rivers system, Rio de Janeiro State, Brazil. **The Sci. Tot. Environ.**, v.75, p.201-209, 1988.
- MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. 6. ed., Lewis Publishers, 1994, 810p.
- MARCZENCO, Z. **Spectrophotometric determination of elements**. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1976.
- MARTÍNEZ, C.; ROS, G.; PERIAGO, M.J.; LÓPEZ, G. Biodisponibilidad del hierro de los alimentos. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.49, n.2, p.106-113, 1999.
- MÉRANGER, J.C.; SUBRAMANIAN, K.S.; CHALIFOUX, C. Survey for cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead, zinc, calcium, and magnesium in Canadian drinking water supplies. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.**, v.64, n.1, p.44-52, 1981.
- METCALF & EDDY. **Wastewater engineering treatment disposal reuse**. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1991. 1334p.

MULLINS, T.L. Selective separation and determination of dissolved chromium species in natural waters by atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v.165, p.97-103, 1984.

MUTTAMARA, S.; SALES, C.S. Water quality management of the Chao Phraya River (a case study). **Environ. Technol.**, v.15, p.501-516, 1994.

NAKAYAIMA, E.; SUZUKI, Y.; FUJIIWARA, K. et al. Chemical analysis of seawater for trace elements, recent progress in Japan on clean sampling and chemical speciation of trace elements. **Anal. Sci.**, v.5, p.129-139, 1989.

NASCIMENTO, R.A. **Desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo utilizando efluentes líquidos de indústria alimentícia**. Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Hidráulica e Saneamento. Dissertação de Mestrado, Campinas-SP, 1996.

NICOLA, S.H.A. **Determinação de cobre, chumbo, cádmio e zinco por voltametria de redissolução anódica – pulso diferencial: estudo de uma metodologia visando a aplicação em amostra de solo**. São Paulo; USP, 1992. 84p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, 1992.

NRIAGU, J.O.; NIEBOER, E. **Chromium in natural and human environments**. New York: Wiley Interscience, 1988.

OSÓRIO NETO, E. **Espectrofotometria de absorção atômica**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1996. 160p.

OTTAWAY, J. H. **Bioquímica da poluição**. Temas de Biologia. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1982. v.29, 74p.

PEHKONEN, S. Determination of the oxidation states of iron in natural waters. A review. **Analyst**, v.120, p.2655-2663, 1995.

PENNINGTON, J.E.A.T. **Food additives and contam.**, 1988, v. 5, p.161.

PEREIRA, M.G. **Contaminação ambiental pelas indústrias de beneficiamento de caulim e avaliação do emprego de vermicomposto no tratamento de efluentes contendo metais**. Viçosa-MG: UFV, Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.

PINHO, O.; FERREIRA, I.M.P.L.V.O.; OLIVEIRA, M.B.P.P.; FERREIRA, M.A. FIA evaluation of nitrite and nitrate contents of liver pâtés. **Food Chemistry**, v.62, n.3, p.359-362, 1998.

PIRES, C.K. **Avaliação da contaminação por nitrito, nitrato e metais no Ribeirão Timotinho e em efluentes de indústria siderúrgica em Minas Gerais**. Viçosa-MG: 2000 Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.

PUCKETT, L. J. Identifying the major sources of nutrient water pollution. **Environmental Science & Technology**, v.29, n.9, p.A 408 -A 414, 1995.

PULLIN, M.J.; CABANISS, S.E. Colorimetric Flow-Injection Analysis of Dissolved Iron in High DOC Waters. **Wat. Res. Vol.**, v.35, n.2, p.363-372, 2001.

RIBEIRO, P.R.S. Avaliação da contaminação da águas do Ribeirão Ubá por indústria de beneficiamento de caulim e de galvanoplastia. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 15, Belo Horizonte-MG, 2001. **Resumos...** Belo Horizonte: AB-76, 2001a.

RIBEIRO, P.R.S. **Caracterização química, física e microbiológica de cursos d'água da bacia do Rio Turvo Limpo**. Viçosa-MG: UFV, 2002. 153p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, 2002.

RIBEIRO, P.R.S.; BELLATO, C.R.; JORDÃO, C.P.; PEREIRA, M.S.; PEREIRA, J.L. Especificação de ferro e cromo em águas naturais utilizando a técnica de análise por injeção em fluxo. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 11, Campinas-SP, 2001. **Resumos...** Campinas: AB-84, 2001b.

ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P. B.; REIS, B. F. Experimentos Didáticos Utilizando Sistema de Análise Por Injeção Fluxo. **Química Nova**, v.23, n.1, p.119-125, 2000.

ROCHA, J.C. **Determinação seqüencial de Cr (III) e de Cr (VI), por injeção em fluxo contínuo**. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 90 p., 1983.

ROUSSEAU, P.D. **Les métaux lourds dans les ordures menageres: origines, formes, chimiques, teneurs**. Villeurbanne: LCPAE/ANRED/ME, 1988. 123p.

RUZ, J.; RIOS, A.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; VALCAREL, M. Flow-injection configurations for chromium speciation with a single spectrophotometric detector. **Analytica Chimica Acta**, v.186, p.139-146, 1986.

RUZICKA, J.; RIOS, A.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; VALCAREL, M. Simultaneous and sequential determination of chromium(VI) and chromium(III) by unsegmented flow methods. **Analytical Chemistry**, v.322, p.499-502, 1985.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. **Flow injection analysis**. 2. ed., New York: Wiley, 1988.

SÁ JÚNIOR, W.P. **Estação de hidrobiologia e piscicultura de furnas**. São João da Barra: DRM.O, 1997.

SALA, L.F.; RIZZOTO, A.; FRASCAROLI, M.I.; PALOPOLI, C.M.; SIGNORELLA, S.R. Contaminacion ambiental por el metal de transicion cromo. Estamos frente a un serio problema ecologico? **Quim. Nova**, v.18, n.5, p.468-474, 1995.

SALVATO, J.A. **Environmental engineering and sanitation**. New York: John Wiley & Sons, 1992. 583p.

SCHUARTSMAN, S. **Intoxicações agudas**. 3. ed. São Paulo: Ed. Sanvier, 1985. 500p.

SEIGNEUR, C.; CONSTANTINOU, E. Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. **Environmental Science Technology**, p.222-231, 1995.

SHIMMA, E.M.I. Nutrição - nosso corpo mineral. **Globo Ciência**, v.5, n.52, p.33-38, 1995.

SILVA, A.C. **Avaliação da contaminação, por crômio, em ecossistemas aquáticos, nas proximidades de indústrias de curtimento de couros em Minas Gerais**. Viçosa-MG: UFV, 1997. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 1997.

STEIN, K.; SCHWEDT, G. Chromium speciation in the wastewater from a tannery. **Fresenius J. Analyt. Chem.**, v.350, p.38-41, 1994.

STEINNES, E.; SINGH, B.R. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAL, R.; STEWART, B.A. (Ed.) **Soil process and water quality**. Washington: Lewis Publishers, 1994. p.233-272.

TANAKA, S.M.C.; SOARES, J.P.; FERREIRA, P.C.; LOPES, M.C.A.; RAPOSO, E.S., BARBOSA, L.P. Variações dos íons metálicos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} no rio Pimenta nos períodos de estiagem e chuvoso. In: REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 20, 1997, Poços de Caldas. **Livro de Resumos...** Poços de Caldas: SBQ, 1997. v.3, p. AB-38.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v.15, n.2, p.147-154, 1992.

TORRES, J.P.M. **Ocorrência e distribuição de metais pesados no rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1992. 114p. Dissertação (mestrado em Ciências Biológicas – Biofísica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.

TORRES, J.R.O.; TORRES, T.O. **Avaliação do nível de contaminação do rio Parnaíba no município de Teresina por efluentes de indústrias de curtimento**. In: ENCONTRO DE QUÍMICA DO NORDESTE, 5, 1991, Maceió. **Livro de Resumos...** Maceió, 1991.

URE, A.M.; DAVIDSON, C.M. **Chemical speciation in the environment**. 1. ed., Blackie Academic & Professional, 1995.

VALCARCEL, M.; LUQUE DE CASTRO, M.D. **Análisis por injeção em fluxo**. Córdoba: Imprensa San Pablo, 1984.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: SEGRAC, 1996. 243p.

WALSH, A.R.; O'HALLORAN, J. Chromium speciation in tannery effluent – I. An assessment of techniques and role of organic Cr(III) complexes. **Water Res.**, 30, p.2393-2400, 1996a.

WALSH, A.R.; O'HALLORAN, J. Chromium speciation in tannery effluent – II. Speciation in effluent and in a receiving estuary. **Water Res.**, v.30, p.2401-2412, 1996b.

WU, X.; ZHAO, H.; CHEN, X.; HU, Z.; ZHAO, Z.; HOOPER, M. Direct spectrophotometric determination of chromium by microwave-oven induced flow-injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.374, p.61-66, 1998.

APÊNDICES

APÊNDICE A

PREPARO DE SOLUÇÕES E REAGENTES

Demanda Química de Oxigênio

Solução de Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$): dissolver em 200 mL de água destilada 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$, seco em estufa a 105 °C, e 33,3 g de $HgSO_4$. Após a dissolução, adicionar 167 mL de H_2SO_4 concentrado. Esperar esfriar e completar o volume para 1 litro com água destilada.

Solução de sulfato de prata (Ag_2SO_4): dissolver 10,120 g de Ag_2SO_4 em 1.000 mL de H_2SO_4 concentrado. Adicionar o ácido lentamente.

Solução-padrão: pesar 1,700 g de bifitalato de potássio ($C_2H_5KO_4$) seco em estufa a 105 °C por 2 horas, e dissolver em água destilada, completando o volume para 1.000 mL. Esta solução corresponde a uma concentração de 2.000 mg $O_2 L^{-1}$.

Especiação de Ferro

Solução-padrão estoque de ferro II 200 mg L^{-1} : dissolveu-se 1,4040 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado [$Fe(NH_4)_2(SO_4) \cdot 6 H_2O$] (392,14 g mol^{-1}) em uma mistura de 20 mL de ácido sulfúrico concentrado e 50 mL de água. Transferiu-se para balão de 1 litro e completou-se o volume com água deionizada e homogeneizou-se.

Solução-padrão estoque de ferro III 200 mg L^{-1} : preparou-se da mesma forma que a solução estoque de ferro II adicionando-se gota a gota, solução 0,02 mol L^{-1} de permanganato de potássio até coloração rósea. Transferiu-se para balão de 1 litro e completou-se o volume com água deionizada e homogeneizou-se.

Soluções-padrão estoque de ferro II e ferro III de concentrações de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,5; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg L^{-1} : preparou-se pela diluição adequada das respectivas soluções estoques em meio ácido clorídrico 0,24 mol L^{-1} . Esta concentração de ácido é semelhante àquela adicionada para preservação das amostras.

Solução de acetato de amônio 5 mol L⁻¹: dissolveu-se 38,6000 g de acetato de amônio (77,08 g mol⁻¹), em cerca de 60 mL de água, transferiu-se para balão de 100 mL e completou-se o volume com água deionizada.

Solução de ácido acético 5 mol L⁻¹: transferiu-se 71,5 mL de ácido acético concentrado, para balão de 250 mL e completou-se o volume com água deionizada.

Solução-tampão ácido acético/acetato de amônio, pH 5,5: misturou-se 29,6 mL da solução de ácido acético 5 mol L⁻¹ em 170,4 mL da solução de acetato de amônio 5 mol L⁻¹ utilizando-se um béquer de 250 mL e homogeneizou-se.

Solução de 1,10-fenantrolina 0,25% (m/v): dissolveu-se 0,2500 g de 1,10-fenantrolina (196,22 g mol⁻¹) em cerca de 60 mL de água, transferiu-se para balão de 100 mL e completou-se o volume com água deionizada.

Solução de ácido ascórbico 1,0% (m/v): dissolveu-se 1,0000 g de ácido ascórbico (176,13 mol L⁻¹), em cerca de 30 mL de água, transferiu-se para balão de 100mL, completou-se o volume e homogeneizou-se. Conservou-se em refrigerador (a cerca de 4 °C) quando não estava em uso.

Especiação de nitrito e nitrato

Solução-padrão estoque de nitrito (1 mL = 1.000 mg NO₂ – N): foi preparada dissolvendo-se 4,92 g de NaNO₂ em 1.000 mL de água deionizada. Padronizou-se a solução e adicionou-se 1mL de clorofórmio (CHCl₃).

Solução-padrão estoque de nitrato (1 mL = 1.000 mg NO₃ – N): foi preparada dissolvendo-se 6,07 g de NaNO₃ (seco por 1 hora a 100 °C) em 1.000 mL de água deionizada. Adicionou-se 2 mL de clorofórmio (CHCl₃) L⁻¹. Esta solução é estável por 6 meses.

Reagente colorido (R₁): foi preparado dissolvendo-se 20 g de sulfanilamida e 1 g de N-(1-naphthyl)-ethylenediammonium dichloride em 100mL de ácido fosfórico 85% e dilui-se para 1 litro. Esta solução deve ser estocada em refrigerador.

Reagente R₂: foi preparado dissolvendo 100 g de cloreto de amônio, 20 g de tetraborato de sódio e 1 g de Na₂EDTA em 1 litro de água. Esta solução é estável.

Especação de crômio

Solução-padrão estoque de crômio (III) 1.000 mg mL⁻¹ : foi preparada dissolvendo-se 2,8290 g de K₂Cr₂O₇ (seco por 2 horas a 150 °C) em 100 mL de água, usando um béquer de 250 mL. Adicionou-se 2,6 mL de H₂SO₄ concentrado e 3,5000 g de bissulfito de sódio (NaHSO₃). A mistura foi aquecida até quase a secura. O precipitado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 1 litro, adicionando-se mais 2,8 mL de H₂SO₄ concentrado e completou-se o volume com água deionizada.

Solução-padrão estoque de crômio (VI) 1.000 mg mL⁻¹ : foi preparada dissolvendo-se 2,8290 g de K₂Cr₂O₇ (seco por 2 horas a 150 °C) em 100mL de água, usando um béquer de 250 mL. Adicionou-se 5,3 mL de H₂SO₄ concentrado e, após transferência quantitativa para um balão volumétrico de 1 litro, completou-se o volume com água deionizada.

Solução de 1,5-difenilcarbazida (DPC): foi preparada dissolvendo-se 0,4250 g de 1,5- DPC em 100 mL de etanol e completou-se o volume para 250mL com água deionizada.

Solução-padrão estoque de cério IV 0,48%: foi preparada dissolvendo-se 0,48g de sulfato de cério IV em 100 mL de H₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹. Tomou-se 10 mL desta solução e transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e adicionou-se 0,3 mL de H₂SO₄ concentrado, para se obter uma concentração final de 0,048% de cério e 0,07 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Determinação de Alumínio

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de qualidade analítica e água deionizada.

Para realização do sistema de análise em fluxo foram necessárias:

Solução-padrão estoque, 500 mg Al L⁻¹ - preparada dissolvendo-se 4,396 g de KAl(SO₄)₂.12 H₂O em 50 mL de HNO₃ 0,014 mol L⁻¹.

Soluções-padrão de trabalho, 5 a 500 µg Al L⁻¹ – preparados através de diluições da solução estoque em HNO₃ 0,014 mol L⁻¹.

Solução 0,014 mol L⁻¹ de ácido nítrico.

Solução 0,25 mol L⁻¹ em hidróxido de sódio.

Solução 5 % m/v em ácido ascórbico – recém preparada.

Solução 0,15 % m/v em cianina eriocromo R – preparada dissolvendo-se 0,30 g do reativo em aproximadamente 190 mL de água, ajustando-se o pH a 3,0 com ácido acético e completando-se o volume a 2.000 mL com água.

Solução 10 mol L⁻¹ em acetato de amônio – preparada dissolvendo-se 154 g do sal em aproximadamente 190 mL de água, ajustando-se o pH a 8,0 com hidróxido de amônio e adicionando mais 10 mL de água.

Solução ácido acético 1:1 (v/v).

Hidróxido de amônio concentrado.

APÊNDICE B

EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS USADOS NO SISTEMA FIA

- **Injetor tipo proporcional de acrílico**, dispositivo que consiste em uma barra móvel, intercalada entre duas barras fixas. O movimento da barra central permite alternar entre os estágios de amostragem e de introdução da amostra.

- **Tubos de polietileno** de 0,8 mm de diâmetro interno, usados como linhas de transmissão e para fazer os reatores helicoidais.

- **Bomba peristáltica** com 8 canais usada na propulsão de fluidos.

- **Tubos de tygon** com diferentes diâmetros, usados na propulsão dos fluidos.

- **Conectores de acrílico**, na forma de “T” ou “Y” usados para introdução de reagentes por confluência.

- **Câmara de mistura**, usada para misturar e homogeneizar reagentes e amostra.

- **Cubeta do fluxo** de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico e 80 μL de volume interno.

APÊNDICE C

EQUIPAMENTOS

Quadro 1C – Marcas e modelo dos instrumentos utilizados nas metodologias

Instrumento	Marca	Modelo
Bloco digestor	Marconi	MA 4025
Phmetro	WTW	330i
Medidor portátil de temperatura, pH e condutância	Schott Gerate	Handylab LF1
Medidor portátil de O ₂	YSI	95
Bomba de vácuo	Quimis	Q-355B
Espectrofotômetro de Absorção Atômica	GBC	908 AA
Espectrofotômetro UV-visível	Varian	Cary 50 conc
Chapa aquecedora	Magnu's	
Bomba peristáltica	Gilson	Minipuls 3
Agitador magnético	Fisaton	702
Balança	Shimadzu Libror	AEX – 200 B
Estufa	Fanem	315 SE