

**MADSON DE GODOI PEREIRA**

**CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL PELAS INDÚSTRIAS DE  
BENEFICIAMENTO DE CAULIM E AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE  
VERMICOMPOSTO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO  
METAIS**

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  
ABRIL - 2000

**MADSON DE GODOI PEREIRA**

**CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL PELAS INDÚSTRIAS DE  
BENEFICIAMENTO DE CAULIM E AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE  
VERMICOMPOSTO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO  
METAIS**

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: 23 de setembro de 1999.

*Mesmo que passasse a eternidade proferindo palavras de agradecimento ao meu Senhor, ainda assim seria pouco para expressar o imenso amor deste Deus maravilhoso, que é o meu Deus. A Ele, o Rei da Fidelidade, rendo graças e dedico minha tese e vida.*

*Compartilho com minha amada esposa, Lourdes Cardoso de Souza Neta, as alegrias de uma vida de amor e compreensão.*

*Aos meus amados pais, José Aparecido Pereira e Maria Efigênia de Godoi Pereira, expresso sinceros agradecimentos por uma vida de dedicação.*

## AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade concedida.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

À Primeira Igreja Batista de Viçosa, pela amizade e pelas constantes orações.

Ao Joselito e à Araceli, pelas constantes demonstrações de amizade.

Aos amigos Hélcio e Vagner, pelo companheirismo.

Ao professor Cláudio Pereira Jordão, pela orientação e compreensão.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pela amizade e pelas valiosas sugestões.

À professora Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, pela amizade.

Aos amigos e colegas de trabalho, José Luiz, Fábio, Mário Sérgio, Lucinha, Lúcia, Roberta e Luciana, pela valiosa disponibilidade e pelo saudável convívio.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial a Antônio Carlos, Cida e Onesina, pela boa vontade em ajudar.

Ao Célio, técnico do Laboratório de Papel e Celulose do Departamento de Engenharia Florestal da UFV, pela grande ajuda prestada na execução de meus trabalhos.

A todos que, de uma forma direta ou indireta, contribuíram na execução deste trabalho.

A todos o meu muito obrigado e desculpem-me qualquer falha...

## **BIOGRAFIA**

MADSON DE GODOI PEREIRA, filho de José Aparecido Pereira e Maria Efigênia de Godoi Pereira, nasceu em Ponte Nova (MG), no dia 11 de agosto de 1975.

Formou-se, em 1992, no curso de Auxiliar Técnico em Análises Químicas pelo colégio Providência, em Mariana (MG).

Ingressou no curso de Bacharelado e Licenciatura em Química da Universidade Federal de Viçosa em 1993, diplomando-se em 1997. No mesmo ano, iniciou o Mestrado em Agroquímica pela mesma universidade, na área de Química Analítica Ambiental.

No dia 23 de setembro de 1999, submeteu-se à defesa de sua tese de mestrado.

## CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS .....	xi
LISTA DE FIGURAS .....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xvii
EXTRATO .....	xviii
ABSTRACT .....	xx
INTRODUÇÃO .....	1

### CAPÍTULO 1

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR EFLUENTES LÍQUIDOS DE INDÚSTRIAS DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM EM CURSOS D'ÁGUA .....	4
1. INTRODUÇÃO .....	4
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	6
2.1. Fontes e efeitos da poluição ccausados por alumínio, cálcio e magnésio .....	6
2.2. Fontes e problemática dos metais pesados no ambiente .....	8

	Página
2.3. Caulim .....	10
2.3.1. Importância do mineral .....	10
2.3.2. Beneficiamento .....	11
2.3.2.1. Impactos ambientais dos efluentes do beneficiamen- to de caulim sobre o meio antrópico .....	13
2.4. Outros metais pesados .....	15
2.5. Poluição por esgotos .....	16
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	21
3.1. Água, sedimento, vegetação ribeirinha e peixe .....	22
3.1.1. Coleta e preparo das amostras .....	22
3.1.1.1. Água . .....	22
3.1.1.2. Sedimento .....	24
3.1.1.3. Vegetação .....	25
3.1.1.4. Peixe .....	25
3.2. Análise de água .....	26
3.2.1. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido .....	26
3.2.2. Determinação da concentração de metais no material particulado em suspensão .....	26
3.2.2.1. Coeficiente de distribuição (Kd) .....	27
3.2.3. Determinação da DQO na fração solúvel .....	27
3.2.4. Determinação da DBO .....	28
3.2.5. Determinação da concentração de cloreto .....	30
3.2.6. Determinação da concentração de nitrito .....	31
3.2.7. Determinação da concentração de nitrato .....	31

	Página
3.2.8. Determinação da concentração de fósforo (fosfato total) .	31
3.2.9. Determinação da concentração de cromo (VI) .....	32
3.2.10. Determinação da concentração total de metais .....	32
3.2.11. Dureza .....	33
3.3. Análise de sedimento .....	33
3.3.1. Determinação da concentração de metais em sedimento	33
3.3.2. Fator de enriquecimento de sedimentos (FES) .....	34
3.3.3. Índice de geoacumulação (Igeo) .....	34
3.4. Determinação da concentração de metais em vegetação .....	35
3.5. Determinação da concentração de metais em peixes .....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
4.1. Análise de água .....	41
4.1.1. pH .....	41
4.1.2. Temperatura .....	43
4.1.3. Condutividade elétrica .....	43
4.1.4. Oxigênio dissolvido .....	44
4.1.5. Material particulado .....	49
4.1.5.1. Coeficiente de distribuição (Kd) .....	55
4.1.6. Demanda química de oxigênio .....	60
4.1.7. Demanda bioquímica de oxigênio .....	62
4.1.8. Cloreto .....	63
4.1.9. Nitrito .....	66
4.1.10. Nitrato .....	68
4.1.11. Fósforo (como fosfato total) .....	68

	Página
4.1.12. Metais .....	71
4.1.13. Dureza .....	77
4.2. Sedimento .....	77
4.2.1. Fator de enriquecimento de sedimento (FES) para metais .....	84
4.2.2. Índice de geoacumulação (Igeo) para metais em sedimentos .....	88
4.3. Vegetação .....	90
4.4. Peixe .....	97
5. RESUMO E CONCLUSÕES .....	100

## CAPÍTULO 2

UTILIZAÇÃO DE VERMICOMPOSTO DE ESTERCO BOVINO NA RETENÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA .....	101
1. INTRODUÇÃO .....	101
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	103
2.1. A compostagem e a adsorção de metais pesados .....	103
2.2. Galvanoplastia .....	105
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	108
3.1. Vermicomposto de esterco bovino .....	108
3.1.1. Coleta e preparação da amostra .....	108
3.1.2. Caracterização físico-química do vermicomposto .....	109
3.1.2.1. Determinação do teor de umidade .....	109
3.1.2.2. Determinação do teor de matéria orgânica .....	109
3.1.2.3. Determinação do teor de cinzas .....	109

	Página
3.1.2.4. Determinação da concentração de metais .....	109
3.1.2.5. Análise de infravermelho .....	110
3.1.2.6. Análise por difratometria de raios X .....	110
3.1.2.7. Adsorção de metais pelo vermicomposto .....	111
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	113
4.1. Caracterização físico-química do vermicomposto .....	113
4.2. Retenção de metais em vermicomposto .....	118
5. RESUMO E CONCLUSÕES .....	125
RESUMO E CONCLUSÕES .....	126
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	128
APÊNDICES .....	137
APÊNDICE A .....	138
APÊNDICE B .....	144
APÊNDICE C .....	146
APÊNDICE D .....	147

## LISTA DE QUADROS

	Página
INTRODUÇÃO	
1. Compartimentos físico e biótico de ecossistemas aquáticos utilizados para as análises físicas e químicas .....	3
CAPÍTULO 1	
1. Classificação da dureza da água .....	7
2. Classificação do caulim quanto à cor .....	10
3. Composição química teórica do caulim .....	12
4. Faixas aproximadas de valores de fósforo total para os principais graus de trofia .....	20
5. Marca e modelo dos instrumentos utilizados nas metodologias .....	23
6. Grupos de análise das amostras de água .....	24
7. Relação entre DBO estimada e o volume de amostra a ser pipetado para os frascos de incubação .....	29
8. Valores de pH das amostras de água .....	45
9. Valores de temperatura das amostras de água .....	46

	Página
10. Valores de condutividade elétrica das amostras de água .....	47
11. Valores de oxigênio dissolvido das amostras de água .....	50
12. Concentração de metais em material particulado, em amostras coletadas em Mar de Espanha .....	51
13. Concentração de metais em material particulado, em amostras coletadas em Muriaé .....	52
14. Concentração de metais em material particulado, em amostras coletadas em Ubá .....	53
15. Concentração de metais em material particulado, em amostras coletadas em Vermelho Novo .....	54
16. Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para a localidade de Mar de Espanha .....	56
17. Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para a localidade de Muriaé .....	57
18. Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para a localidade de Ubá .....	58
19. Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para a localidade de Vermelho Novo .....	59
20. Valores da demanda química de oxigênio das amostras de água .	61
21. Valores da demanda bioquímica de oxigênio das amostras de água .....	64
22. Concentração de cloreto em amostras de água .....	65
23. Concentração de nitrito em amostras de água .....	67
24. Concentração de nitrato em amostras de água .....	69
25. Concentração de fosfato total em amostras de água .....	70

	Página
26. Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Mar de Espanha .....	73
27. Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Muriaé .....	74
28. Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Ubá .....	75
29. Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Vermelho Novo .....	76
30. Valores da dureza da água.....	79
31. Concentração de metais em amostras de sedimento coletadas em Mar de Espanha .....	80
32. Concentração de metais em amostras de sedimento coletadas em Muriaé .....	81
33. Concentração de metais em amostras de sedimento coletadas em Ubá .....	82
34. Concentração de metais em amostras de sedimento coletadas em Vermelho Novo .....	83
35. Concentração de metais em amostras de vegetação ribeirinha coletadas em Mar de Espanha .....	93
36. Concentração de metais em amostras de vegetação ribeirinha coletadas em Muriaé .....	94
37. Concentração de metais em amostras de vegetação ribeirinha coletadas em Ubá .....	95
38. Concentração de metais em amostras de vegetação ribeirinha coletadas em Vermelho Novo .....	96
39. Concentração de metais em peixes coletados em Muriaé .....	98

## CAPÍTULO 2

1. Marca e modelo dos instrumentos utilizados nas metodologias .....	108
2. Características de montagem de sistema de retenção de metais pelo vermicomposto .....	112
3. Valor de pH e porcentagem de matéria orgânica, cinzas e umidade do vermicomposto de esterco bovino .....	114
4. Concentração de metais em vermicomposto de esterco bovino .....	117
5. Retenção de metais por vermicomposto de esterco bovino .....	119
6. Concentração de metais nos efluentes de indústria de galvanoplastia .....	122
7. Consumo previsto de vermicomposto utilizado pela indústria de galvanoplastia para retirada de metais de seus efluentes .....	123
8. Custo mensal simulado de aquisição de vermicomposto .....	123
1B. Soluções de crômio e nitrato e de crômio e nitrito .....	145

## LISTA DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO 1	
1. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Mar de Espanha. ....	37
2. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Muriaé. ....	38
3. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Ubá. ....	39
4. Localização dos sítios de amostragem da localidade de Vermelho Novo. ....	40
5. Fator de enriquecimento de metais em sedimentos da localidade de Mar de Espanha. ....	86
6. Fator de enriquecimento de metais em sedimentos da localidade de Muriaé. ....	86
7. Fator de enriquecimento de metais em sedimentos da localidade de Ubá. ....	87
8. Fator de enriquecimento de metais em sedimentos da localidade de Vermelho Novo. ....	87

	Página
9. Índice de geoacumulação de metais em sedimentos das localidades de Mar de Espanha e Muriaé. ....	89
10. Índice de geoacumulação de metais em sedimentos das localidades de Ubá e Vermelho Novo. ....	90
CAPÍTULO 2	
1. Espectro no infravermelho (KBr) do vermicomposto. ....	115
2. Difractograma de raios X do vermicomposto. ....	116

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

IV - Infravermelho

UV - Ultravioleta

AA - Absorção Atômica

## EXTRATO

PEREIRA, Madson de Godoi, M.S., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2000. **Contaminação ambiental pelas indústrias de beneficiamento de caulim e avaliação do emprego de vermicomposto no tratamento de efluentes contendo metais.** Orientador: Cláudio Pereira Jordão. Conselheiros: Carlos Roberto Bellato e Antônio Teixeira de Matos.

Este estudo é uma contribuição ao monitoramento da poluição de ecossistemas aquáticos de áreas industrializadas de Minas Gerais. O tipo de indústria examinada no presente trabalho foi a de beneficiamento de caulim, que pode empregar, para a purificação deste mineral, elevadas quantidades de zinco. A função deste elemento neste processamento industrial é a de remover os óxidos de ferro, compostos estes considerados como uma das principais impurezas encontradas no caulim. Os efluentes industriais podem conter, além do zinco, altas concentrações de ferro e alumínio (um dos componentes do caulim). Além da contaminação por compostos inorgânicos, visou-se também avaliar a contaminação aquática proveniente de lançamentos de dejetos orgânicos. As regiões selecionadas para este estudo foram as de Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo, que abrigam indústrias de beneficiamento de caulim. Além destas localidades, também foram examinadas outras regiões, não-contaminadas ou industrializadas com outros tipos de indústrias. Foram examinadas, quanto à contaminação, amostras coletadas de compartimentos abióticos (água, material particulado em suspensão e sedimentos) e bióticos (peixes e vegetação ribeirinha). Em amostras de água de rios, foram efetuadas determinações de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, nitrito, nitrato, fosfato, cloreto,

demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio e dureza e do teor dos metais alumínio, cálcio, cádmio, chumbo, cobre, crômio, ferro, magnésio, níquel e zinco. No material particulado em suspensão e sedimentos fluviais, foram determinadas somente as concentrações dos metais anteriormente citados. Nas amostras de peixe e vegetação ribeirinha, quantificaram-se os elementos alumínio, cádmio, chumbo, cobre, crômio, ferro, níquel e zinco. Os compartimentos abiótico e biótico das localidades estudadas apresentaram, em geral, altas concentrações de ferro e zinco, o que pode ser atribuído às atividades de beneficiamento de caulim. Isto justifica a implantação do sistema de tratamento de efluentes, também, por parte das indústrias de beneficiamento de caulim. As localidades de Muriaé e Ubá apresentaram maior carga de poluição orgânica, oriunda de esgotos domésticos e comerciais. Testes preliminares, em escala de laboratório, visando à implantação de sistema de purificação de efluentes industriais, contendo metais pesados, provindos de uma indústria de galvanoplastia, foram também desenvolvidos. Com esta finalidade, preencheu-se uma coluna de vidro com material rico em matéria orgânica (vermicomposto de esterco bovino), que foi eluída com os efluentes selecionados, contendo crômio, níquel e zinco. A passagem dos efluentes através da coluna permitiu a retenção destes metais no vermicomposto, de modo que as concentrações no eluato ficaram abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação brasileira para descargas de efluentes industriais. A proposta de utilização do vermicomposto pela indústria de galvanoplastia apresenta-se economicamente viável e de baixo custo, quando comparada com os processos convencionais de purificação de efluentes. A aquisição de vermicomposto no mercado tem custo bem razoável e abre a possibilidade de emprego, na agricultura, de matéria orgânica enriquecida com micronutrientes.

## ABSTRACT

PEREIRA, Madson de Godoi, M.S., Universidade Federal de Viçosa, April, 2000. **Environmental contamination caused by industries of kaolin benefit and evaluation of vermicompost employment in the treatment of water flows having metals.** Adviser: Cláudio Pereira Jordão. Committee Members: Carlos Roberto Bellato and Antônio Teixeira de Matos.

This study is a contribution to the monitoring of pollution in aquatic ecosystems of industrialized areas, in Minas Gerais State, Brazil. In this work, the kind of industry examined was the industry of benefit of kaolin that usually uses high amounts of zinc for the purification of this mineral. The function of this element in this industrial processing is removing iron oxides, which are considered one of the most common impurities found in the kaolin. The industrial water flows may contain, besides zinc, high concentrations of iron and aluminum (kaolin components). More over the contamination by inorganic compost, this work had also the aim to evaluate the aquatic contamination caused by dropping of organic dust. The selected areas for this study were Mar de Espanha, Muriaé, Ubá and Vermelho Novo, as they have industries of kaolin benefit. Over these cities, other areas were also examined, no-polluted ones or areas industrialized by other kinds of industries. Collected samples of non-biotic (water, particles in suspension and sediments) and biotic (fish and riverbank vegetation) components were examined in relation to the contamination. In samples of river water, there were made determinations of pH, temperature, electric conductivity, dissolved oxygen, nitrite, nitrate, phosphate, chloride, chemical oxygen demands, biochemical oxygen demands, hardness and the content of aluminum, calcium, cadmium, lead, copper, chrome, iron, magnesium, nickel and zinc. In the particles in suspension and fluvial

sediments, they were determined only the concentrations of the metals mentioned before. In the samples of fish and riverbank vegetation, they were quantified the contents of aluminum, cadmium, lead, copper, chrome, iron, nickel and zinc. The non-biotic and biotic compartments of the studied places presented, in general, high concentrations of iron and zinc, what can be attributed to the activities of kaolin benefit. That justifies the installation of the system for water flow treatment by the industries of kaolin benefit. Muriaé and Ubá cities presented larger amount of organic pollution, which came from domestic and commercial sewers. Preliminary tests were also developed, in laboratory scale, having the aim to install a system to purify industrial water flow presenting heavy metals from galvanizing industry. With this purpose, a glass column was filled with rich material in organic matter (humus of bovine manure), that it was watered with the water of selected flows having chrome, nickel and zinc. The flux of contaminated water through the column allowed the retention of these metals in the organic matter, so that the resultant concentrations rested under the maximum limits allowed by the brazilian legislation for industrial discharges. When compared with the conventional processes of water flow purification, the proposing plain of using vermicompost for the galvanizing industry is economically viable and of low cost. The vermicompost acquisition in the local commerce has a very accessible cost and it opens the possibility of using organic matter, enriched with micronutrients, in agriculture.

## INTRODUÇÃO

Estima-se que 75% da matéria na superfície terrestre seja constituída de água, ocupando aproximadamente 1.400 milhões de quilômetros cúbicos. Ela é uma substância tão comum, que a humanidade raramente se dá conta de sua imensa importância, embora a utilize constantemente como bebida indispensável e para inúmeros fins domésticos, agropastoris e industriais. Ela constitui-se também no habitat natural para vários tipos de espécies de seres vivos, em meio de transporte e produção de energia (VARELA, 1987).

O crescimento populacional está ocasionando a intensificação e a diversificação das atividades humanas. Em conseqüência, os ecossistemas aquáticos se transformaram em destino das mais variadas descargas de poluentes.

O lançamento de dejetos orgânicos, sem tratamento prévio, nos cursos d'água ocasiona sérios problemas ambientais devido à presença da matéria orgânica, de nutrientes e de sólidos inorgânicos dissolvidos. São classificados como nutrientes aqueles elementos essenciais ao desenvolvimento de vida aquática, como carbono, nitrogênio e fósforo. Por outro lado, pela denominação de sólidos inorgânicos dissolvidos, são classificados elementos como cálcio e sódio (MENDONÇA, 1990; VON SPERLING, 1996).

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 (MAGOSSI e BONACELLA, 1992).

Será muito difícil prever o que as águas dos rios poderão receber no futuro em termos de produtos tóxicos. O rio Reno, na Alemanha, por exemplo, transporta anualmente em suas águas, aproximadamente, 15 milhões de toneladas de substâncias minerais, enquanto o Tietê, em São Paulo, depois de passar pela capital, carrega 400 mil toneladas por ano de substâncias em suspensão. Por outro lado, o rio Ohio, nos Estados Unidos, carrega 1,8 milhão de toneladas por ano de dejetos. A extrapolação desses valores para o futuro teria que levar em conta o fato de que as indústrias tendem a se multiplicar rapidamente e seus produtos tendem a se diversificar muito mais (BRANCO, 1983).

Por isso, deve-se resgatar a importância dos ecossistemas aquáticos para o homem. Torna-se necessário monitorar os cursos d'água e estabelecer os impactos ambientais causados por poluentes nos meios físico, biótico e antrópico. Dentre os poluentes, destacam-se especialmente os metais pesados, por sua nocividade e propriedades acumulativas. Neste sentido, foi realizado um estudo sobre contaminantes de ecossistemas aquáticos, que recebem dejetos resultantes de atividades domésticas, comerciais e de indústrias que realizam o beneficiamento do caulim.

Tal estudo conduziu à realização de várias análises físicas e químicas em compartimentos físicos (água de rios, ribeirões e de córregos, material particulado em suspensão e sedimentos) e bióticos (vegetação ribeirinha e peixes), conforme consta no Quadro 1.

As regiões estudadas incluíram quatro cidades do Estado de Minas Gerais (Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo), onde estão localizadas indústrias de beneficiamento de caulim próximas a córregos, ribeirões e rios. Na cidade de Araponga, também foram coletadas amostras próximas a uma nascente, como referência de região não-contaminada.

Foram também realizados testes, em laboratório, de um sistema de retenção de metais pesados (Cd, Cu, Cr, Ni e Zn), que foram realizados através da utilização de efluentes provindos de indústria de galvanoplastia

(contendo Cr, Ni e Zn) e soluções (contendo Cd, Cu, Ni e Zn) preparadas em laboratório. Este sistema consistiu de uma coluna preenchida com matéria orgânica (vermicomposto de esterco bovino), a qual foi eluída com soluções e efluentes, de modo a reter os metais pesados no substrato.

Foram feitas as seguintes análises referentes à caracterização físico-química do vermicomposto de esterco bovino (utilizado na adsorção de metais pesados): teores de umidade, cinzas e matéria orgânica, difração de raios X (para verificação da presença de minerais), espectroscopia no infravermelho (para identificação de grupos funcionais), metais (Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn) e pH.

Quadro 1 - Compartimentos físico e biótico de ecossistemas aquáticos utilizados para as análises físicas e químicas

COMPARTIMENTO	ITEM ANALISADO
Água	Condutividade elétrica, dureza, oxigênio dissolvido, pH, temperatura, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), cloreto, fosfato, nitrito, nitrato, alumínio, cádmio, cálcio, chumbo, cobre, cromo, ferro, magnésio, níquel e zinco
Material particulado em suspensão e sedimento	Alumínio, cádmio, cálcio, chumbo, cobre, cromo, ferro, magnésio, níquel e zinco
Peixe e vegetação ribeirinha	Alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, níquel e zinco

## **CAPÍTULO 1**

### **AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR EFLUENTES LÍQUIDOS DE INDÚSTRIAS DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM EM CURSOS D'ÁGUA**

#### **1. INTRODUÇÃO**

Toda a massa de água existente em nosso planeta encontra-se distribuída dentro do ciclo hidrológico. Grande porção desta água (97%) é encontrada nos oceanos; outra parte, cerca de 2,2%, está na forma de geleiras e neve; e, finalmente, uma parcela, que representa apenas 0,003% do total, é constituída por águas superficiais. Portanto, apenas pequena proporção de toda a água da Terra é de fácil acesso para o abastecimento público, ressaltando, assim, a grande importância de se evitar a contaminação da fração de maior disponibilidade (VON SPERLING, 1996).

É alarmante o fato de que as águas superficiais são receptoras de diversos poluentes, dentre os quais citam-se espécies metálicas e matéria orgânica. Esta última pode estar presente em dejetos domésticos, comerciais e de certos tipos de indústrias, como, por exemplo, as indústrias químicas, farmacêuticas e petroquímicas (MAGOSSO e BONACELLA, 1992).

Os metais quantificados no presente trabalho podem ser divididos em

dois grupos. Esta divisão baseia-se na definição de metais pesados, que, segundo FERGUSSON (1990), são elementos cuja densidade é superior a 6,5 gramas por centímetro cúbico.

Dos 10 metais monitorados nas regiões de estudo, somente o alumínio, o cálcio e o magnésio não podem ser classificados como metais pesados, e o cádmio, chumbo, cobre, crômio, ferro, níquel e zinco enquadram-se nessa classificação.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Fontes e efeitos da poluição causados por alumínio, cálcio e magnésio

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. Outra fonte de alumínio são as estações de tratamento de água, onde compostos de alumínio são largamente utilizados como agente coagulante (GREENBERG et al., 1992).

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 ocasionar 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).

Os elementos cálcio e magnésio podem causar problemas relacionados à dureza da água. Segundo GREENBERG et al. (1992), a água é considerada dura quando possui a capacidade de precipitar sabões. Esta precipitação ocorre devido à formação de sais orgânicos de cálcio e magnésio, insolúveis em água. A dureza da água é indesejável devido ao elevado

consumo de sabões e detergentes, à formação de crostas nos tecidos e a mudanças no pH, o que pode causar irritações e infecções na pele (BOTTCHER e HAMAN, 1986). De acordo com os teores dos sais de cálcio e magnésio, expressos em  $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ , a água pode ser classificada, de acordo com sua dureza, conforme descrito no Quadro 1.

A dureza depende, em grande parte, do solo do qual a água procede. Assim, águas moles são encontradas em solos basálticos, areníferos e graníticos, enquanto águas que procedem de solos calcários apresentam freqüentemente durezas elevadas. Em numerosos processos industriais, como fábricas de cerveja, conservas, papel e celulose e outras, há necessidade de águas moles. Também é importante considerar que as águas utilizadas em caldeiras não devem possuir dureza, uma vez que águas duras formam crostas em caldeiras de vapor, ocasionando com isso elevadas perdas de calor e podendo, também, provocar explosões (BACAN et al., 1985).

Em relação à saúde, estudos têm demonstrado que o magnésio, quando presente em águas em concentrações maiores que  $125 \text{ mg L}^{-1}$ , pode ocasionar distúrbios diuréticos (GREENBERG et al., 1992).

Quadro 1 - Classificação da dureza da água

Classificação	Concentração, em $\text{CaCO}_3$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Mole	até 50
moderadamente mole	de 50 a 150
dura	de 150 a 300
muito dura	acima de 300

Adaptado: ANDRADE e DE MACÊDO (1996).

## **2.2. Fontes e problemática dos metais pesados no ambiente**

Os resíduos industriais constituem-se atualmente em uma das maiores e mais diversificadas fontes de introdução de metais pesados no ambiente aquático, e as suas concentrações nesses meios variam com o tipo de tratamento de efluentes (MAGOSSI e BONACELLA, 1992).

Segundo FÖRSTNER e WITTMANN (1981), metais pesados ocorrem de maneira diversificada em vários processos industriais, como o refino de petróleo e a produção de fertilizantes, apesar de existirem indústrias onde somente uma espécie de metal seja significativamente envolvida.

Através dos séculos, muitos desses metais que hoje, devido à industrialização, estão largamente distribuídos nas águas são retirados naturalmente das rochas pela ação do tempo, indo se acumular nos lagos, rios e oceanos. Apesar disso, a concentração natural de metais nos corpos d'água nunca deveria chegar a níveis tóxicos, porque, além de esse processo natural acontecer muito lentamente, há na água certas substâncias (complexos ácidos) que se combinam com esses metais, tornando-os indisponíveis na forma de quelatos (MAGOSSI e BONACELLA, 1992).

A contaminação pode ser confirmada através da análise física e química de amostras de água, provindas de locais em que se suspeita ocorrer poluição. No entanto, amostras de nascentes de rios, supostamente não-contaminadas, podem apresentar também elevadas concentrações de um determinado contaminante, dependendo da concentração mineral do material geológico com o qual tem contato.

Na parte física dos ecossistemas aquáticos, os metais pesados podem se distribuir na água, no material particulado (partículas finamente divididas em suspensão) e, principalmente, nos sedimentos (JORDÃO et al., 1996).

Os sedimentos têm suas partículas derivadas de rochas, solos e resíduos biológicos (FERGUSSON, 1990). Eles são constituídos de partículas de diversos tamanhos, incluindo cascalho, areia, silte e argila. O conhecimento das concentrações dos metais em sedimentos de rios é importante, tanto pelo ponto de vista geoquímico, quanto pelo ambiental. Sedimentos fluviais constituem-se em fator de estabilização entre os poluentes solúveis e insolúveis dentro dos ambientes aquáticos. Isto se deve ao seu longo período

de permanência nos rios e à capacidade de neutralizar descargas poluentes (JORDÃO et al., 1997).

Um aspecto característico da poluição por metal pesado deve-se principalmente à persistência no meio aquático. Uma vez mobilizado, sua quantidade total permanece a mesma, qualquer que seja sua forma. Uma variação do pH e do potencial de oxirredução em águas naturais pode alterar o grau de complexação do metal na solução e, portanto, torná-lo mais biodisponível (JORDÃO, 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 e de 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 (TAVARES e CARVALHO, 1992).

Acidentes causados por metais pesados envolvem vários elementos, como mercúrio e cádmio. O primeiro, por exemplo, provocou a Doença de Minamata, que, revelada em 1959, foi a causa da morte de seres humanos, a qual foi provocada pelo consumo de peixes contaminados com metilmercúrio. A fonte de contaminação foi atribuída a efluentes de fábrica de produção de plásticos, já que este material é formado a partir do acetaldeído, tendo o mercúrio inorgânico como catalisador. O acidente na Baía de Minamata, no Japão, foi o primeiro caso moderno de poluição no ambiente aquático (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

## 2.3. Caulim

### 2.3.1. Importância do mineral

O caulim é uma substância branca, quando pura, mas na natureza pode ser encontrado em diversas tonalidades, dependendo da quantidade e do tipo de óxido ou pigmento a ele misturado, conforme pode-se observar no Quadro 2.

A denominação caulim refere-se a um conjunto de argilominerais dioctaedrais do tipo 1:1, sendo a caulinita e a haloisita os principais representantes (FONTES, 1997).

Os principais constituintes do caulim, segundo VEGLIO et al. (1996), encontram-se no Quadro 3.

O caulim contém ainda traços de óxido de manganês, sendo encontrado mundialmente em depósitos naturais de composição variada. O Brasil é o segundo produtor mundial do caulim, com 14,1% na participação em reservas. Os maiores depósitos encontram-se nos estados de Rio de Janeiro, São Paulo, Espírito Santo e Minas Gerais, onde tem sido encontrado na forma mais pura. Fisicamente, o caulim é um pó macio cujos cristais apresentam estrutura monoclinica, clivagem basal e lâminas muito finas e muito pequenas. As lâminas são geralmente hexagonais (CAULIM, 1989).

Quadro 2 - Classificação do caulim quanto à cor

Contaminante	Coloração
Óxido de ferro	amarela, creme ou rosa
Óxido de manganês	cinza
Óxido de titânio	creme

Fonte: CAULIM (1989).

O caulim tem grande variedade de aplicações industriais, como a fabricação de papel, cerâmica, borracha, plástico, tinta, adesivo, inseticida e pesticida. Também é utilizado como carga e enchimento para as mais diversas finalidades. Encontra-se, ainda, em produtos farmacêuticos, alimentares, químicos, absorventes, clarificantes e outros. A vasta aplicabilidade do caulim recai sobre as suas importantes propriedades, dentre as quais podem ser citadas: composição química inorgânica; atoxicidade; insolubilidade em água quente ou fria; resistência a ácidos e álcalis a frio; resistência ao ataque microbiológico; resistência às mudanças bruscas de temperatura; má condução de eletricidade; e elevado ponto de fusão (por volta de 1.450°C). O caulim é, portanto, um material de manuseio absolutamente seguro, dispensando, assim, equipamentos de segurança (CAULIM, 1989).

Dentre as principais utilidades do caulim, destaca-se o uso na indústria de papel, como carga e enchimento. Como carga, o caulim serve para aumentar a densidade do papel. Como cobertura, ele é empregado para aumentar o brilho e a lisura do papel (DE SOUZA, s.d.).

### **2.3.2. Beneficiamento**

O caulim necessita de beneficiamento, uma vez que está associado a impurezas, que reduzem sua aplicação no setor industrial. O beneficiamento pode ser feito a seco ou a úmido e tem por objetivo a remoção de contaminantes principalmente na forma de óxidos de ferro, que reduzem a aplicação industrial desse mineral no que diz respeito à cor e à alvura (AMPIAM, 1979). O primeiro tipo de beneficiamento é recomendado para caulins que já possuem pouco quartzo e distribuição granulométrica adequada de partículas. Como a maior parte dos caulins não atende a estas especificações, o seu beneficiamento é feito a úmido (D'ALMEIDA, 1991).

Quadro 3 - Composição química teórica do caulim

Constituinte	% (m/m)
SiO <sub>2</sub>	48,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8
TiO <sub>2</sub>	0,03
CaO	0,03
MgO	0,2
K <sub>2</sub> O	0,9
NaO	0,05

No processo a seco são gerados produtos de baixo custo, porém de qualidade inferior aos obtidos pelo processo a úmido. Naquele, o caulim é inicialmente desagregado, sendo depois levado para dentro de uma corrente de ar em sentido contrário à velocidade constante. Esta corrente leva as partículas situadas em uma determinada faixa de tamanho para câmaras coletoras. Caulins beneficiados pelo processo a seco são normalmente empregados como carga (D'ALMEIDA, 1991).

Já no processo a úmido, o caulim, após ser peneirado, é separado em partículas pequenas e misturado com água e agentes dispersantes (geralmente polifosfato de sódio ou silicato de sódio), formando uma lama. Esta é peneirada, para remover os "grifts", isto é, o material abrasivo que fica retido na peneira nº 325 (0,044 mm), segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Após a remoção dos "grifts", a lama de caulim sofre, pelo uso de centrífuga, um fracionamento granulométrico, e as partículas mais grossas são empregadas como carga para papel, ou continuam o

processamento, a fim de fornecerem novas frações contendo partículas ainda menores, adequadas à preparação de tintas de revestimento. Estas frações são comumente destinadas à preparação de tintas, que passam por uma série de processos químicos (alveijamento) para remover traços de impurezas (D'ALMEIDA, 1991).

A remoção dessas impurezas (principalmente óxidos de ferro) pode ser efetuada através da redução do ferro trivalente para divalente, com o uso de zinco metálico, hipossulfito de sódio, tiosulfato de sódio, sulfito de sódio, ditionito de sódio ou outros agentes redutores. No caulim que contém elevados teores de matéria orgânica o branqueamento pode ser feito por oxidação da matéria orgânica, com solução de peróxido de hidrogênio, na presença de catalisadores, como o nitrato férrico (AMPIAM, 1979).

A redução dos íons  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  provoca largo aumento na razão de dissolução dos óxidos. Isto se deve à maior instabilidade da ligação Fe (II)-oxigênio em comparação com a ligação Fe (III)-oxigênio. Esta maior instabilidade é devida à redução da Força de Atração Eletrostática (FAE), o que enfraquece a ligação oxigênio metal (VEGLIO et al., 1996).

### **2.3.2.1. Impactos ambientais dos efluentes do beneficiamento de caulim sobre o meio antrópico**

Dentre as substâncias poluidoras que podem estar contidas nos efluentes das indústrias de beneficiamento de caulim, destacam-se os elementos ferro, zinco e, possivelmente, cádmio.

O zinco é um elemento essencial aos seres humanos, animais e vegetais superiores (ALLOWAY, 1993). Nestes, está envolvido na biossíntese do triptofano, que, por sua vez, participa do processo de crescimento celular. Nos animais superiores, o zinco mantém o sistema enzimático celular regulado e atua na síntese das proteínas e dos ácidos nucleicos, DNA e RNA. Participa ainda do processo de crescimento, maturação sexual, manutenção da saúde dos músculos e na cicatrização de feridas internas e externas (SHIMMA, 1995).

Estudos mais recentes demonstraram que o zinco está envolvido na

formação mineral dos tecidos ósseos, como um componente da enzima fosfatase alcalina (HONDA et al., 1997). Apesar da essencialidade do zinco, os organismos, quando expostos a elevadas doses deste elemento, podem apresentar sérios distúrbios, dentre os quais citam-se: redução de cobre, dor muscular, anorexia, sangramento intestinal e anomalias cerebrais (SHIMMA, 1995).

A gravidade da poluição por zinco é acentuada pela associação com o elemento cádmio, também um metal pesado, o qual não possui uma função biológica definida e é altamente tóxico às plantas e aos animais (ALLOWAY, 1993). O elemento cádmio causa danos nos sistemas renal, sangüíneo e cardiovascular. Causa também distúrbios no tocante a alterações cromossômicas. Há evidências da participação do cádmio no desenvolvimento de tumores (FERGUSSON, 1990).

Estudos demonstraram que animais expostos a elevadas quantidades de cádmio apresentaram doenças relacionadas a lesões ósseas, como a osteomalácia e osteoporose. Observou-se, em órgãos de animais expostos ao cádmio, principalmente o fígado e os rins, elevada quantidade da proteína metalotioneína, que é uma proteína de ligação. A metalotioneína promove a retenção dos elementos zinco e cobre, que, em quantidades-traço, são essenciais à vida. A diminuição da quantidade de zinco, como já mencionado, promove distúrbios relacionados com a má formação óssea. Analogamente, a diminuição de cobre é responsável pelos mesmos distúrbios. O elemento cobre é componente da enzima lisiloxidase, responsável pela ligação do colágeno à matriz orgânica dos ossos (HONDA et al., 1997).

O cádmio pode ainda danificar o sistema imunológico dos organismos, pois é capaz de inibir o sistema de ativação entre os linfócitos. A ativação dos linfócitos inclui a hidrólise do fosfatidilinositol-4,5-difosfato, produzindo diacilglicerol e inositol 1,4,5-trifosfato (IP<sub>3</sub>), o qual, por hidrólise, ativa a proteína quinase C (PKC), responsável pela continuidade do processo de ativação. Pesquisas demonstraram que a hidrólise do IP<sub>3</sub>, na presença do cádmio, pode ser reduzida em até 50% (BERNIER et al., 1995).

Já o elemento ferro participa de várias reações bioquímicas e enzimáticas essenciais. Ele é fundamental, por exemplo, na formação da hemoglobina (glóbulos vermelhos do sangue) e da mioglobina (pigmento

vermelho dos músculos) e no transporte de oxigênio para estas células. No entanto, seu excesso pode ocasionar aumento na produção de radicais livres de oxigênio no organismo, responsável por doenças degenerativas e pelo processo de envelhecimento (SHIMMA, 1995).

Além dos problemas causados pelos metais pesados, os efluentes não-tratados das indústrias que processam o beneficiamento do caulim podem poluir cursos d'água, devido a sua elevada acidez, visto que, no processo de beneficiamento, emprega-se o ácido sulfúrico (CAULIM, 1989). O lançamento indiscriminado de efluentes ácidos em cursos d'água pode acarretar conseqüências desastrosas, uma vez que os organismos aquáticos estão adaptados às condições próximas à neutralidade (VON SPERLING, 1996).

#### **2.4. Outros metais pesados**

Além das indústrias de beneficiamento de caulim, cujos efluentes podem conter elevadas concentrações de ferro e zinco, outras atividades industriais, como, por exemplo, a de galvanoplastia, são também responsáveis pelo lançamento de metais pesados nos cursos d'água. O monitoramento dos elementos chumbo, cobre, crômio e níquel se faz necessário em virtude da intensa utilização industrial destes elementos e da sua toxicidade (MAGOSSI e BONACELLA, 1992).

Dentre os problemas provocados pelo elemento crômio, cita-se o desenvolvimento de câncer pulmonar (SHIMMA, 1995). 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).

As intoxicações agudas e subagudas por cobre causam vômitos, hemorragia gástrica, icterícia, hipotensão, melema, coma e necrose hepática. As intoxicações crônicas são diagnosticadas por astenia, distúrbios respiratórios e irritação da pele, originando erupções papulovesiculares e

eczematóides, assim como a necrose da pele (ROSSEAU, 1988).

O chumbo acumula-se nos rins, no fígado, no cérebro e, principalmente, nos ossos (BASTOS e NEFUSSI, 1986). As intoxicações aguda e subaguda causam náuseas, vômitos, dores abdominais, diarreia, febre, excitação, convulsões, alterações renais, cardíacas e hepáticas, irritações dos olhos e das vias respiratórias, dermatites e sensibilização da pele. As intoxicações crônicas podem ser detectadas por sensações de náuseas, vômitos, gosto metálico na boca, anorexia, salivação, constipação, cólica saturnina, redução de algumas enzimas essenciais, distúrbios hematológicos, encefalopatia saturnina, cefaléia, insônia, convulsão mental, delírios e tremores (TAVARES e CARVALHO, 1992).

O níquel é um micronutriente essencial para as plantas. Também é essencial ao homem, pois participa de atividades enzimáticas, da estabilidade estrutural de macromoléculas biológicas e do metabolismo em geral. É considerado relativamente não-tóxico para o homem. Contudo, exposições freqüentes podem causar câncer nos órgãos do sistema respiratório. As intoxicações aguda e subaguda causam gastroenterite, induzindo a paralisia e deficiência cardíaca. O limite de tolerância em ambientes ocupacionais é de  $1 \text{ mg m}^{-3}$  (SCHUARTSMAN, 1985; BASTOS e NEFUSSI, 1986).

## **2.5. Poluição por esgotos**

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 baixa concentração de oxigênio na água, entre outros fatores, interfere na população de peixes pelo aumento do período de incubação dos ovos; reduz o tamanho e vigor dos embriões; produz deformidade nos filhotes presentes na água; interfere na digestão de alimentos; leva à formação de coágulos no sangue; diminui a tolerância a certos agentes tóxicos; e reduz a eficiência do alimento e da velocidade máxima de nado dos peixes (D'ALMEIDA, 1988).

Após a introdução de matéria orgânica biodegradável em um curso d'água, o consumo do oxigênio dissolvido é devido, principalmente, à oxidação carbonácea e nitrogenada e à demanda bentônica. A oxidação carbonácea é efetuada por microrganismos aeróbicos heterotróficos, que convertem compostos orgânicos complexos em substâncias de estrutura mais simples, como a água e o dióxido de carbono. A oxidação nitrogenada, realizada por microrganismos autotófos quimiossintetizantes, converte o íon amônio em nitrito, que, posteriormente, é convertido em nitrato (VON SPERLING, 1996).

A demanda bentônica é originada por fatores relacionados com o lodo de fundo formado pela matéria orgânica sedimentada. Esta última, pelo fato de estar submersa, é pouca afetada pelo oxigênio dissolvido presente na massa líquida sobrenadante. Somente a camada superficial do lodo, da ordem de alguns milímetros de espessura, é capaz de ser oxidada pelo oxigênio dissolvido. A outra parte do lodo sofre estabilização anaeróbica. No entanto, produtos gerados por este tipo de estabilização podem atravessar a massa sedimentada e ser oxidados no líquido sobrenadante, consumindo também, dessa forma, certa quantidade do oxigênio dissolvido (VON SPERLING, 1996).

A medida do consumo de oxigênio dissolvido é adequada para o estabelecimento da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), parâmetros estes úteis na avaliação da potencialidade poluidora de despejos. A DBO é definida como a quantidade de oxigênio necessária para a biodecomposição, em condições aeróbicas, da matéria orgânica presente nas águas. A sua metodologia de análise simula, em laboratório, o consumo de oxigênio dissolvido (OD) necessário para biodegradar a matéria orgânica existente em uma amostra, a 20 °C. Mede-se a concentração de OD na amostra de água, antes da incubação e após cinco dias de incubação (Brasil e Estados Unidos), ou após sete dias de incubação (países da Europa). Calcula-se, então, a DBO pela diferença entre as concentrações de oxigênio dissolvido, antes e após o período de incubação selecionado (D'ALMEIDA, 1988).

A DBO diz respeito ao oxigênio consumido para oxidar a matéria carbonácea, uma vez que a oxidação da matéria nitrogenada, pelos microrganismos decompositores, requer maiores períodos de tempo. Para a oxidação total da matéria orgânica presente em uma amostra, deve-se permitir

que a incubação desta ocorra por mais de 20 dias. Quando este procedimento é adotado, tem-se, então, a Demanda Última de Oxigênio ( $DBO_u$ ) (VON SPERLING, 1996).

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).

As principais vantagens do teste de DQO em relação ao de DBO é que leva apenas de duas a três horas para ser realizado. O resultado do teste dá uma indicação da quantidade de oxigênio requerido para a estabilização da matéria orgânica. Como desvantagens do método da DQO tem-se a oxidação, tanto da fração biodegradável quanto da inerte, ao ataque microbiológico. O teste superestima, portanto, o oxigênio a ser consumido no tratamento biológico dos despejos. Por outro lado, o teste não fornece informações sobre a taxa de consumo da matéria orgânica ao longo do tempo, e certos constituintes inorgânicos de uma amostra de água podem ser oxidados, interferindo nos resultados (VON SPERLING, 1996).

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 conseqüência 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 de este último ser reduzido a nitrito. O nitrito provoca a oxidação do ferro divalente da hemoglobina a ferro trivalente, formando, assim, a metahemoglobina, cuja afinidade pelo oxigênio é muito menor do que a afinidade apresentada pela hemoglobina. Como resultado, a vítima sofre de anemia, que pode ser fatal. O motivo de as crianças, em especial os recém-nascidos, serem mais susceptíveis à metahemoglobinemia reside no fato de sua hemoglobina ser mais facilmente oxidável e de a redução do nitrato poder ocorrer mais facilmente nas condições anaeróbicas e fracamente ácidas do estômago do bebê, pois a secreção do HCl pelo estômago desenvolve-se lentamente nos primeiros seis meses de vida (OTTAWAY, 1982).

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).

A contaminação de cursos d'água por despejos orgânicos pode gerar, ainda, o fenômeno da eutrofização, que é causada pelo enriquecimento das águas 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).

Segundo VON SPERLING (1996), a classificação trófica de um corpo d'água é feita segundo a concentração de fósforo, conforme consta no Quadro 4.

Os cursos d'água receptores de esgotos também tornam-se residuários de ânions, como cloreto, visto que o cloreto de sódio, encontrado na urina, é um composto largamente utilizado na dieta humana. Portanto, a determinação deste ânion é importante na avaliação da contaminação dos mananciais hídricos por esgotos, já que em altas concentrações este ânion pode afetar a saúde humana. O valor máximo permissível de cloretos em água de consumo humano é de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  (BRASIL, 1990).

Quadro 4 - Faixas aproximadas de valores de fósforo total para os principais graus de trofia

Classe de trofia	Concentração de fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )
Ultra-oligotrófico	< 5
Oligotrófico	< 10 – 20
Mesotrófico	10 – 50
Eutrófico	25 – 100
Hipereutrófico	> 100

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

No Quadro 5 encontram-se as marcas e os modelos dos instrumentos utilizados na execução desta parte do trabalho.

As determinações das concentrações metálicas foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica em chama ar-acetileno ou acetileno-óxido nitroso, conforme o caso. A correção de "background" (lâmpada de deutério) foi feita para os elementos cádmio, ferro, níquel, chumbo e zinco.

Os reagentes utilizados foram de grau analítico, da marca MERCK ou equivalente. Vidrarias, frascos de vidro e sacos plásticos e cápsulas de porcelana foram previamente enxaguados, em seqüência, com solução de ácido nítrico comercial a 10% (v/v) e água deionizada. No caso das coletas de águas de rios, os frascos de polietileno de um litro de capacidade foram enxaguados, em seqüência, com solução de HCl ou HNO<sub>3</sub> a 10% (v/v) antes da amostragem. Os frascos de incubação para a determinação de DBO foram limpos com detergente e enxaguados com água destilada em abundância.

A fim de se verificar qualquer contaminação, foram realizados ensaios em branco em todos os experimentos. De modo a se avaliar a calibração do espectrofotômetro de absorção atômica, foram feitas análises de padrão de sedimento, fornecido pela "National Institute of Standard & Technology", nº 2704. Os resultados mostraram que os valores que foram obtidos para o elemento zinco (447 µg g<sup>-1</sup>) e para o alumínio (6,10%) encontram-se na faixa dos valores certificados.

### **3.1. Água, sedimento, vegetação ribeirinha e peixe**

#### **3.1.1. Coleta e preparação das amostras**

As localidades onde as amostras de água, sedimento e vegetação ribeirinha foram coletadas são as de Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo (Figuras 1 a 4, respectivamente). Em virtude da disponibilidade de aquisição, amostras de peixes foram coletadas somente em Muriaé. As coletas efetuaram-se ao longo do primeiro semestre de 1999, em dias não-chuvosos. Ao longo dos cursos de água, foram escolhidos cinco pontos de coleta, distribuídos da seguinte forma: um próximo à descarga industrial (chamado de sítio 3) e os demais divididos a montante (sítios 1 e 2) e a jusante (sítios 4 e 5) das descargas industriais. No município de Araponga (MG), foram coletadas amostras como referência de região não-contaminada em apenas um sítio, na fonte do Rochedo, localizado no sítio Santo Amaro. Amostras de sedimentos também foram coletadas no ribeirão Espírito Santo, em Belmiro Braga (MG), para termos de comparação com áreas não-contaminadas. Como exemplo de regiões industrializadas, foram coletadas amostras de material particulado no ribeirão da Passagem, em Ouro Branco (MG), e no rio Ventura Luís, em Conselheiro Lafaiete (MG).

##### **3.1.1.1. Água**

As amostras de água coletadas são águas da classe 2, segundo a legislação ambiental brasileira (BRASIL,1986). Águas de classe 2 são aquelas que se destinam ao abastecimento doméstico convencional, recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas, ou irrigação e aqüicultura. Estas amostras foram agrupadas conforme o quadro a seguir.

Quadro 5 - Marca e modelo dos instrumentos utilizados nas metodologias

INSTRUMENTO	MARCA	MODELO
Estufa	FANEM	315 SE
Chapa aquecedora	QUIMIS	313A.21
Incubadora para DBO	WTW	TS 606/3
Espectrofotômetro para DQO	MERCK	PHOTOMETER SQ 200
Espectrofotômetro UV-Visível	HITACHI	U-2000
Espectrofotômetro de A.A.	VARIAN	SpectrAA-200
pHmetro	TECNOW	IRIS 7
Medidor portátil de temperatura, pH e condutância	QUIMIS	Q-410
Medidor portátil de O <sub>2</sub> dissolvido	HANNA	HI 9142
Bomba de vácuo	FABBE PRIMAR	341

Quadro 6 - Grupos de análise das amostras de água

GRUPO	FINALIDADE
1	DBO
2	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , DQO, cromo hexavalente e material particulado
3	Metais (concentração total)
4	$\text{Cl}^-$ e $\text{PO}_4^{3-}$ (concentração total)

As amostras destinadas às análises dos grupos 1 a 3 foram coletadas em frascos de polietileno de 1 L de capacidade, que foram enxaguados três vezes com água do próprio local de coleta, antes da amostragem. As amostras do grupo 4 foram coletadas em frascos de vidro de 250 mL de capacidade, enxaguados três vezes com água do próprio local de coleta. As medidas de pH, temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido, nas amostras de água, foram feitas no próprio local, logo após realizada a coleta. As amostras foram coletadas a cerca de 10 cm abaixo da superfície líquida.

As amostras do grupo 3 foram acidificadas no local de amostragem com ácido nítrico concentrado até  $\text{pH} \cong 2$  e submetidas a refrigeração a 4 °C, após a chegada no laboratório. As amostras dos grupos 1, 2 e 4 não exigiram metodologia especial para a preservação, além do transporte para o laboratório em caixas de isopor contendo gelo e da refrigeração a 4 °C até as análises, uma vez que estas foram feitas em prazo inferior a 24 horas. Este período de 24 horas após a coleta é, segundo GREENBERG et al. (1992), o recomendado para amostras de água não submetidas a preservação com agentes químicos.

### 3.1.1.2. Sedimento

As amostras de sedimento fluvial (cerca de 1 kg) foram coletadas com uma espátula de teflon, em locais próximos às margens, sendo então

armazenadas em sacos plásticos e transportadas para o laboratório em isopores contendo gelo. No laboratório, as amostras foram secas em estufa a 105 °C, por 48 horas, resfriadas à temperatura ambiente (25 °C), trituradas em cápsula de porcelana, passadas em peneiras de malha de 80 mesh (0,177 mm) e armazenadas.

#### **3.1.1.3. Vegetação**

Foram coletadas amostras de capim nas margens, sendo cortadas e armazenadas em sacos plásticos previamente enxaguados com solução de ácido nítrico a 10% (v/v), e transportadas para o laboratório em caixas de isopor contendo gelo. Após a caracterização das espécies no Laboratório de Herbicida na Planta, do Departamento de Fitotecnia da UFV, os vegetais foram lavados com água deionizada e separados em raiz e parte aérea. As folhas foram homogeneizadas, cortando-as em pequenos pedaços, que foram secos em estufa a 70 °C por 48 horas, triturados em liquidificador e armazenados para posterior análise.

#### **3.1.1.4. Peixe**

As espécies e a quantidade de peixes coletadas nos cursos de água foram determinadas em função da disponibilidade de aquisição. Após a coleta, os peixes foram armazenados em sacos plásticos e conduzidos para o laboratório em caixa de isopor contendo gelo, onde, após a caracterização das espécies, realizada no Laboratório de Melhoramento Animal do Departamento de Zootecnia da UFV, tiveram seu comprimento medido. Em seguida, efetuou-se a pesagem dos tecidos sem secar e, após, secagem em estufa a 70 °C por quatro dias. O objetivo de determinar as massas seca e úmida foi de avaliar a porcentagem de água no material, utilizada posteriormente para corrigir a massa das amostras secas submetidas à digestão ácida, com vistas à comparação dos resultados analíticos obtidos com aqueles permitidos pela legislação brasileira. A análise de metais nas amostras de peixes foi realizada após a remoção da cabeça e do aparelho digestivo.

Até a preparação das amostras de peixe para as análises, elas foram conservadas em congelador.

## **3.2. Análise de água**

### **3.2.1. 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, temperatura e condutividade elétrica. As determinações foram realizadas mediante a introdução, em recipiente próprio do aparelho, de pequeno volume de água a ser analisada (cerca de 50 mL).

Em etapa anterior às determinações, efetuou-se a calibração do aparelho, utilizando, para as medidas de pH, soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0 e, para a condutividade elétrica, solução de KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> (com condutividade-padrão de 1.413 μS cm<sup>-1</sup>).

Os valores das concentrações de oxigênio dissolvido, em mg L<sup>-1</sup>, foram obtidos utilizando-se o medidor portátil de oxigênio dissolvido. As determinações foram realizadas mergulhando o eletrodo sensível ao oxigênio na amostra de água. Anteriormente a essas determinações, efetuou-se a calibração do aparelho, utilizando-se solução com concentração de oxigênio dissolvido igual a zero (solução mista de sulfito de sódio e cloreto cobaltoso).

Após a calibração do oxigênio dissolvido para o valor zero, como descrito anteriormente, foi realizada a calibração para o valor de 100 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, com o eletrodo suspenso no ar.

### **3.2.2. 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 (grupo 2). A filtração realizou-se em bomba de vácuo, utilizando membrana filtrante de acetato de celulose (porosidade 0,45 μm) da marca Sartorius. Os filtrados obtidos foram utilizados para as determinações de nitrito, nitrato, DQO e cromo hexavalente.

Após o término da filtração, as membranas filtrantes contendo o material particulado foram secas ao ar livre durante 48 horas. O material particulado obtido foi submetido à digestão ácida em chapa aquecedora a 150 °C, segundo metodologia adaptada da literatura (TORRES, 1992). Para isso, as membranas filtrantes contendo o material particulado foram transferidas para béqueres de teflon, adicionando-se, em seguida, 10 mL de uma mistura 1:1 de ácidos nítrico e perclórico, concentrados. Os béqueres foram transferidos para chapa aquecedora e o material foi aquecido até quase a secura. O processo de digestão foi repetido por mais duas vezes. Em seguida, procedeu-se à filtração através de papel-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). Determinaram-se as concentrações de Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn nos filtrados em espectrofotômetro de absorção atômica.

#### **3.2.2.1. Coeficiente de distribuição (Kd)**

Este parâmetro fornece a relação entre a concentração do metal no material particulado em suspensão ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e a concentração do metal na água ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

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

#### **3.2.3. Determinação da DQO na fração solúvel**

Com a finalidade de se determinar a DQO na fração solúvel, usaram-se os reagentes constituintes de um “kit” de soluções da marca MERCK, compreendendo uma faixa de DQO de 100 a 1.500  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . Esta determinação realizou-se no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da UFV, segundo a metodologia descrita pela Canadian Paper and Pulp Association (1980), na qual os filtrados das amostras de água (grupo 2) foram oxidados com uma mistura de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$  (reagente B-MERCK). A digestão efetuou-se em presença de sulfato de

mercúrio e sulfato de prata (reagente A-MERCK), que atuam como catalisador e supressor de interferentes, respectivamente.

Para a determinação da DQO das amostras de água, adicionaram-se, à cubeta de vidro do espectrofotômetro (1 cm de percurso ótico), com o auxílio de pipeta automática, 0,3 mL do reagente A e 2,3 mL do reagente B e 3,0 mL da amostra (filtrado do grupo 2). A cubeta foi, então, colocada em termorreator por duas horas a 148 °C, e, após 15 minutos de resfriamento, efetuou-se a análise no espectrofotômetro para DQO em  $\lambda$  de 540 nm.

#### **3.2.4. Determinação da DBO**

Para a determinação da DBO, seguiu-se a metodologia descrita por GREENBERG et al. (1992), baseada na diferença entre as concentrações de oxigênio dissolvido (OD), antes e após a incubação das amostras a 20 °C por cinco dias.

As amostras de água (grupo 1) foram analisadas no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da UFV. Os valores de pH das amostras foram corrigidos entre 6,5 e 7,5 com ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, quando necessário. Estes reagentes foram utilizados em concentrações de 1 mol L<sup>-1</sup>, de modo a não diluir as amostras mais que 0,5%. Os recipientes utilizados nas determinações foram frascos próprios de incubação para DBO, de volume conhecido (300 mL).

Após os cinco dias de incubação da amostra, a concentração de oxigênio dissolvido não deve se reduzir, devido ao alto teor de matéria orgânica na amostra de água, a valores que venham dificultar a titulação com tiosulfato de sódio (0,0125 mol L<sup>-1</sup>), no sentido de ocasionar um consumo de pequenos volumes desta solução titulante. Na presença de elevadas concentrações de matéria orgânica biodegradável, é necessário diluir as amostras com água de diluição (contendo nutrientes e inóculo).

De modo a determinar o volume de amostra que deve ser medido para efetuar as diluições, é necessário primeiramente determinar o valor da DBO estimada, obtido através da fórmula: DBO estimada = 50% da DQO. Os volumes de amostra medidos foram obtidos segundo o Quadro 7.

Quadro 7 - Relação entre DBO estimada e o volume de amostra a ser pipetado para os frascos de incubação

DBO estimada (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Volume de amostra pipetado (mL) para frasco de incubação de 300 mL
3.000 a 10.500	0,2
1.200 a 4.200	0,5
600 a 2.100	1,0
300 a 1050	2,0
120 a 420	5,0
60 a 210	10,0
30 a 105	20,0
12 a 42	50,0
6 a 21	100,0

Fonte: SENAI/PR (1994).

Após pipetar os volumes selecionados de amostras para os frascos de incubação, os volumes destes foram completados com a água de diluição e incubados à temperatura de  $20 \pm 1$  °C, termostaticamente controlada em incubadora para DBO por cinco dias.

O preenchimento dos frascos foi efetuado cuidadosamente, de modo que não houvesse formação de bolhas de ar no seu interior. Em cada diluição foram utilizados dois frascos, de forma que, em um deles, fosse determinada a concentração de oxigênio dissolvido imediatamente após o preenchimento e, em outro, para que a concentração do oxigênio dissolvido fosse determinada após os cinco dias de incubação.

A água de diluição não deve ser responsável pelo consumo de oxigênio dissolvido, devido à presença de matéria orgânica utilizada na preparação do inóculo. Portanto, a água de diluição deve ser testada, isoladamente, submetendo-a a procedimento idêntico de incubação, e, ao final do teste, o consumo de oxigênio dissolvido devido à água de diluição não deve ter sido maior que  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ .

A avaliação da concentração de oxigênio dissolvido, para a determinação da DBO, foi feita pelo método iodométrico, modificado pela adição de azida de sódio. Aos frascos de incubação foram adicionados 2 mL de solução de sulfato manganoso ( $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 2 mL de solução mista alcalina de iodeto de azida sódica. Após a formação do precipitado de hidróxido mangânico, os frascos foram deixados em repouso por 10 minutos, adicionando-se, em seguida, 2 mL de ácido sulfúrico concentrado, com vigorosa agitação. Uma alíquota de 100 mL da solução obtida, como descrito anteriormente, foi transferida para erlenmeyer de 250 mL, no qual foram gotejadas, em seguida, cinco gotas de solução do indicador de amido 0,5% (m/v). Procedeu-se, então, à titulação das amostras com solução de tiosulfato de sódio  $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ .

### **3.2.5. Determinação da concentração de cloreto**

Para a determinação de cloreto, adotou-se a metodologia descrita por GREENBERG et al. (1992), baseada na titulação argentimétrica dos íons cloreto. Os valores de pH das amostras de água (grupo 4), quando requeridos, foram ajustados para a faixa de 6,5 a 9,0, com soluções de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , de acordo com a necessidade. Quando as amostras apresentavam-se muito turvas, fez-se a filtração de cerca de 100 mL de amostra, com a ajuda de bomba de vácuo e uso de membrana filtrante, da marca Sartorius, de porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$ . Em seguida, 50 mL da amostra foram transferidos para erlenmeyer de 125 mL. Adicionaram-se, então, em seqüência, 1 mL de solução de cromato de potássio a 5% (m/v) e 1 mL de solução de peróxido de hidrogênio a 30% (v/v), sob agitação. Titulou-se, a seguir, com solução de nitrato de prata  $0,0141 \text{ mol L}^{-1}$ , até surgimento de coloração alaranjada.

### **3.2.6. Determinação da concentração de nitrito**

A determinação da concentração de nitrito, mediante a construção de curva de calibração espectrofotométrica, seguiu a metodologia descrita por GREENBERG et al. (1992). Com esta finalidade, adicionaram-se, a balões

volumétricos de 100 mL, volumes de alíquotas de 95 mL das amostras de água (filtrados do grupo 2, obtidos da filtração das águas em filtros de membrana). Em seguida, juntaram-se 4 mL do reagente de formação de cor para nitrito, com posterior aferição dos balões volumétricos com água deionizada. Após aguardar 10 minutos, efetuaram-se as medidas de absorvância das amostras em  $\lambda$  de 543 nm, no espectrofotômetro UV-Visível, com utilização de cubetas de vidro de 1 cm de espessura.

### **3.2.7. Determinação da concentração de nitrato**

A determinação da concentração de nitrato em águas (grupo 2) foi feita segundo a metodologia descrita por GREENBERG et al. (1992), com base na obtenção de uma curva de calibração espectrofotométrica. Com esta finalidade, adicionaram-se, a balões volumétricos de 100 mL, volumes de alíquotas de 95 mL das amostras de água (filtrados do grupo 2, obtidos da filtração das águas em filtros de membrana). Em seguida, adicionou-se 1 mL de solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, seguido de aferição dos balões volumétricos com água deionizada. Em uma etapa posterior, efetuaram-se as medidas de absorvância das amostras em  $\lambda$  de 220 nm, no espectrofotômetro UV-Visível, com utilização de cubetas de quartzo de 1 cm de espessura.

### **3.2.8. Determinação da concentração de fósforo (fosfato total)**

Adotou-se a metodologia descrita por GREENBERG et al (1992), através da utilização de curva de calibração espectrofotométrica, com pequenas modificações, para a determinação de fosfato nas amostras de água (grupo 4). Com esta finalidade, foram pipetados 50 mL das amostras de água para béqueres de 250 mL, adicionando-se em seguida 10 mL da mistura 1:1 (v/v) de ácidos nítrico e perclórico, concentrados. Procedeu-se, posteriormente, à digestão das amostras em chapa aquecedora, a 150 °C, até quase a secura. Repetiu-se o procedimento de digestão com outra alíquota de 10 mL da mistura ácida.

Posteriormente, filtrou-se o conteúdo dos béqueres em papel-filtro quantitativo, da marca QUANTY JP, n° 41. Os filtrados foram recolhidos em

balões volumétricos de 50 mL. Antes de aferir os balões com água deionizada, foram adicionados, ainda, 5 mL de reagente de formação de cor para fosfato e 2 mL da solução de ácido ascórbico a 2% (m/v). Após 10 minutos da adição dos reagentes, as concentrações das amostras foram determinadas em espectrofotômetro UV-Visível, em  $\lambda$  de 715,5 nm, em cubeta de vidro com 1 cm de percurso ótico.

### **3.2.9. Determinação da concentração de crômio (VI)**

A concentração de crômio hexavalente (interferente na determinação do nitrato), nas amostras de água (filtrados obtidos do grupo 2), foi determinada usando a metodologia descrita por GREENBERG et al. (1992), em que se efetuou a construção de curva de calibração espectrofotométrica. Com esta finalidade, foram transferidos, para balões volumétricos de 50 mL, volumes de alíquotas de 45 mL de amostra (após correção do valor de pH desta para 1,0 com ácido sulfúrico concentrado), adicionando-se, em seguida, 2 mL do reagente de formação de cor e aferindo os balões com água deionizada. Após 10 minutos de espera, efetuaram-se as medidas das absorvâncias das amostras no espectrofotômetro UV-Visível, em  $\lambda$  de 585 nm, em cubetas de vidro com 1 cm de caminho ótico.

### **3.2.10. Determinação da concentração total de metais**

A determinação da concentração total de Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn realizou-se segundo o procedimento descrito por GREENBERG et al. (1992). Para isso, transferiram-se 50 mL de amostra de água (não-filtradas, grupo 3) para béqueres de vidro de 250 mL. Adicionaram-se, 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. Adicionaram-se 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, n° 41, os filtrados foram recolhidos em balões volumétricos de 50 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; para Al, Ca e Cr foi utilizada chama óxido nitroso-acetileno, enquanto para os demais elementos usou-se chama ar-acetileno.

### **3.2.11. Dureza**

A dureza das amostras de água foi obtida pela fórmula:

Dureza (mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>) = 2,497 [Ca, mg L<sup>-1</sup>] + 4,118 [Mg, mg L<sup>-1</sup>]  
(GREENBERG et al., 1992), em que as concentrações de cálcio e magnésio foram determinadas conforme descrito no item anterior.

## **3.3. Análise de sedimento**

### **3.3.1. Determinação da concentração de metais em sedimento**

As amostras de sedimento, preparadas como descrito anteriormente, foram submetidas à digestão ácida em chapa aquecedora, segundo a metodologia adaptada de AGEMIAN e CHAU (1975). Com esta finalidade, pesou-se, exatamente, 0,5000 g de amostra de sedimento, transferindo-se, em seguida, esta massa para béqueres de teflon. A digestão da amostra foi, então, feita pela adição de 10 mL de mistura 5:1 (v/v) dos ácidos nítrico e perclórico, concentrados, e pelo aquecimento em chapa aquecedora a 150 °C até quase a secura. Foi adicionado, em seguida, outro volume de alíquota de 10 mL da mistura ácida, levando-se novamente o aquecimento até quase a secura. A seguir, foram adicionados 10 mL de ácido fluorídrico concentrado, aquecendo-se até quase a secura, sendo esta etapa repetida por cinco vezes. A mistura obtida foi filtrada em papel-filtro quantitativo da marca QUANTY JP, nº 41. Os filtrados foram recolhidos em balões volumétricos de 50 mL, sendo os volumes destes aferidos com solução de ácido nítrico a 1% (v/v). Foram feitas, em seguida, as determinações das concentrações de Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn nos filtrados, em espectrofotômetro de absorção atômica.

### **3.3.2. Fator de enriquecimento de sedimentos (FES)**

O fator de enriquecimento de sedimentos (FES) foi calculado pela

seguinte expressão:

$$FES = (X/C)_{\text{sedimento}} / (X/C)_{\text{crosta}}$$

em que X = metal estudado e C = elemento conservativo.

Este fator demonstra se as amostras de sedimento estão enriquecidas ou não quanto aos seus conteúdos metálicos. O FES é expresso pela razão entre as concentrações do metal e um normalizador, que, em geral, é um elemento conservativo, isto é, um elemento cujo comportamento ao longo de um sistema se mantém estável, sem entradas artificiais. Esta razão é dividida pela que ocorre naturalmente na crosta terrestre. Os valores das concentrações dos metais necessários para os cálculos são as médias encontradas nos solos e sedimentos do Vale do Aço mineiro (JORDÃO et al., 1999b).

### 3.3.3. Índice de geoacumulação (Igeo)

O índice de geoacumulação de sedimentos é usado para a caracterização do nível de contaminação dos sedimentos, sendo calculado pela fórmula:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 (MEa/MEb_{\text{kg}} \times 1,5)$$

em que MEa = concentração do metal na fração < 80 mesh e MEb<sub>kg</sub> = concentração “background”, ou de referência (JORDÃO et al., 1999b).

Como valores de referência ou “background”, foram utilizadas as concentrações dos metais em sedimento de área considerada não-poluída (Fonte do Rochedo, Araponga, MG).

Os graus de geoacumulação, de 0 a 6, representam incrementos sucessivos com relação a uma situação considerada natural, de tal forma que:

Igeo - 0 = não-poluído;

Igeo - 1 = não-poluído a moderadamente poluído;

Igeo - 2 = moderadamente poluído;

Igeo - 3 = moderadamente poluído a fortemente poluído;

Igeo - 4 = fortemente poluído;

Igeo - 5 = fortemente poluído a exageradamente poluído; e

Igeo - 6 = exageradamente poluído.

### **3.4. Determinação da concentração de metais em vegetação**

A vegetação ribeirinha, coletada e preparada de acordo com os procedimentos descritos anteriormente, foi submetida à digestão ácida em chapa aquecedora, segundo metodologia adaptada de ALLAN (1969). Com este objetivo, pesaram-se exatamente 5,0000 g de amostra, transferindo, em seguida, esta massa para béqueres de vidro de 250 mL. Adicionaram-se, então, 50 mL de ácido nítrico concentrado, sendo os béqueres aquecidos até quase a secura em chapa de aquecimento a 150 °C. Em seguida, juntaram-se 10 mL de mistura 1:1 (v/v) de ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio a 30% (v/v), levando novamente o aquecimento até quase a secura. Este último procedimento foi repetido por mais quatro vezes. A mistura obtida foi filtrada em papel-filtro quantitativo, da marca QUANTY JP, nº 41. Os filtrados foram recolhidos em balões volumétricos de 50 mL, sendo os volumes destes aferidos com solução de ácido nítrico a 1% (v/v). As concentrações de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn foram, então, determinadas nos filtrados obtidos em espectrofotômetro de absorção atômica.

### **3.5. Determinação da concentração de metais em peixes**

A determinação da concentração de metais em amostras secas de tecido muscular de peixe foi feita segundo a metodologia adaptada de BRADLEY e MORRIS (1986). Para isso, pesaram-se exatamente 3,0000 g de amostra de tecidos, transferindo-se, em seguida, esta massa para béqueres de vidro de 250 mL. Adicionaram-se, então, 50 mL de ácido nítrico concentrado, levando a mistura a aquecimento até quase a secura em chapa aquecedora a 150 °C. Este procedimento foi repetido mais uma vez. Adicionaram-se, em seguida, 10 mL de mistura 1:1 (v/v) de ácido nítrico e solução de peróxido de hidrogênio a 30% (v/v), levando-se o aquecimento até quase a secura. Este último procedimento foi repetido por mais quatro vezes. A mistura foi, então, filtrada em papel-filtro quantitativo, da marca QUANTY JP, nº 41. Os filtrados foram recolhidos em balões volumétricos de 50 mL, sendo os volumes destes aferidos com solução de ácido nítrico a 1% (v/v). As concentrações de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn foram, então, determinadas no filtrado em

espectrofotômetro de absorção atômica.

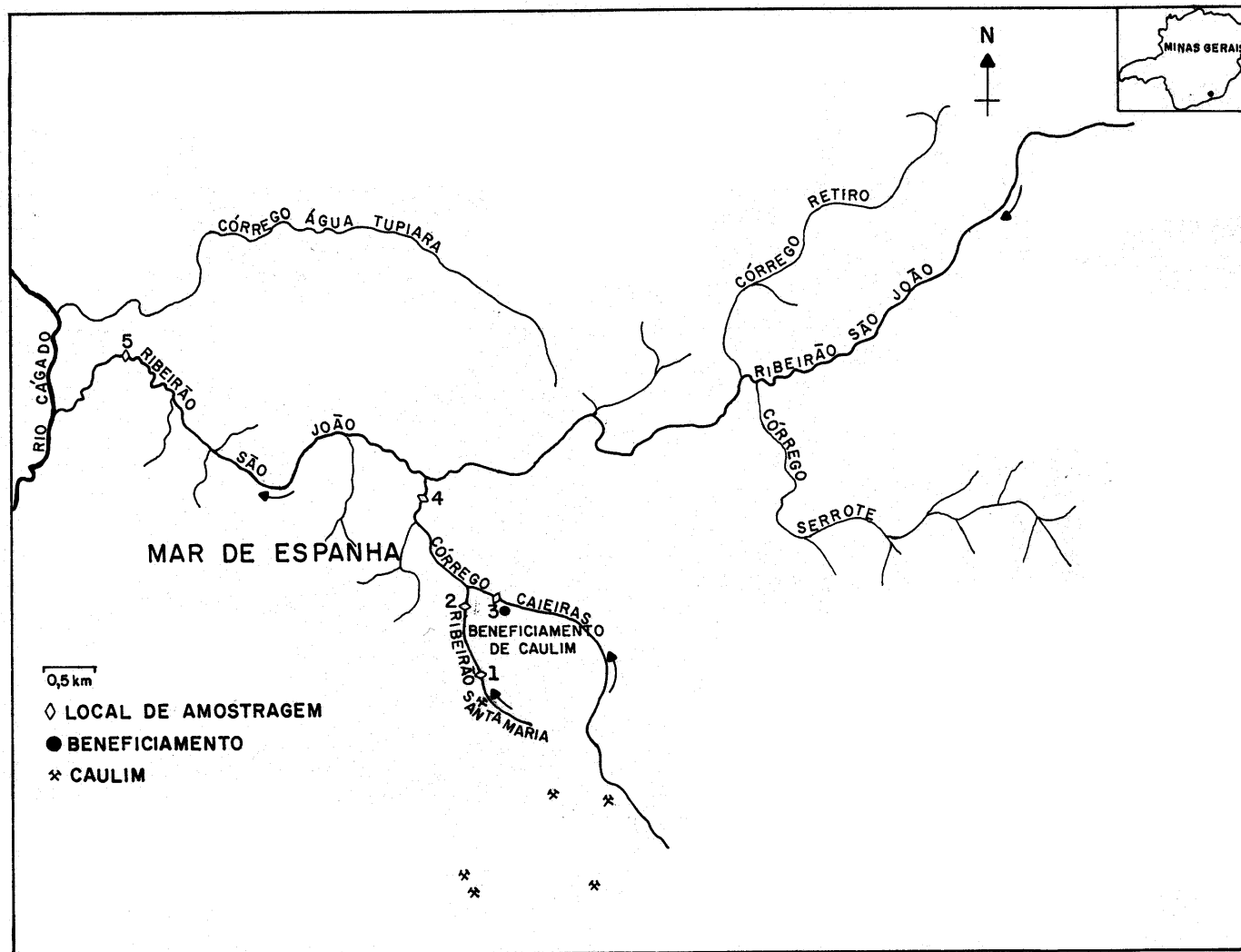


Figura 1 - Localização dos sítios de amostragem da localidade de Mar de Espanha.

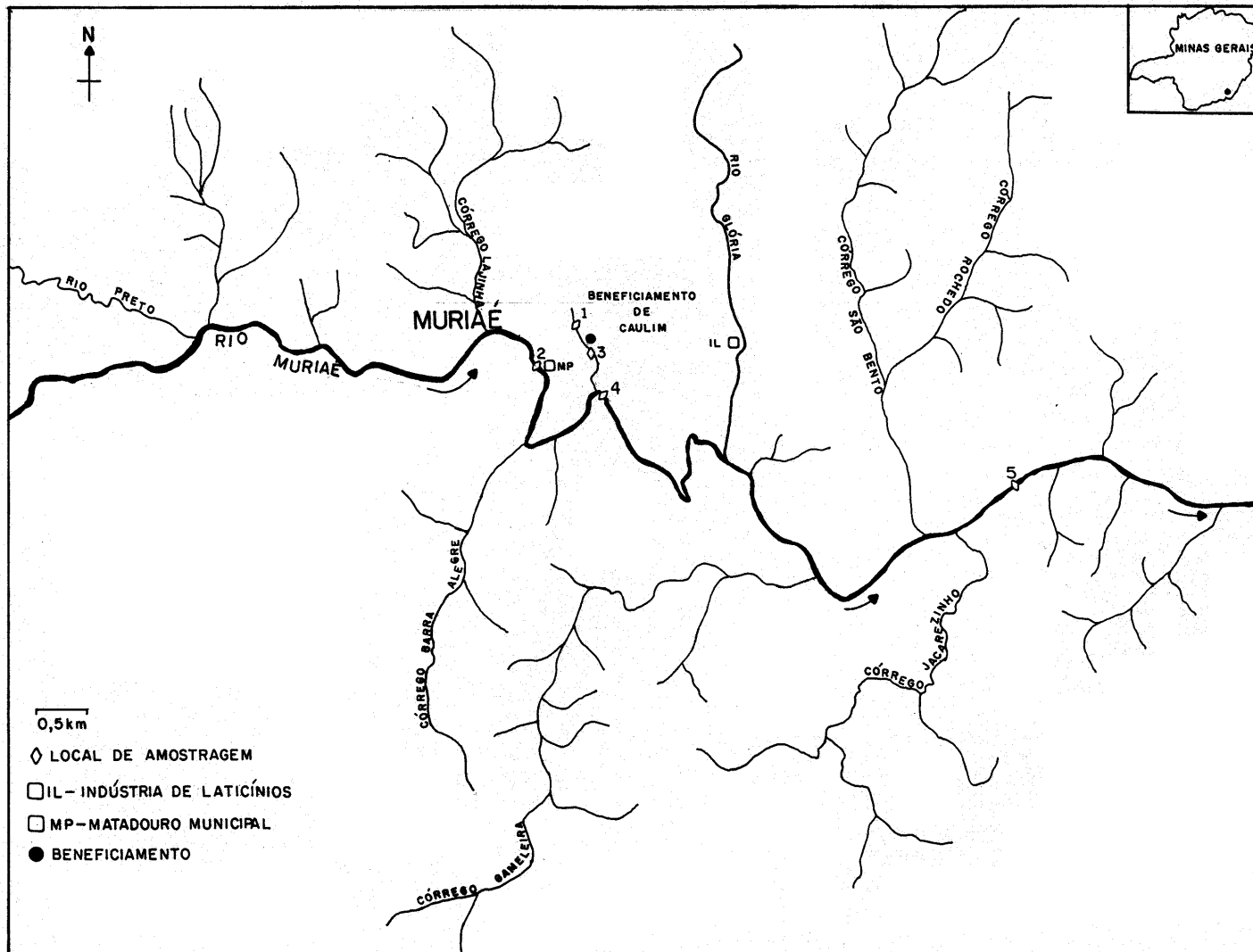


Figura 2 - Localização dos sítios de amostragem da localidade de Muriaé.

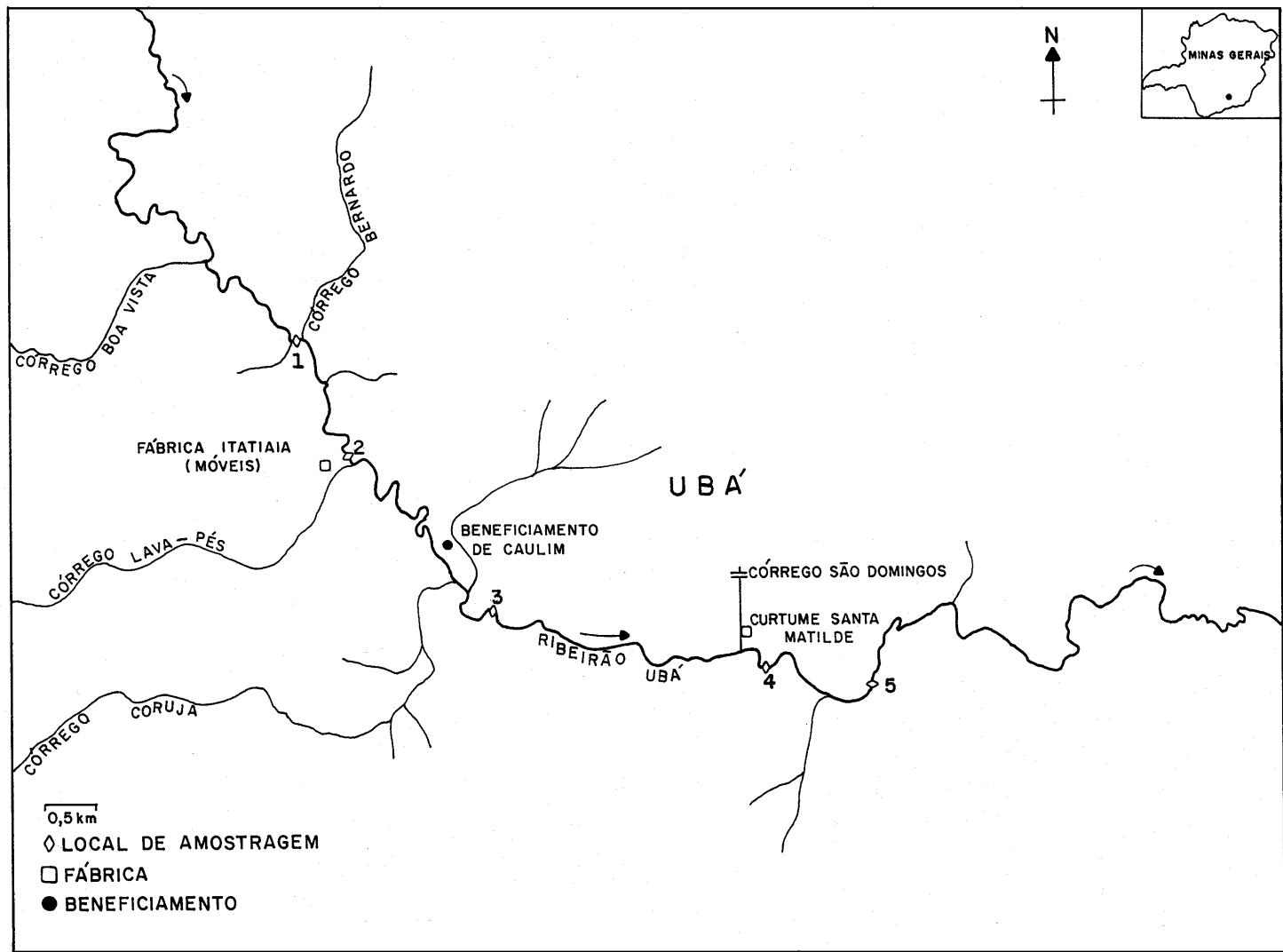


Figura 3 - Localização dos sítios de amostragem da localidade de Ubá.

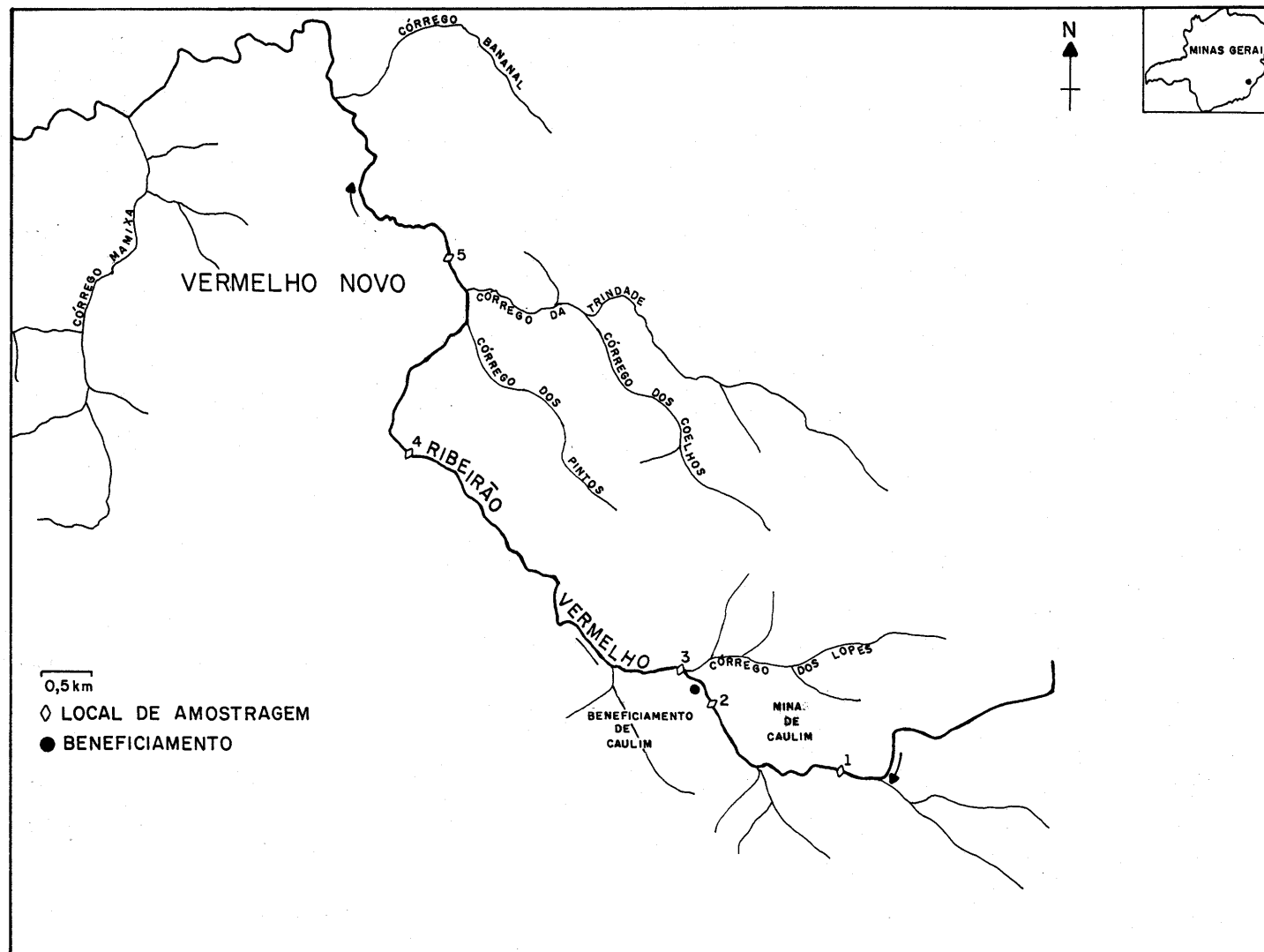


Figura 4 - Localização dos sítios de amostragem da localidade de Vermelho Novo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Análise de água

#### 4.1.1. pH

O potencial hidrogeniônico, por definir o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução, deve ser considerado, pois os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade, e, em conseqüência, alterações bruscas do pH de uma água podem acarretar o desaparecimento dos seres 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 (<http://www.cetesb.br>, 1999).

Os valores de pH das amostras de água encontram-se no Quadro 8. Em Muriaé, as amostras dos sítios 1 e 3 apresentaram valores de pH muito afastados daqueles permitidos pela legislação brasileira (BRASIL, 1986), embora o pH das águas de quase todos os outros sítios esteja abaixo do valor mínimo estabelecido para águas de classe 2. A explicação para este fato deve estar na ausência de tratamento adequado dos efluentes, visto que o sítio 3 se encontra próximo à descarga de indústria de beneficiamento de caulim. Por sua vez, o sítio 1, que se encontra localizado a cerca de 300 m do sítio 3 (Figura 2), parece receber parte do efluente da mesma indústria, uma vez que o córrego onde se localiza este sítio apresenta água com pouquíssima correnteza, cercada de vegetação, praticamente constituindo-se em poça d'água. A bomba que descarrega águas de lavagem do filtro-prensa no sítio 3,

certamente, também, derrama no córrego efluente que contém ferro e zinco, o que explica a coloração marrom devido à presença de compostos de ferro. Uma outra possibilidade de se observar valor de pH tão baixo quanto 3,7, nas águas do sítio 1 desta localidade, pode ser a infiltração de água acidificada no lençol freático, pois próximo ao sítio 1 encontra-se uma nascente.

Em Mar de Espanha, os valores de pH de todos os sítios amostrados encontram-se dentro da faixa estabelecida pela legislação brasileira. Isto pode ser atribuído à presença de rochas dolomíticas na área estudada e ao tratamento de efluentes com cal.

Em Ubá e Vermelho Novo, os valores de pH das águas estão próximos ao limite mínimo, ou incluídos na faixa estabelecida pela legislação (BRASIL, 1986). Informações fornecidas pela população ribeirinha atribuem à indústria de beneficiamento de caulim, em Vermelho Novo, a morte de bovinos e peixes ocorrida há cerca de dois meses, após acidente com o tanque de ácido sulfúrico, sendo na ocasião derramados 13.000 litros de ácido sulfúrico no ribeirão Vermelho. Segundo ainda ribeirinhos, houve, na época, tentativa de neutralização com cal. O ácido sulfúrico é adquirido em Itabuna (BA). Outras informações indicam que as plantações de arroz na região estão escasseando, provavelmente devido à poluição.

Os rios do Estado de São Paulo, utilizados para comparação, apresentam valores de pH concordantes com os da legislação ambiental. Por outro lado, a amostra de água de região não-contaminada (fonte do Rochedo, em Araponga) apresentou valor de pH igual a 5,7, abaixo, portanto, do limite mínimo estabelecido pela legislação pertinente (BRASIL, 1986). Este fato pode ser explicado, considerando a possibilidade de o solo da região ter caráter ácido.

#### **4.1.2. 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 (<http://www.cetesb.br>, 1999).

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 (<http://www.cetesb.br>, 1999).

Os valores de temperatura obtidos nas amostras de água encontram-se no Quadro 9. Os resultados mostram concordância com aqueles de outras regiões utilizadas como termo de comparação. As variações observadas nos valores de temperatura podem ser justificadas pelo fato de as amostras terem sido coletadas em períodos diferentes do dia.

Segundo MAGOSSÍ e BONACELLA (1992), alguns tipos de efluentes industriais podem ocasionar poluição térmica com elevados acréscimos de temperatura no corpo receptor. As amostras analisadas, no momento da coleta, não apresentaram sofrer este tipo de poluição.

#### **4.1.3. Condutividade elétrica**

Os dados obtidos de condutividade elétrica nas regiões monitoradas encontram-se no Quadro 10. Noventa e cinco por cento dos sítios de amostragem examinados apresentaram valores de condutividade elétrica acima da faixa observada nos rios não-contaminados, selecionados para comparação (rios Pimenta-MA e Negro-AM), bem como aquele da fonte do Rochedo, em Araponga (MG). Altos valores de condutividade elétrica, naturalmente, indicam a presença de substâncias iônicas dissolvidas nas amostras de água analisadas.

Em vista da ausência de tratamento de efluentes pela indústria de beneficiamento de caulim, em Muriaé, o sítio 3 (localizado próximo à descarga de efluentes) apresentou valor de condutividade elétrica 852 vezes maior que o observado no sítio 1 desta região, como também da fonte do Rochedo.

Os sítios 3 e 4 do córrego Caieiras, de Mar de Espanha (Figura 1), apresentaram valores de condutividade elétrica relativamente elevados (178 e 190  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente). Esta observação pode ser atribuída a descargas de efluentes da indústria de beneficiamento de caulim, no sítio 3, e à atividade de extração de rochas dolomíticas nas proximidades do sítio 4.

#### **4.1.4. Oxigênio dissolvido**

O oxigênio dissolvido é um dos parâmetros mais importantes de que se dispõe no campo do controle da poluição das águas, pois permite verificar as condições aeróbicas em um curso d'água receptor de material poluente. Assim, 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 (<http://www.cetesb.br>, 1999).

A dissolução do gás oxigênio em uma massa líquida dependerá, principalmente, das condições de turbulência das águas, pois quanto mais agitada for uma massa líquida, maiores serão as possibilidades de o oxigênio difundir-se por ela (SILVA e KIEFER, 1982).

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

Em Ubá, ocorreu nas amostras de água, dos sítios 1 a 5, crescente aumento da condutividade elétrica, o que indica a descarga de substâncias iônicas no ribeirão Ubá (Figura 3). Possivelmente, este aumento pode ser devido à presença de esgotos domésticos, os quais podem apresentar elevadas concentrações de íons, como, por exemplo, o cloreto.

Quadro 8 - Valores de pH das amostras de água

Localidade	pH				
	VPLB <sup>a</sup>	FR <sup>b</sup>	RJM <sup>c</sup>	RP <sup>d</sup>	RPI <sup>e</sup>
	6,0 - 9,0	5,7	6,5 <sup>f</sup> - 7,5 <sup>g</sup>	6,6 - 7,7	6,3 - 7,7
	Sítio				
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	6,8	6,5	7,0	7,1	6,4
Muriaé	3,7	5,6	2,5	5,3	6,0
Ubá	5,7	6,0	5,8	5,8	6,1
Vermelho Novo	6,5	5,7	6,3	5,8	6,3

<sup>a</sup>Valores permitidos pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araçuaia (MG). <sup>c,d,e</sup>Rios Jundiá Mirim, Piracicaba e Pirai, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.br>, 1999). <sup>f</sup>Menor valor. <sup>g</sup>Maior valor.

Quadro 9 - Valores de temperatura das amostras de água

Localidade	Temperatura (°C)				
	FR <sup>a</sup>	RJM <sup>b</sup>	RP <sup>c</sup>	RPI <sup>d</sup>	
	17,7	14,9 <sup>e</sup> - 26,0 <sup>f</sup>	16,0 - 27,9	16,0 - 27,9	
			Sítio		
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	26,0	26,4	29,2	25,8	24,1
Muriaé	26,2	21,8	23,0	22,3	24,7
Ubá	26,8	29,2	30,4	30,9	31,0
Vermelho Novo	29,6	29,8	32,2	28,9	28,2

<sup>a</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>b,c,d</sup>Rios Jundiá Mirim, Piracicaba e Pirai, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.com.br>, 1999). <sup>e</sup>Menor valor. <sup>f</sup>Maior valor.

Quadro 10 - Valores de condutividade elétrica das amostras de água

Localidade	Condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )				
	FR <sup>a</sup>	RPI <sup>b</sup>	RN <sup>c</sup>	Sítio	
	10	0,7 <sup>d</sup> - 1,7 <sup>e</sup>	8,8 - 28,6	4	5
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	78	79	178	190	87
Muriaé	10	37	8520	70	33
Ubá	63	93	183	224	262
Vermelho Novo	111	115	403	353	194

<sup>a</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>b,c</sup>Rios Pimenta (MA) e Negro (AM), respectivamente (KUCHLER et al., 1999). <sup>d</sup>Menor valor. <sup>e</sup>Maior valor.

As concentrações de oxigênio dissolvido obtidas nas amostras de água encontram-se no Quadro 11. Os valores listados neste quadro já foram corrigidos quanto à altitude das localidades das coletas. Os cálculos de correção foram efetuados conforme descrito no manual de operação do medidor portátil de oxigênio utilizado, e para cada 100 m acima do nível do mar foi subtraído 1,1% do valor observado no visor do aparelho.

A amostra de água examinada na fonte do Rochedo apresentou elevada concentração de oxigênio dissolvido. Isto indica boas condições de aeração (região de correnteza) e ausência de espécies químicas capazes de consumirem o oxigênio dissolvido, como, por exemplo, a matéria orgânica biodegradável. Contrariamente a este resultado, podem-se observar valores menores nos rios Jaguari, Jundiá e Capivari, no Estado de São Paulo, utilizados aqui como termo de comparação, embora os maiores valores obtidos ultrapassem o da fonte do Rochedo. As pequenas concentrações de oxigênio dissolvido nestes rios podem ser atribuídas às descargas de caráter redutor, tanto de origem industrial quanto doméstica. Entre os quinze sítios de amostragem analisados, apenas três apresentaram valores de oxigênio dissolvido nas águas abaixo do mínimo estabelecido pela legislação pertinente (sítios 1 e 3 de Muriaé e sítio 5 de Mar de Espanha).

A baixa concentração de oxigênio dissolvido ( $4,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) no sítio 5 de Mar de Espanha pode ser explicada pelo fato de que este local de amostragem situa-se após a cidade de Mar de Espanha, tendo, portanto, condições de receber maior conteúdo de poluição orgânica (esgotos não-tratados). O sítio 4 desta mesma localidade, embora esteja também próximo a uma região de elevada concentração de residências, apresentou concentração relativamente alta de oxigênio dissolvido ( $7,3 \text{ mg L}^{-1}$ ). Isto pode ser explicado se se considerar que este sítio situa-se a cerca de 300 m após uma cachoeira, em região com muita correnteza e, portanto, com elevado grau de difusão de oxigênio na massa líquida.

Como pode ser observado, ainda no Quadro 11, no sítio 1 de Muriaé, a concentração de oxigênio dissolvido na água foi de  $3,7 \text{ mg L}^{-1}$ , o que deve ser devido, provavelmente, à baixa taxa de fluxo de água (pouquíssima correnteza). Este sítio de amostragem situa-se próximo à nascente de um córrego (Figura 2). Por outro lado, o sítio 3 da mesma região não apresentou

oxigênio dissolvido mensurável. A redução nos valores de oxigênio dissolvido neste sítio, em grande parte, pode ser devida à presença de elevadas concentrações de ferro (II), presente nos efluentes, que se oxida a ferro (III) pelo consumo de oxigênio presente no meio aquático.

Em Ubá, não foi possível a obtenção dos dados referentes ao oxigênio dissolvido, devido a problemas de operação com o medidor portátil de oxigênio dissolvido.

#### **4.1.5. Material particulado**

A análise de material particulado em suspensão fornece informações sobre o conteúdo e transporte de metais ao longo dos cursos d'água, indicando que a contaminação por substâncias tóxicas pode atingir locais distantes da fonte emissora.

As concentrações dos metais examinados no material particulado em suspensão, provindos de Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 12, 13, 14 e 15. A fonte do Rochedo, em Araponga, não apresentou, em suas águas, material particulado em suspensão mensurável. Observa-se, em Mar de Espanha, que 100% dos sítios amostrados apresentaram concentração de zinco nestes materiais acima da média mundial. Para o cromo e para o cobre, 40% dos sítios amostrados encontram-se com a concentração destes metais acima do encontrado na média mundial. Raciocínio semelhante pode ser feito em relação a Muriaé, onde os números observados são de 100% para o zinco, 40% para o cromo e 20% para o cobre. Em Ubá e Vermelho Novo, no entanto, apenas 40 e 20% das amostras de material particulado, respectivamente, encontram-se em concentração de zinco mais elevada que a concentração da média mundial. Como era de se esperar, o material particulado coletado em Muriaé, Ubá e Vermelho Novo apresentou concentrações mais altas de zinco nos sítios próximos às descargas das indústrias de beneficiamento de caulim. O mesmo pode ser observado em relação ao ferro, para as localidades de Ubá e Vermelho Novo, e ao alumínio, para Muriaé, Ubá e Vermelho Novo.

Quadro 11 - Valores de oxigênio dissolvido das amostras de água

Localidade	Oxigênio dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )				
	VPLB <sup>a</sup>	FR <sup>b</sup>	RJ <sup>c</sup>	RJU <sup>d</sup>	RC <sup>e</sup>
	> 5	8,1	1,2 <sup>f</sup> - 9,6 <sup>g</sup>	0,8 - 10	0,5 - 8,2
	Sítio				
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	7,0	6,4	7,7	7,3	4,1
Muriaé	3,7	6,3	0,0	6,4	6,0
Vermelho Novo	7,2	5,8	6,3	6,3	5,2

<sup>a</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c,d,e</sup>Rios Jaguari, Jundiá e Capivari, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) ([http:// www.cetesb.br](http://www.cetesb.br), 1999). <sup>f</sup>Menor valor. <sup>g</sup>Maior valor.

Quadro 12 - Concentração de metais em material particulado, em amostras coletadas em Mar de Espanha

	Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
RP <sup>b</sup>	4252	–	1	–	11	48802	–	90	8	107
RVL <sup>c</sup>	2386	–	< 0,4 <sup>e</sup>	136	26	31	–	112	< 0,5	187
MM <sup>d</sup>	–	–	1	100	100	–	–	–	150	350
Sítio										
1	436779 ± 13655	2586 ± 90	< 0,4	< 0,5	< 0,2	19493 ± 348	1504 ± 654	< 0,5	< 0,5	424 ± 60
2	50604 ± 3600	7537 ± 521	< 0,4	< 0,5	36,5 ± 7,4	266761 ± 45351	1163 ± 120	< 0,5	< 0,5	1056 ± 303
3	45221 ± 16877	857 ± 147	< 0,4	93,5 ± 12,7	32,3 ± 6,3	21566 ± 1317	6840 ± 591	< 0,5	< 0,5	1400 ± 116
4	67766 ± 7595	6493 ± 1211	< 0,4	580 ± 147	125 ± 28	255621 ± 33941	5230 ± 206	< 0,5	< 0,5	62583 ± 4623
5	559375 ± 48614	7754 ± 560	< 0,4	6496 ± 702	1198 ± 516	1395313 ± 243333	45754 ± 2610	< 0,5	< 0,5	45698 ± 12713

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Ribeirão da Passagem (Ouro Branco, MG). <sup>c</sup>Rio Ventura Luís (Conselheiro Lafaiete, MG). <sup>d</sup>Média mundial (MARTIN e MEYBECK, 1979). <sup>e</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 13 - Concentração de metais em material particulado, em amostras coletadas em Muriaé

	Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
RP <sup>b</sup>	4252	–	1	–	11	48802	–	90	8	107
RVL <sup>c</sup>	2386	–	< 0,4 <sup>e</sup>	136	26	31	–	112	< 0,5	187
MM <sup>d</sup>	–	–	1	100	100	–	–	–	150	350
Sítio										
1	163756 ± 71382	< 0,05	< 0,4	619 ± 146	141 ± 43	221899 ± 79928	857 ± 478	< 0,5	< 0,5	730 ± 535
2	1334 ± 1135	252 ± 41	< 0,4	29,5 ± 2,2	5,6 ± 3,7	2504 ± 1652	58,9 ± 44,1	< 0,5	< 0,5	626 ± 458
3	208214 ± 62249	151 ± 73	< 0,4	72,8 ± 29,6	63,8 ± 2,6	18731 ± 4883	123 ± 37	37,6 ± 11,9	< 0,5	7000 ± 1451
4	5575 ± 3115	21,0 ± 11,0	< 0,4	22,6 ± 4,4	3,6 ± 0,6	5567 ± 1113	9,9 ± 0,8	< 0,5	< 0,5	2481 ± 1621
5	13394 ± 12824	< 0,05	< 0,4	357 ± 91	40,4 ± 25,3	28167 ± 8145	262 ± 148	< 0,5	< 0,5	500 ± 86

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Ribeirão da Passagem (Ouro Branco, MG). <sup>c</sup>Rio Ventura Luís (Conselheiro Lafaiete, MG). <sup>d</sup>Média mundial (MARTIN e MEYBECK, 1979). <sup>e</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 14 - Concentração de metais em material particulado, em amostras coletadas em Ubá

	Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
RP <sup>b</sup>	4252	–	1	–	11	48802	–	90	8	107
RVL <sup>c</sup>	2386	–	< 0,4 <sup>e</sup>	136	26	31	–	112	< 0,5	187
MM <sup>d</sup>	–	–	1	100	100	–	–	–	150	350
Sítio										
1	1868 ± 123	156 ± 37	< 0,4	7,2 ± 2,5	1,8 ± 0,2	7815 ± 653	102 ± 15	3,1 ± 0,2	0,02 ± 0,0	36,0 ± 5,8
2	1687 ± 876	104 ± 18	< 0,4	1,9 ± 0,7	2,2 ± 0,2	2836 ± 437	31,2 ± 6,0	2,6 ± 0,02	0,01 ± 0,0	29,7 ± 1,3
3	6670 ± 798	327 ± 21	< 0,4	10,3 ± 1,0	7,8 ± 0,7	14945 ± 1748	111 ± 12	3,4 ± 0,09	0,02 ± 0,0	2402 ± 621
4	766 ± 105	177 ± 31	< 0,4	3,8 ± 0,3	7,5 ± 2,9	3641 ± 746	27,0 ± 7,9	8,4 ± 1,7	0,02 ± 0,0	408 ± 91
5	1135 ± 38	178 ± 23	< 0,4	6,6 ± 1,6	2,7 ± 0,04	4410 ± 243	38,9 ± 0,6	1,3 ± 0,3	0,01 ± 0,006	29,9 ± 1,1

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Ribeirão da Passagem (Ouro Branco, MG). <sup>c</sup>Rio Ventura Luís (Conselheiro Lafaiete, MG). <sup>d</sup>Média mundial (MARTIN e MEYBECK, 1979). <sup>e</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 15 - Concentração de metais em material particulado, em amostras coletadas em Vermelho Novo

	Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
RP <sup>b</sup>	4252	–	1	–	11	48802	–	90	8	107
RVL <sup>c</sup>	2386	–	< 0,4 <sup>e</sup>	136	26	31	–	112	< 0,5	187
MM <sup>d</sup>	–	–	1	100	100	–	–	–	150	350
Sítio										
1	1551 ± 84	10,6 ± 1,4	< 0,4	18,5 ± 2,9	8,0 ± 0,8	2738 ± 174	91,9 ± 4,1	< 0,5	< 0,5	52,1 ± 13,1
2	1502 ± 211	9,5 ± 1,8	< 0,4	18,0 ± 2,3	5,0 ± 0,6	3740 ± 200	85,6 ± 10	< 0,5	< 0,5	16,0 ± 1,4
3	4284 ± 626	19,8 ± 5,6	< 0,4	22,0 ± 6,6	5,9 ± 1,3	12190 ± 1455	59,8 ± 3,2	< 0,5	< 0,5	535 ± 20
4	3682 ± 1920	33,5 ± 26,8	< 0,4	17,9 ± 0,8	3,1 ± 0,06	4144 ± 87	58,8 ± 14,5	< 0,5	< 0,5	146 ± 21
5	519 ± 150	6,4 ± 0,9	< 0,4	17,9 ± 2,0	0,6 ± 0,1	1668 ± 133	21,0 ± 1,6	< 0,5	< 0,5	7,1 ± 4,9

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Ribeirão da Passagem (Ouro Branco, MG). <sup>c</sup>Rio Ventura Luís (Conselheiro Lafaiete, MG). <sup>d</sup>Média mundial (MARTIN e MEYBECK, 1979). <sup>e</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quando comparadas as concentrações de zinco no material particulado com outras áreas industrializadas, como as de Ouro Branco e Conselheiro Lafaiete, também em Minas Gerais, observam-se, em geral, valores muito elevados deste metal nos sítios selecionados das regiões próximas às indústrias de beneficiamento de caulim. Assim, por exemplo, verifica-se que o sítio 4 de Mar de Espanha apresenta 595 vezes maior quantidade de zinco no material particulado em suspensão do que encontrado no ribeirão da Passagem, em Ouro Branco.

#### **4.1.5.1. Coeficiente de distribuição (Kd)**

Os Quadros 16, 17, 18 e 19 apresentam, respectivamente, os valores de Kd obtidos para as localidades de Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo. Nas quatro localidades estudadas, o coeficiente de distribuição apresentou, para um mesmo metal, grandes variações. Este fato pode ser atribuído à complexidade do quadro de contaminação dos ecossistemas aquáticos das regiões estudadas. A influência de descargas intermitentes de efluentes pelas indústrias de beneficiamento de caulim, como também de outras indústrias, deve ser considerada.

Uma situação de igual partição do metal entre o material particulado em suspensão e a água é observada quando o valor de Kd é igual à unidade. De modo geral, os valores de Kd ficaram muito afastados da unidade, refletindo a importância do material particulado no transporte de espécies metálicas nos cursos d'água examinados. Os valores dos coeficientes de distribuição examinados mostram que o material particulado em suspensão é um importante veículo transportador de metais em águas. Resultados semelhantes no Brasil também têm sido descritos por outros autores (MALM et al., 1988). O transporte de elementos de transição, nos rios Amazonas e Yukon, foi relatado por Gibbs (1977), que verificou que o material particulado em suspensão pode transportar de 65 a 92% de cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel e cobre.

Quadro 16 - Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para a localidade de Mar de Espanha

Sítio	Kd (L kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
1	157764 ± 13692	527 ± 29	ND <sup>b</sup>	ND	ND	556933 ± 45650	350 ± 152	ND	ND	26494 ± 21847
2	238006 ± 163942	71,0 ± 14,0	ND	6232 ± 3350	5876 ± 1974	98028 ± 8645	1960 ± 177	ND	ND	24995 ± 9600
3	8110 ± 1121	1635 ± 148	ND	ND	4674 ± 3660	459933 ± 78975	97,2 ± 0,7	ND	ND	1920 ± 644
4	260639 ± 163031	49,0 ± 9,2	ND	6669 ± 4204	498480 ± 179507	336343 ± 45616	514 ± 21	ND	ND	81277 ± 14978
5	304008 ± 43611	1579 ± 115	ND	158439 ± 71635	22170 ± 9876	2790625 ± 558244	9078 ± 520	ND	ND	662289 ± 408634

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Não-determinado (concentrações metálicas inferiores aos limites de detecção da técnica utilizada).

Quadro 17 - Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para a localidade de Muriaé

Sítio	Kd (L kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
1	37217 ± 16224	ND <sup>b</sup>	ND	110521 ± 47314	14149 ± 5941	291973 ± 118123	1058 ± 591	ND	ND	4240 ± 139
2	768 ± 268	520 ± 255	ND	316 ± 131	742 ± 46	53,3 ± 14,7	123 ± 37	ND	ND	8800 ± 227
3	290 ± 249	111 ± 23	ND	893 ± 358	882 ± 796	1658 ± 1099	36,6 ± 27,6	ND	ND	3,9 ± 2,8
4	619 ± 346	2,3 ± 0,7	ND	730 ± 151	302 ± 75	2496 ± 919	6,3 ± 0,7	ND	ND	164692 ± 248
5	3044 ± 2932	ND	ND	6998 ± 2422	2242 ± 1472	24283 ± 10454	124,9 ± 74	ND	ND	423618 ± 651

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Não-determinado (concentrações metálicas inferiores aos limites de detecção da técnica utilizada).

Quadro 18 - Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para a localidade de Ubá

Sítio	Kd (L kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
1	3012 ± 1471	54,5 ± 13,1	ND <sup>b</sup>	189 ± 124	381 ± 61	7662 ± 3293	34,0 ± 4,9	119 ± 11	1,0 ± 0,0	389 ± 73
2	4114 ± 2141	27,0 ± 4,8	ND	80,8 ± 80,4	228 ± 128	562 ± 345	11,1 ± 2,2	21,3 ± 17,8	1,1 ± 0,1	129 ± 71
3	3004 ± 2275	778 ± 92	ND	2512 ± 2157	1582 ± 598	15567 ± 7050	36,9 ± 4,5	78,6 ± 22,0	5,4 ± 3,9	664 ± 196
4	207±130	402 ± 72	ND	1086 ± 924	146 ± 70	775 ± 160	7,8 ± 2,3	168 ± 36	1,2 ± 0,1	125± 31
5	344 ± 38	20,7 ± 2,7	ND	286 ± 109	302 ± 111	842 ± 46	11,0 ± 0,3	32,2 ± 1,5	1,1 ± 0,8	16,2 ± 5,5

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Não-determinado (concentrações metálicas inferiores aos limites de detecção da técnica utilizada).

Quadro 19 - Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para a localidade de Vermelho Novo

Sítio	Kd (L kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
1	2873 ± 173	2,7 ± 0,4	ND <sup>b</sup>	411 ± 335	20538 ± 2308	2738 ± 920	31,3 ± 1,4	ND	ND	2606 ± 879
2	3065 ± 432	2,6 ± 0,5	ND	1122 ± 471	4573 ± 652	3310 ± 1127	31,7 ± 3,7	ND	ND	1001 ± 329
3	1414 ± 312	11,2 ± 3,2	ND	1574 ± 468	17909 ± 6023	1670 ± 79,5	22,1 ± 1,2	ND	ND	505 ± 49,2
4	3018 ± 2452	19,6 ± 15,7	ND	578 ± 87,9	2791 ± 940	4409 ± 943	24,2 ± 6,0	ND	ND	1536 ± 505
5	4714 ± 2874	11,0 ± 1,6	ND	390 ± 70,1	255 ± 98,6	4391 ± 351	9,6 ± 0,8	ND	ND	3,9 ± 1,3

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Não-determinado (refere-se aos casos das concentrações metálicas inferiores aos limites de detecção).

#### 4.1.6. Demanda química de oxigênio

Os resultados das medidas da DQO encontram-se no Quadro 20. Conforme esperado, os valores de DQO foram maiores, para todos os sítios de amostragem examinados, do que os obtidos para a DBO (Quadros 20 e 21), já que esta última contempla somente a oxidação de matéria orgânica biodegradável.

A amostra de água da fonte do Rochedo, em comparação com as dos rios do Estado de São Paulo, selecionados para termos de comparação, mostrou valor superior de DQO somente para o rio Corumbataí. Isto é uma indicação de que, na amostra coletada na fonte do Rochedo, há presença de baixas concentrações de substâncias oxidáveis pelo  $K_2Cr_2O_7$ , empregado como oxidante nos testes de DQO. Tais substâncias incluem a matéria orgânica biodegradável e não-biodegradável e íons com estados de oxidação inferiores. Por outro lado, as amostras coletadas nas regiões industrializadas, monitoradas neste trabalho, apresentaram valores de DQO próximos aos dos rios do Estado de São Paulo, indicando a presença, em elevadas concentrações, de substâncias oxidáveis.

Em Ubá, o sítio de amostragem 3, localizado próximo à descarga da indústria de beneficiamento de caulim, apresentou valor de DQO superior àqueles dos outros sítios da região. O mesmo pode ser dito quanto aos sítios de Mar de Espanha e Muriaé. A explicação plausível é de que os efluentes destas indústrias são enriquecidos em ferro divalente, também oxidado por solução ácida de dicromato de potássio.

Em Vermelho Novo, ocorreu tendência de aumento nos valores de DQO, no sentido do sítio 1 ao sítio 5, o que pode indicar que o acréscimo de substâncias potencialmente oxidáveis manteve-se mesmo após o ponto de descarga de efluente industrial, não atenuando, dessa forma, o efeito da diluição conforme se distancia do sítio 3. O sítio 5 de Vermelho Novo, que se localiza próximo a áreas de plantação de milho, arroz e café, apresentou em suas águas de coloração acinzentada pouco material particulado em suspensão, visível a olho nu.

Quadro 20 - Valores de demanda química de oxigênio das amostras de água

Localidade	Demanda química de oxigênio (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>				
		FR <sup>b</sup>	RJ <sup>c</sup>	RJU <sup>d</sup>	RCO <sup>e</sup>
		2,0 ± 0,9	3 <sup>f</sup> - 28 <sup>g</sup>	3 - 77	0,5 - 8,2
	1	2	Sítio 3	4	5
Mar de Espanha	19,0 ± 9,9	39,5 ± 23,3	56,5 ± 5,0	35,0 ± 7,1	55,0 ± 7,1
Muriaé	25,0 ± 2,7	30,3 ± 3,1	102 ± 13	22,0 ± 3,1	27,0 ± 4,5
Ubá	21,7 ± 6,5	43,3 ± 13,8	105 ± 16	63,3 ± 10,4	34,7 ± 6,4
Vermelho Novo	39,0 ± 4,6	52,0 ± 4,6	54,0 ± 5,6	59,0 ± 7,6	69,0 ± 3,6

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c,d,e</sup>Rios Jaguari, Jundiá e Corumbataí, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.br>, 1999). <sup>f</sup>Menor valor. <sup>g</sup>Maior valor.

#### **4.1.7. Demanda bioquímica de oxigênio**

Com a finalidade de se determinar a DBO das águas das regiões estudadas, experimentos foram conduzidos neste sentido, sendo os resultados obtidos apresentados no Quadro 21. A amostra de água coletada na fonte do Rochedo apresentou, conforme esperado, valor de DBO bem abaixo do máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986), o que indica a ausência de poluentes orgânicos biodegradáveis. Por outro lado, nos três rios selecionados para comparação, os limites superiores da faixa de DBO apresentaram-se acima do máximo permitido, destacando-se os rios Jundiá e Corumbataí. Os elevados valores de DBO podem ser justificados pela presença de descargas de esgotos domésticos não-tratados.

Quarenta por cento dos sítios de amostragem analisados apresentaram valores de DBO acima do máximo estabelecido pela legislação brasileira. Assim, as regiões de Muriaé e Ubá foram as que mostraram maior consumo de oxigênio durante os testes. Em geral, os sítios poluídos com relação a DBO apresentaram valores próximos aos relatados para os rios do Estado de São Paulo, conforme pode ser observado no Quadro 21.

Dados estatísticos publicados (<http://www.cidades.mg.gov.br>, 1999) mostram que as cidades de Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo têm, respectivamente, 10.220, 88.305, 77.159 e 4.209 habitantes. Com base nestes dados, pode-se dizer que os valores de DBO mais elevados encontrados para as cidades de Muriaé e Ubá estão coerentes, já que os cursos d'água que cruzam estas cidades (rio Muriaé e ribeirão Ubá, respectivamente) recebem maior carga de poluição orgânica devido aos esgotos domésticos não-tratados, quando comparados com aqueles que passam pelas cidades de Mar de Espanha e Vermelho Novo (Figuras 1 e 4).

Na cidade de Muriaé, o sítio 1 não está localizado no rio Muriaé e sim em um córrego afluente deste (Figura 2). Entretanto, o valor da DBO da água examinada neste sítio foi ligeiramente maior do que no sítio 5, este localizado em região de elevada concentração de residências, próximas ao rio Muriaé e, portanto, sujeito a volume maior de descargas de dejetos orgânicos biodegradáveis. A mais elevada concentração no sítio 1 pode ser explicada considerando que este sítio localiza-se em área destinada à pastagem de

bovinos, que pode ser fonte de matéria orgânica biodegradável para o curso d'água em questão. Além disso, o reduzido volume de água do córrego inviabiliza o efeito de maior diluição.

#### **4.1.8. Cloreto**

Os cloretos presentes nas águas naturais são advindos, tanto de fontes naturais (dissolução de minerais e intrusão de águas salinas), quanto de antropogênicas (despejos domésticos e industriais) (VON SPERLING, 1996). No caso da amostra de água coletada na fonte do Rochedo, a baixa concentração do cloreto pode ser atribuída à introdução deste ânion, no meio aquático, somente por fenômenos naturais, como, por exemplo, a dissolução mineral. Por sua vez, todos os sítios de amostragem analisados também apresentaram concentração deste ânion abaixo do limite máximo permitido pela legislação ambiental brasileira (Quadro 22).

Tanto em Mar de Espanha como em Muriaé, o sítio 3, localizado próximo às descargas das indústrias de beneficiamento de caulim, apresentou as maiores concentrações de cloreto. Em Ubá, observou-se que a concentração deste íon aumentou continuamente à medida que se prossegue do sítio 1 ao 5, o que pode ser atribuído a descargas de esgotos domésticos.

Em Vermelho Novo, ocorreu acréscimo de 21,3% na concentração de cloreto na água coletada no sítio 5, em relação ao sítio 3 (localizado próximo à descarga da indústria de beneficiamento de caulim). Possivelmente, pode-se atribuir este comportamento à poluição do curso d'água, em virtude dos despejos orgânicos oriundos de atividades domésticas. O sítio 5, de Vermelho Novo (Figura 4), encontra-se em região cujas águas recebem grande parte dos esgotos desta cidade.

Quadro 21 - Valores da demanda bioquímica de oxigênio das amostras de água

Localidade	Demanda bioquímica de oxigênio (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>				
	VPLB <sup>b</sup>	FR <sup>c</sup>	RJ <sup>d</sup>	RJU <sup>e</sup>	RCO <sup>f</sup>
	< 5	0,9 ± 0,1	1 <sup>g</sup> - 6 <sup>h</sup>	1 - 24	1 - 17
	Sítio				
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	2,2 ± 0,0	3,2 ± 0,6	4,3 ± 0,0	5,0 ± 0,9	4,5 ± 1,2
Muriaé	6,5 ± 1,5	5,3 ± 0,7	5,3 ± 0,5	4,2 ± 0,7	6,2 ± 0,4
Ubá	1,1	7,8 ± 0,9	15,8 ± 0,7	11,4 ± 0,5	7,7 ± 0,9
Vermelho Novo	1,6 ± 0,4	1,3 ± 0,3	2,4 ± 1,1	2,0 ± 0,1	2,2 ± 1,1

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>c</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>d,e,f</sup>Rios Jaguari, Jundiá e Corumbataí, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.br>, 1999). <sup>g</sup>Menor valor. <sup>h</sup>Maior valor.

Quadro 22 - Concentração de cloreto em amostras de água

Localidade	Cloreto ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>				
	VPLB <sup>b</sup>		FR <sup>c</sup>		
	< 250000		1800 $\pm$ 40		
	Sítio				
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	2700 $\pm$ 600	2400 $\pm$ 1900	7300 $\pm$ 600	5300 $\pm$ 600	5700 $\pm$ 600
Muriaé	5700 $\pm$ 600	8300 $\pm$ 1200	12000 $\pm$ 1000	8300 $\pm$ 1200	5300 $\pm$ 600
Ubá	7600 $\pm$ 600	9600 $\pm$ 600	11700 $\pm$ 600	17100 $\pm$ 600	21300 $\pm$ 600
Vermelho Novo	4300 $\pm$ 600	3300 $\pm$ 600	4700 $\pm$ 600	4700 $\pm$ 600	5700 $\pm$ 600

<sup>a</sup>Média de três subamostras  $\pm$  desvio-padrão. <sup>b</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>c</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG).

#### 4.1.9. Nitrito

Os valores da concentração de nitrito, obtidos nas amostras das regiões monitoradas, estão no Quadro 23. A concentração do ânion nitrito na amostra de água coletada na fonte do Rochedo encontra-se abaixo do limite de detecção ( $<5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) da técnica espectrofotométrica empregada. Este resultado, conforme esperado, indica a ausência de poluentes orgânicos biodegradáveis na região. Estes poluentes podem sofrer oxidação microbiana, produzindo a espécie  $\text{NO}_2^-$ , como produto intermediário (VON SPERLING, 1996). A baixa quantidade de nitrito, juntamente com os reduzidos valores de DBO (Quadro 21) e DQO (Quadro 20), indica que as águas da fonte do Rochedo não são afetadas por despejos orgânicos.

Os rios do Estado de São Paulo, Jundiá Mirim e Piracicaba, utilizados, para comparação neste trabalho, apresentaram concentrações de nitrito abaixo do valor máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986) para águas de classe 2, o que pode ser atribuído à rápida conversão do nitrito a nitrato, por bactérias nitrificantes (VON SPERLING, 1996). Por outro lado, as concentrações de nitrito, nas águas de todos os sítios de amostragem, também estão abaixo do valor máximo permitido pela legislação ambiental pertinente. Entretanto, estas baixas concentrações não podem ser atribuídas à ausência de poluição, quanto a poluentes orgânicos biodegradáveis. Ao analisar os dados da DBO para estes sítios (Quadro 21), tanto para Ubá quanto Muriaé, observa-se que quatro dos cinco sítios de amostragem avaliados apresentaram valores de DBO acima daqueles permitidos pela legislação brasileira, o que vem comprovar a poluição por matéria orgânica, capaz de ser decomposta por microrganismos aeróbicos. As reduzidas quantidades de nitrito encontradas nestes sítios podem ser atribuídas à relativa facilidade de conversão desta espécie em nitrato.

Quadro 23 - Concentração de nitrito em amostras de água

Localidade	Nitrito ( $\mu\text{g N L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>				
	VPLB <sup>b</sup>	FR <sup>c</sup>	RJM <sup>d</sup>	RP <sup>e</sup>	
	3300	< 5	23 <sup>f</sup> - 151 <sup>g</sup>	118 - 430	
	Sítio				
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	< 5 <sup>h</sup>	10,0 ± 2,0	< 5	< 5	40,0 ± 0,6
Muriaé	< 5	9,0 ± 5,0	< 5	20,0 ± 3,0	9,0 ± 0,6
Ubá	< 5	60,0 ± 3,0	90,0 ± 3,0	90,0 ± 8,0	< 5
Vermelho Novo	< 5	< 5	3,0 ± 2,0	< 5	< 5

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>c</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>d,e</sup>Rios Jundiá Mirim e Piracicaba, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.br>, 1999). <sup>f</sup>Menor valor. <sup>g</sup>Maior valor. <sup>h</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

#### **4.1.10. Nitrato**

Os dados obtidos referentes às análises de nitrato em águas encontram-se no Quadro 24. À exceção do sítio 3 de Muriaé, que apresentou concentração de nitrato cerca de 1,5 vez superior ao permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986), os demais sítios apresentaram valores de acordo com os parâmetros legais. Uma possível causa para isto é a possibilidade de a indústria de beneficiamento de caulim da região de Muriaé utilizar nitrato férrico como catalisador da decomposição da matéria orgânica. O emprego deste composto é comum nesse tipo de atividade, quando o caulim apresenta elevado teor de matéria orgânica (D'ALMEIDA, 1991).

Em Ubá, ocorreu incremento nas concentrações de nitrato, em todos os sítios examinados, em relação ao sítio 1, podendo isto ser atribuído a despejos orgânicos de esgotos domésticos. 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).

#### **4.1.11. Fósforo (como fosfato total)**

As concentrações de fosfato total obtidas nas amostras de águas encontram-se no Quadro 25. Na amostra da fonte do Rochedo, conforme esperado, a concentração de fosfato apresenta-se abaixo do limite de detecção ( $<12 \mu\text{g L}^{-1}$ ) da técnica espectrofotométrica empregada. Este resultado pode ser atribuído à presença de dejetos orgânicos e à inexistência de atividades agrícolas que possam afetar as águas da fonte analisada, já que muitos fertilizantes têm o elemento fósforo em sua formulação (VON SPERLING, 1996).

Quadro 24 - Concentração de nitrato em amostras de água

Localidade	Nitrato ( $\mu\text{g N L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>				
	VPLB <sup>b</sup>	FR <sup>c</sup>	RJM <sup>d</sup>	RP <sup>e</sup>	
	44300	2200 $\pm$ 20	1417 <sup>f</sup> - 2170 <sup>g</sup>	177 - 4783	
	Sítio				
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	1790 $\pm$ 130	3670 $\pm$ 700	1840 $\pm$ 110	2010 $\pm$ 25	3040 $\pm$ 500
Muriaé	1030 $\pm$ 140	3450 $\pm$ 480	66580 $\pm$ 10	3020 $\pm$ 170	2940 $\pm$ 36
Ubá	3080 $\pm$ 170	4170 $\pm$ 200	3450 $\pm$ 12	5540 $\pm$ 440	5440 $\pm$ 23
Vermelho Novo	3780 $\pm$ 280	3730 $\pm$ 99	2900 $\pm$ 80	2310 $\pm$ 210	2580 $\pm$ 680

<sup>a</sup>Média de três subamostras  $\pm$  desvio-padrão. <sup>b</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>c</sup>Fonte do Rochedo, Araçuaia (MG). <sup>d,e</sup>Rios Jundiá Mirim e Piracicaba, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.br>, 1999). <sup>f</sup>Menor valor. <sup>g</sup>Maior valor.

Quadro 25 - Concentração de fosfato total em amostras de água

Localidade	Fosfato total ( $\mu\text{g P L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>				
	VPLB <sup>b</sup>	FR <sup>c</sup>	RP <sup>d</sup>		
	25	< 12	11 <sup>e</sup> – 146 <sup>f</sup>		
	Sítio				
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	< 12 <sup>g</sup>	< 12	< 12	130 ± 6	140 ± 8
Muriaé	< 12	56,0 ± 9,4	< 12	34,0 ± 8,3	180 ± 9
Ubá	< 12	< 12	41,0 ± 4,2	190 ± 46	140 ± 31
Vermelho Novo	< 12	13,0 ± 4,2	16,0 ± 0,0	< 12	12,0 ± 2,8

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Valor permitido pela legislação brasileira, (BRASIL, 1986). <sup>c</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>d</sup>Rio Piracicaba (região industrializada do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.br>, 1999). <sup>e</sup>Menor valor. <sup>f</sup>Maior valor. <sup>g</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

O rio Piracicaba, no sítio mais contaminado, apresentou concentração de fosfato seis vezes superior à permitida pelos parâmetros legais. Ao mesmo tempo, quarenta por cento dos sítios de amostragem avaliados neste trabalho apresentaram concentrações de fosfato acima do permitido pela legislação brasileira. As concentrações de fosfato nos sítios de amostragem analisados apresentaram-se similares às aquelas encontradas no rio Piracicaba, o que ressalta o grau de poluição das regiões estudadas.

#### **4.1.12. Metais**

As concentrações totais de Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn, nas amostras de águas coletadas em Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 26, 27, 28 e 29. Em geral, os sítios amostrados apresentaram concentração de alumínio acima do estabelecido como limite máximo pela legislação (BRASIL, 1986) para águas de classe 2, bem como a da fonte do Rochedo, sendo aparentemente espúrio o valor de  $53,0 \mu\text{g L}^{-1}$  do sítio 1 de Mar de Espanha. O sítio 3 de Mar de Espanha, Vermelho Novo e, principalmente, Muriaé mostra concentração de alumínio mais alta do que os outros sítios amostrados, certamente devido à presença deste metal nos efluentes industriais, como constituinte dos resíduos em tratamento.

As elevadas concentrações de cálcio e magnésio nas águas examinadas dos sítios 4 e 5 de Mar de Espanha devem ser atribuídas à presença de efluente que provém de pedreira dolomítica na região.

A alta concentração de ferro ( $354 \text{ mg L}^{-1}$ ) encontrada na água do sítio 3 de Muriaé, localizado próximo à descarga industrial, indica, naturalmente, a ausência de tratamento de efluentes por parte da beneficiadora de caulim Inconfidência Ltda., cuja produção atinge 350 toneladas de caulim beneficiado por mês. Esta indústria despeja diariamente, no córrego que corre em suas proximidades, cerca de 40.000 litros de efluentes líquidos. A Portaria nº 36 do Ministério da Saúde (BRASIL, 1990) estabelece concentração-limite de  $0,3 \text{ mg Fe L}^{-1}$  para água de consumo humano. Ao contrário do que se observa em Muriaé e Vermelho Novo, em Ubá, as concentrações de ferro não diminuíram à medida que se distanciava das descargas industriais.

Quanto ao zinco, observou-se a contaminação por este elemento nas águas em grande parte dos sítios amostrados. Nos sítios próximos às descargas de efluentes industriais, a contaminação é mais acentuada. Em Muriaé, por exemplo, a concentração de zinco atingiu 1.970 vezes o valor estabelecido pela legislação ambiental brasileira (BRASIL, 1986) para águas de classe 2, enquanto em Ubá, Vermelho Novo e Mar de Espanha os valores foram acima de 38, 7 e 3 vezes, respectivamente.

Quanto ao elemento cádmio, só foram observadas concentrações elevadas deste elemento nas águas coletadas em Vermelho Novo. A explicação que parece mais razoável é a utilização de zinco metálico, contendo cádmio como impureza, para reduzir o ferro (III) presente nos óxidos do mineral caulim. É fato conhecido que o zinco metálico deve passar por processo eficiente de purificação eletrolítica, pois pode apresentar considerável contaminação com o cádmio, já que estes dois metais podem encontrar-se associados em minérios de zinco.

O níquel foi encontrado em concentrações superiores ao limite máximo permitido pela legislação (BRASIL, 1986), isto é,  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , em todas as amostras de água dos sítios de Ubá. Por outro lado, no sítio 3 de Muriaé, este elemento apresentou-se em concentração quatro vezes maior que o valor máximo permitido pela legislação brasileira.

O chumbo só foi detectado em água nos sítios de Ubá, assim mesmo em concentrações inferiores (entre  $10,0$  e  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) à estabelecida pela legislação ambiental pertinente (BRASIL, 1986), isto é,  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Quadro 26 - Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Mar de Espanha

	Média ± desvio-padrão ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	210 ± 53	480 ± 46	< 1 <sup>d</sup>	< 10	< 3	62,0 ± 21,0	440 ± 41	< 10	< 10	13,0 ± 2,9
VPLB <sup>c</sup>	100	-	1	50	20	-	-	25	30	180
Sítio										
1	53,0 ± 23,0	4930 ± 150	< 1	< 10	< 3	200 ± 110	4310 ± 51	< 10	< 10	7,5 ± 1,4
2	590 ± 240	4650 ± 270	< 1	20 ± 7,1	8,7 ± 3,1	1470 ± 460	3550 ± 97	< 10	< 10	610 ± 76
3	7040 ± 2000	12100 ± 1160	< 1	< 10	4,5 ± 0,71	1070 ± 240	12010 ± 900	< 10	< 10	560 ± 180
4	3050 ± 71	132060 ± 1410	< 1	81,0 ± 45,0	1,0 ± 0,0	860 ± 71	10210 ± 92	< 10	< 10	1170 ± 78
5	2190 ± 35	4980 ± 60	< 1	48,0 ± 22,0	65,0 ± 6,4	1330 ± 550	5090 ± 14	< 10	< 10	120 ± 31

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>d</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 27 - Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Muriáe

	Média ± desvio-padrão ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	210 ± 53	480 ± 46	< 1 <sup>d</sup>	< 10	< 3	62,0 ± 21,0	440 ± 41	< 10	< 10	13,0 ± 2,9
VPLB <sup>c</sup>	100	–	1	50	20	–	–	25	30	180
Sítio										
1	6060 ± 1450	290 ± 15	< 1	12,0 ± 3,6	11,0 ± 2,0	1840 ± 250	810 ± 18	< 10	< 10	100 ± 3
2	5240 ± 560	1550 ± 190	< 1	44,0 ± 4,2	9,5 ± 0,7	1910 ± 350	1620 ± 130	< 10	< 10	120 ± 6
3	303200 ± 36650	2290 ± 150	< 1	240 ± 23	94,0 ± 5,0	354000 ± 32810	1020 ± 23	106 ± 8	< 10	354730 ± 14650
4	10290 ± 35	1970 ± 230	< 1	48,0 ± 10,0	13,0 ± 2,0	4310 ± 780	1590 ± 110	< 10	< 10	380 ± 75
5	4580 ± 530	2280 ± 600	< 1	12,0 ± 5,7	17,0 ± 3,8	1620 ± 390	2110 ± 390	< 10	< 10	110 ± 30

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>d</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 28 - Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Ubá

	Média ± desvio-padrão ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	210 ± 53	480 ± 46	< 1 <sup>d</sup>	< 10	< 3	62,0 ± 21,0	440 ± 41	< 10	< 10	13,0 ± 2,9
VPLB <sup>c</sup>	100	–	1	50	20	–	–	25	30	180
Sítio										
1	1250 ± 290	2930 ± 170	< 1	40,0 ± 20,0	5,3 ± 0,6	2230 ± 1080	3050 ± 35	27,0 ± 2,0	20,0 ± 0,0	< 8
2	3320 ± 2890	3940 ± 200	< 1	26,0 ± 25,0	11,0 ± 6,7	7680 ± 2720	2860 ± 250	122 ± 103	10,0 ± 0,0	260 ± 180
3	5070 ± 2830	670 ± 6	< 1	11,0 ± 5,7	9,3 ± 2,5	8790 ± 2580	3010 ± 190	45,0 ± 12,0	20,0 ± 0,0	6840 ± 870
4	5090 ± 1670	670 ± 6	< 1	14,0 ± 11,0	60,0 ± 14,0	9560 ± 190	3450 ± 46	60,0 ± 5,5	20,0 ± 0,0	3450 ± 45
5	4220 ± 560	8840 ± 110	< 1	27,0 ± 5,3	14,0 ± 1,5	9700 ± 340	3520 ± 93	42,0 ± 4,6	13,0 ± 5,8	1900 ± 650

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araçuaia (MG). <sup>c</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>d</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 29 - Concentração total de metais em amostras de água coletadas em Vermelho Novo

	Média ± desvio-padrão ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	210 ± 53	480 ± 46	< 1 <sup>d</sup>	< 10	< 3	62,0 ± 21	440 ± 41	< 10	< 10	13,0 ± 2,9
VPLB <sup>c</sup>	100	–	1	50	20	–	–	25	–	180
Sítio										
1	890 ± 120	4010 ± 85,0	4,7 ± 1,2	19,0 ± 7,8	3,7 ± 2,9	1760 ± 290	2970 ± 42	< 10	< 10	36,0 ± 2,2
2	980 ± 170	3590 ± 100	7,3 ± 3,1	20,0 ± 6,1	1,3 ± 0,6	2740 ± 300	2740 ± 29	< 10	< 10	29,0 ± 0,0
3	4760 ± 650	1770 ± 49	14,0 ± 2,6	31,0 ± 9,0	2,0 ± 0,0	7260 ± 230	2700 ± 49	< 10	< 10	1280 ± 67
4	3660 ± 840	1730 ± 56	10,0 ± 2,6	42,0 ± 5,9	3,7 ± 1,2	3690 ± 38	2470 ± 24	< 10	< 10	1700 ± 36
5	220 ± 110	590 ± 6	12,0 ± 1,0	51,0 ± 6,7	2,3 ± 1,5	780 ± 100	2210 ± 40	< 10	< 10	1300 ± 20

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986). <sup>d</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

#### 4.1.13. Dureza

No Quadro 30, são apresentados os valores da dureza das águas coletadas nos sítios selecionados. Em Mar de Espanha, as águas dos sítios 1, 2 e 5 classificam-se como água mole, enquanto a do sítio 3 apresenta-se com moderadamente dura e, a do sítio 4, como água muito dura. A elevada dureza da água neste sítio é devida à influência de pedreira (rochas dolomíticas), localizada nas adjacências deste sítio. No entanto, em Muriaé, Ubá e Vermelho Novo, bem como na fonte do Rochedo, em Araponga (MG), as amostras de águas de todos os sítios apresentam dureza inferior a  $50 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ .

Em todas as localidades estudadas, as águas dos sítios de amostragem apresentam-se dentro dos parâmetros de potabilidade do Ministério da Saúde (BRASIL, 1990), no que se refere à dureza máxima, de água destinada ao consumo humano, isto é,  $500 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  (VON SPERLING, 1996).

#### 4.2. Sedimento

Amostras de sedimentos fluviais constituem componentes relevantes nos estudos dos sistemas aquáticos, tanto por sua participação no equilíbrio dos poluentes, solúveis e insolúveis, como por sua maior permanência no corpo d'água. Em geral, os sedimentos fluviais são integradores de poluentes provindos de diversos tipos de descargas (AGUDO, 1987).

Nos Quadros 31, 32, 33 e 34, são apresentadas as concentrações dos metais avaliados nas amostras de sedimentos das regiões de Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo, respectivamente. A concentração de alumínio foi maior no sítio 3 (próximo à descarga de efluentes das indústrias de beneficiamento de caulim) que nos demais sítios, em todas as localidades examinadas, o que pode ser atribuído às elevadas quantidades deste elemento presentes nos rejeitos industriais. Em relação ao sítio não-contaminado (fonte do Rochedo), todos os outros sítios das regiões industrializadas apresentaram concentrações de alumínio mais elevadas.

Em todos os sítios, as concentrações de crômio encontradas nos sedimentos situam-se abaixo da média mundial ( $90 \text{ mg kg}^{-1}$ ), para sedimentos

fluviais, sendo inferiores à da amostra coletada na fonte do Rochedo (78,2 mg kg<sup>-1</sup>). Altas concentrações deste elemento têm sido encontradas em sedimentos fluviais de Minas Gerais que recebem efluentes de indústrias de curtumes. Assim, por exemplo, em Ubá, o ribeirão Ubá apresenta concentração de crômio tão alta quanto 1.531 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto em Dores do Campo o ribeirão Petusca apresenta o valor de 2.878 mg kg<sup>-1</sup> (JORDÃO et al., 1997). O crômio é utilizado no curtimento do couro, com a finalidade de melhorar as suas propriedades, como a elasticidade e maciez.

No sítio 1 de Muriaé, a concentração de cobre no sedimento foi quase nove vezes superior à média mundial e acima de 11 vezes o valor da fonte do Rochedo. Uma possibilidade de fonte de contaminação deste sítio pode ser atribuída a atividades agrícolas passadas, visto que muitos defensivos agrícolas contêm o elemento cobre em sua formulação.

Em Mar de Espanha, Ubá e Vermelho Novo, os sítios de amostragem não apresentaram concentrações de cobre, nos sedimentos, muito afastadas do valor atribuído à média mundial (33 mg kg<sup>-1</sup>), assim como do valor das amostras do rio Piracicaba, no Vale do Aço mineiro (região industrializada). A concentração deste elemento no sedimento da fonte do Rochedo apresenta-se, conforme esperado, abaixo da média mundial para sedimentos fluviais.

Os sedimentos coletados no sítio 3, em Muriaé e Vermelho Novo, apresentaram concentrações de ferro mais elevadas que o valor referente à média mundial, em 8,4 e 1,3 vezes, respectivamente. Em Ubá, a concentração de ferro no sedimento coletado no sítio 3 apresentou pequeno acréscimo em relação à média mundial para sedimentos fluviais. Altas concentrações de ferro foram encontradas em Muriaé. A observação visual da água onde foi coletado o sedimento no sítio 3, desta região, mostrou que ela apresenta forte coloração. Compostos de ferro II e III, de coloração verde e marrom, foram vistos flutuando na superfície da água neste sítio. Por sua vez, o sedimento coletado no sítio 3 de Vermelho Novo também apresentou coloração marrom, naturalmente devido à presença de compostos de ferro, provenientes das descargas industriais no ribeirão Vermelho.

Quadro 30 - Valores da dureza da água

Localidade	Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>				
	FR <sup>b</sup>				
	3,0 ± 0,06				
	Sítio				
	1	2	3	4	5
Mar de Espanha	30,1 ± 0,2	26,2 ± 0,3	79,7 ± 1,5	380 ± 1	21,0 ± 0,06
Muriaé	4,1 ± 0,02	9,9 ± 0,2	10,5 ± 0,2	11,5 ± 0,3	14,5 ± 0,7
Ubá	19,9 ± 0,2	21,6 ± 0,1	14,1 ± 0,2	15,9 ± 0,05	36,6 ± 0,1
Vermelho Novo	22,2 ± 0,1	20,3 ± 0,1	15,5 ± 0,07	14,5 ± 0,06	10,6 ± 0,04

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG).

Quadro 31 - Concentração de metais em amostras de sedimento coletadas em Mar de Espanha

	Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	40704 ± 792	480 ± 99	< 0,1 <sup>f</sup>	78,2 ± 7,4	26,0 ± 0,3	55155 ± 3438	33,1 ± 6,8	15,6 ± 0,3	< 0,5	84,9 ± 2,0
RES <sup>c</sup>	–	–	0,2	27	10	15718	–	15	8	29
RP <sup>d</sup>	–	–	0,8 <sup>g</sup> - 4,2 <sup>h</sup>	76,4 - 97,4	9,0 - 32,6	1241 - 1428	–	28,7 - 105	19,1 - 105	47,4 - 285
MM <sup>e</sup>	–	–	0,3	90	33	41000	–	52	19	95
Sítio										
1	55064 ± 15146	232 ± 65,8	< 0,1	49,5 ± 1,5	43,3 ± 1,3	19995 ± 1816	229 ± 22	26,2 ± 0,3	< 0,5	54,4 ± 2,5
2	56279 ± 1930	1533 ± 893	< 0,1	32,6 ± 4,1	27,6 ± 1,0	36874 ± 5396	279 ± 55	46,0 ± 1,7	10,5 ± 2,1	53,2 ± 0,1
3	115514 ± 876	1681 ± 893	< 0,1	21,4 ± 0,5	35,8 ± 0,7	15524 ± 1480	281 ± 115	25,1 ± 0,2	49,0 ± 8,5	1352 ± 70
4	91852 ± 437	1040 ± 104	< 0,1	39,1 ± 1,0	30,7 ± 0,4	35434 ± 405	238 ± 31	19,7 ± 0,3	18,7 ± 0,6	1490 ± 172
5	59084 ± 2921	541 ± 175	< 0,1	35,7 ± 2,1	24,4 ± 1,8	29909 ± 2999	199 ± 34	18,6 ± 2,3	5,0 ± 0,0	710 ± 52

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araçuaia (MG). <sup>c</sup>Ribeirão Espírito Santo (Belmiro Braga, MG). <sup>d</sup>Rio Piracicaba, Vale do Aço (MG) (JORDÃO et al., 1996). <sup>e</sup>Média mundial (MALM et al., 1988). <sup>f</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>g</sup>Menor valor. <sup>h</sup>Maior valor.

Quadro 32 - Concentração de metais em amostras de sedimento coletadas em Muriaé

	Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	40704 ± 792	480 ± 99	< 0,1 <sup>f</sup>	78,2 ± 7,4	26,0 ± 0,3	55155 ± 3438	33,1 ± 6,8	15,6 ± 0,3	< 0,5	84,9 ± 2,0
RES <sup>c</sup>	–	–	0,2	27	10	15718	–	15	8	29
RP <sup>d</sup>	–	–	0,8 <sup>g</sup> - 4,2 <sup>h</sup>	76,4 - 97,4	9,0 - 32,6	1241 - 1428	–	28,7 - 105	19,1 - 105	47,4 - 285
MM <sup>e</sup>	–	–	0,3	90	33	41000	–	52	19	95
Sítio										
1	120280 ± 22533	766 ± 110	< 0,1	69,1 ± 1,1	285 ± 7	159113 ± 30868	92,1 ± 38,0	29,4 ± 6,7	11,0 ± 1,4	88,3 ± 3,5
2	71737 ± 2157	942 ± 4	< 0,1	63,5 ± 2,6	26,1 ± 7,0	477560 ± 20843	129 ± 107	20,8 ± 0,4	11,5 ± 7,8	71,7 ± 3,5
3	156560 ± 3154	976 ± 144	< 0,1	48,5 ± 1,4	18,8 ± 4,1	344895 ± 17232	111 ± 45	24,4 ± 5,2	48,5 ± 0,7	769 ± 248
4	65555 ± 16143	302 ± 10	< 0,1	26,2 ± 1,9	23,6 ± 0,8	147663 ± 24341	82,3 ± 49,8	40,7 ± 2,1	47,5 ± 13,4	334 ± 5
5	55535 ± 1973	339 ± 20	< 0,1	55,3 ± 2,6	54,5 ± 2,5	412965 ± 28277	73,5 ± 51,7	18,7 ± 0,7	12,0 ± 0,9	120 ± 5

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araçuaia (MG). <sup>c</sup>Ribeirão Espírito Santo (Belmiro Braga, MG). <sup>d</sup>Rio Piracicaba, Vale do Aço (MG) (JORDÃO et al., 1996). <sup>e</sup>Média mundial (MALM et al., 1988). <sup>f</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>g</sup>Menor valor. <sup>h</sup>Maior valor.

Quadro 33 - Concentração de metais em amostras de sedimento coletadas em Ubá

	Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	40704 ± 792	480 ± 99	< 0,1 <sup>f</sup>	78,2 ± 7,4	26,0 ± 0,3	55155 ± 3438	33,1 ± 6,8	15,6 ± 0,3	<0,5	84,9 ± 2,0
RES <sup>c</sup>	–	–	0,2	27	10	15718	–	15	8	29
RP <sup>d</sup>	–	–	0,8 <sup>g</sup> - 4,2 <sup>h</sup>	76,4 - 97,4	9,0 - 32,6	1241 - 1428	–	28,7 - 105	19,1 - 105	47,4 - 285
MM <sup>e</sup>	–	–	0,3	90	33	41000	–	52	19	95
Sítio										
1	50201 ± 4684	548 ± 134	< 0,1	39,1 ± 0,06	35,0 ± 1,1	57338 ± 1418	207 ± 50	29,3 ± 0,6	18,3 ± 0,6	54,4 ± 2,6
2	45724 ± 3049	389 ± 217	< 0,1	30,4 ± 0,9	29,3 ± 1,7	52123 ± 708	< 0,03	28,3 ± 0,6	40,3 ± 2,1	243 ± 2
3	66923 ± 18447	652 ± 392	< 0,1	27,1 ± 2,6	29,5 ± 1,3	41054 ± 3289	< 0,03	27,5 ± 0,9	48,3 ± 4,7	1331 ± 177
4	62361 ± 3287	2910 ± 411	< 0,1	32,1 ± 0,9	33,4 ± 4,8	46062 ± 1103	263 ± 84	23,6 ± 10,4	32,0 ± 1,0	273 ± 18
5	57705 ± 2929	2349 ± 488	< 0,1	46,3 ± 2,1	35,1 ± 2,6	55828 ± 763	452 ± 195	29,4 ± 1,0	24,7 ± 2,1	346 ± 9

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c</sup>Ribeirão Espírito Santo (Belmiro Braga, MG). <sup>d</sup>Rio Piracicaba, Vale do Aço (MG) (JORDÃO et al., 1996). <sup>e</sup>Média mundial (MALM et al., 1988). <sup>f</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>g</sup>Menor valor. <sup>h</sup>Maior valor.

Quadro 34 - Concentração de metais em amostras de sedimento coletadas em Vermelho Novo

	Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	40704 ± 792	480 ± 99	< 0,1 <sup>f</sup>	78,2 ± 7,4	26,0 ± 0,3	55155 ± 3438	33,1 ± 6,8	15,6 ± 0,3	< 0.5	84,9 ± 2,0
RES <sup>c</sup>	–	–	0,2	27	10	15718	–	15	8	29
RP <sup>d</sup>	–	–	0,8 <sup>g</sup> - 4,2 <sup>h</sup>	76,4 - 97,4	9,0 - 32,6	1241 - 1428	–	28,7 - 105	19,1 - 105	47,4 - 285
MM <sup>e</sup>	–	–	0,3	90	33	41000	–	52	19	95
Sítio										
1	55843 ± 13851	1004 ± 407	< 0,1	62,0 ± 5,1	30,3 ± 3,0	45439 ± 3120	292 ± 39	26,7 ± 3,0	16,3 ± 3,1	73,2 ± 7,2
2	68140 ± 1897	1058 ± 112	< 0,1	61,2 ± 2,8	27,0 ± 1,9	451934 ± 1424	228 ± 4	21,3 ± 1,3	15,0 ± 1,0	60,6 ± 5,0
3	112267 ± 10872	556 ± 4	< 0,1	59,4 ± 3,7	22,8 ± 1,3	52688 ± 5239	348 ± 44	20,2 ± 1,8	26,0 ± 2,7	2774 ± 276
4	67997 ± 5375	763 ± 66	< 0,1	53,1 ± 2,2	21,4 ± 1,1	46624 ± 1671	798 ± 48	18,9 ± 1,4	14,0 ± 1,0	600 ± 18
5	62680 ± 9207	777 ± 336	< 0,1	74,7 ± 3,2	25,0 ± 1,6	413234 ± 3906	396 ± 39	19,4 ± 1,1	11,3 ± 0,6	268 ± 5

<sup>a</sup>Média de três subamostras ± desvio-padrão. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araçuaia (MG). <sup>c</sup>Ribeirão Espírito Santo (Belmiro Braga, MG). <sup>d</sup>Rio Piracicaba, Vale do Aço (MG) (JORDÃO et al., 1996). <sup>e</sup>Média mundial (MALM et al., 1988). <sup>f</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>g</sup>Menor valor. <sup>h</sup>Maior valor.

Em Mar de Espanha, a concentração de chumbo no sedimento foi, no sítio 3, cerca de três vezes acima do valor da média mundial, enquanto em Muriaé os sítios 3 e 4 apresentaram concentrações de chumbo 2,5 vezes mais elevadas que a média mundial ( $19 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Em Ubá, os sítios 2 e 3 apresentaram o dobro da concentração de chumbo, em relação à média mundial. Os valores observados das concentrações de chumbo nos sítios avaliados são semelhantes àqueles descritos para a área industrializada do Vale do Aço mineiro (JORDÃO et al., 1996). A amostra coletada na fonte do Rochedo apresentou concentração de chumbo abaixo do limite de detecção,  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , da técnica analítica empregada.

Em todas as localidades estudadas, o sítio de amostragem 3 (próximo às descargas de efluentes das beneficiadoras de caulim), como também o 4 e 5 (após os pontos de descarga), apresentou concentração de zinco superior à média mundial para sedimentos fluviais ( $95 \text{ mg kg}^{-1}$ ). A concentração de zinco nos sedimentos dos referidos sítios foi mais elevada, como esperado, que a da amostra da fonte do Espírito Santo, em Belmiro Braga (região não-contaminada). Assim, por exemplo, em Muriaé, a concentração deste elemento no sedimento do sítio 3 foi oito vezes superior à média mundial; em Mar de Espanha e Ubá, 14 vezes; e em Vermelho Novo, 29 vezes. Estes resultados indicam o estado deplorável de contaminação destas regiões. Nota-se que a produção mensal, em números aproximados, da fábrica de beneficiamento de caulim, de Muriaé, é de 350 toneladas, e de Mar de Espanha e Vermelho Novo, de uma e quatro toneladas ao dia, respectivamente. No entanto, a produção em Muriaé parece ser menos mecanizada que a dos outros locais estudados neste trabalho.

#### **4.2.1. Fator de enriquecimento de sedimento (FES) para metais**

O FES foi determinado para os elementos-traço crômio, cobre, níquel, chumbo e zinco, já que as concentrações de cádmio encontram-se abaixo do limite de detecção da técnica analítica empregada, isto é,  $<0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figuras 5 a 8). No entanto, outras áreas de Minas Gerais apresentaram contaminação dos sedimentos com cádmio, conforme descrito por JORDÃO et al. (1999b), na qual o valor observado de FES atingiu quase 21. Para o crômio, não houve

enriquecimento nos sedimentos de Mar de Espanha e Ubá.

Os sedimentos de Mar de Espanha foram enriquecidos com o cobre, e o sítio 1 apresentou maior fator de enriquecimento (1,4). Na mesma região, o níquel apresentou-se enriquecido somente no sítio 2, enquanto o chumbo enriqueceu-se somente no sítio 3 (FES = 1,5). Os sedimentos dos sítios 3, 4 e 5 apresentaram-se muito enriquecidos com zinco (FES = 8,4, 9,4 e 3,9, respectivamente), conforme pode ser observado na Figura 5. Os elevados valores para o zinco refletem a contaminação causada pelas atividades de beneficiamento de caulim.

O sítio 1 de Muriaé foi aquele em que ocorreu o maior enriquecimento de cobre, isto é, FES igual a 14,5 (Figura 6). Como já citado anteriormente, este sítio parece sofrer contaminação metálica provinda de atividades agrícolas. Quanto ao cromo, também somente o sítio 1 de Muriaé foi relevante em relação ao valor de FES (0,2). No entanto, sedimentos contaminados com este elemento, coletados em áreas industrializadas de curtimento de couro, em Minas Gerais, que o utilizam em substanciais quantidades, têm apresentado valores de FES tão altos como 42 (JORDÃO et al., 1997). Valores de FES determinados para cromo em sedimentos dragados do rio Paraibuna, que corre através de área industrializada (Juiz de Fora, MG), variaram entre 2,2 e 7,2 (TORRES, 1992).

Em Muriaé, enquanto para o níquel o maior valor do fator de enriquecimento (0,6) foi encontrado no sítio 4, o zinco teve o maior valor (4,3) no sítio 3, conforme esperado.

Em Ubá, quanto ao elemento cobre, a distribuição dos valores de enriquecimento apresentou-se de forma mais ou menos homogênea ao longo dos sítios amostrados (Figura 7), variando de 0,6 a 0,9. Para o níquel, os valores de FES variaram entre 0,04 e 0,1; para o chumbo entre 0 e 1,5; e para o zinco, entre 0 e 8,2.

Em Vermelho Novo, ocorreu o maior enriquecimento de cromo de todas as regiões estudadas. Assim, o sítio 5 apresentou valor de FES igual a 0,3. Em relação aos demais elementos, os sítios de Vermelho Novo e Ubá apresentaram os menores valores de FES. Quanto ao níquel, praticamente

não ocorreu enriquecimento em Vermelho Novo, enquanto o chumbo enriqueceu-se somente no sítio 3 (FES = 0,3).

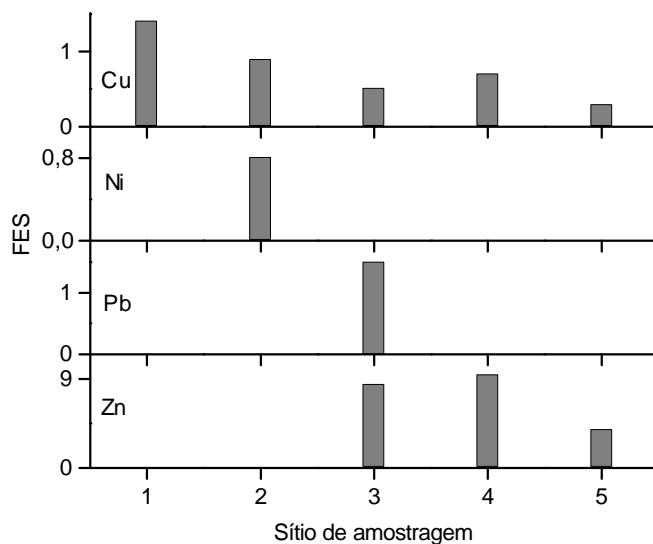


Figura 5 - Fator de enriquecimento de metais em sedimentos da localidade de Mar de Espanha.

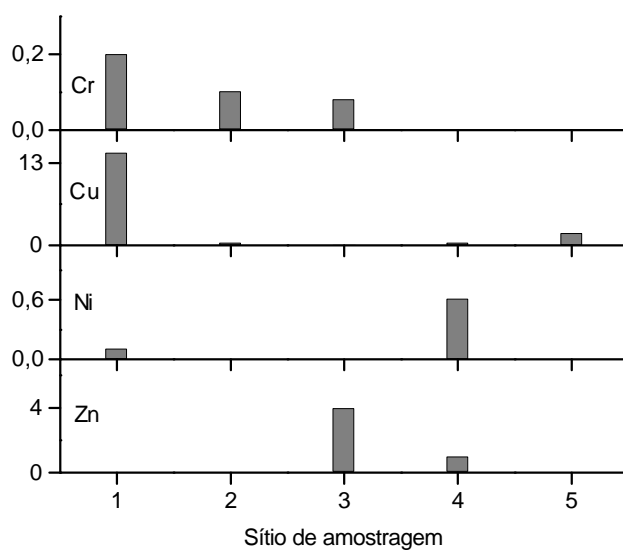


Figura 6 - Fator de enriquecimento de metais em sedimentos da localidade de Muriaé.

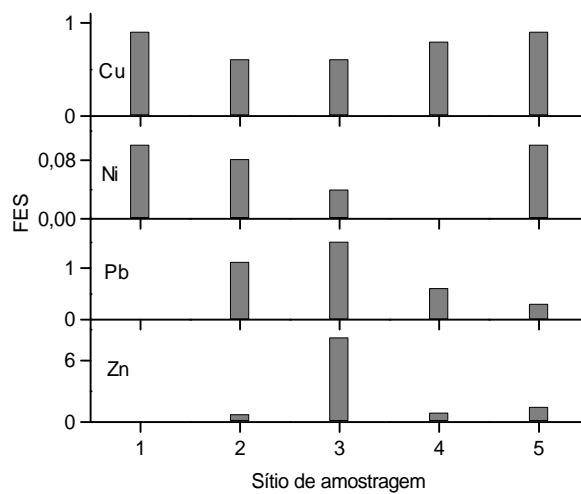


Figura 7 - Fator de enriquecimento de metais em sedimentos da localidade de Ubá.

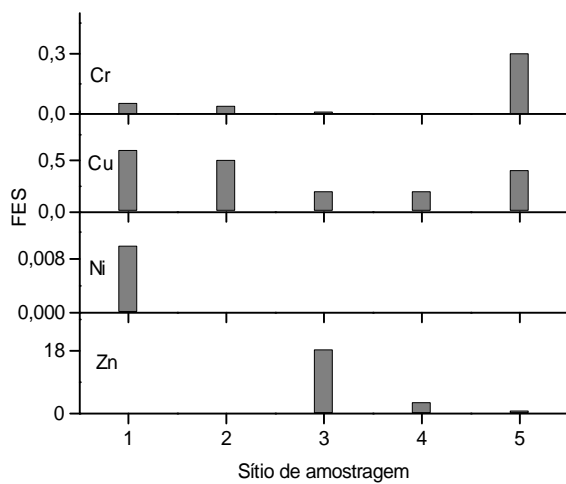


Figura 8 - Fator de enriquecimento de metais em sedimentos da localidade de Vermelho Novo.

#### 4.2.2. Índice de geoacumulação (Igeo) para metais em sedimentos

Os graus de geoacumulação variam de 0 a 6 e representam incrementos sucessivos em relação a uma situação considerada natural. Assim, um índice 6 representará um incremento 100 vezes superior ao nível de base utilizado. Dessa forma, tem-se:

Igeo - 0 = não-poluído;

Igeo - 1 = não-poluído a moderadamente poluído;

Igeo - 2 = moderadamente poluído;

Igeo - 3 = moderadamente a fortemente poluído;

Igeo - 4 = fortemente poluído;

Igeo - 5 = fortemente a exageradamente poluído; e

Igeo - 6 = exageradamente poluído.

As concentrações de cádmio, nos sedimentos de todos os sítios amostrados, estão abaixo do limite de detecção ( $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) da técnica analítica empregada; portanto, não foram incluídas nos cálculos de Igeo. Por outro lado, a concentração de chumbo, na amostra de sedimento coletada na fonte do Rochedo, ficou também abaixo do limite de detecção ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) da técnica analítica empregada, não permitindo, portanto, o cálculo do índice de geoacumulação para este elemento.

Os valores de Igeo, determinados para os metais níquel, zinco e cobre, nas localidades de Mar de Espanha e Muriaé, encontram-se na Figura 9, e para níquel e zinco, nas localidades de Ubá e Vermelho Novo, na Figura 10. De acordo com o grau de geoacumulação, os sedimentos coletados em todas as localidades examinadas classificam-se como não-poluídos em relação ao cromo. O mesmo pode-se afirmar para o cobre em Mar de Espanha, Ubá e Vermelho Novo. O índice de geoacumulação do níquel, para o sedimento coletado no sítio 2 de Mar de Espanha, atingiu o valor máximo de 1 (não-poluído a moderadamente poluído), enquanto os demais sítios podem ser classificados como não-poluídos. Conforme já esperado, para o zinco, os sítios 1 e 2 de Ubá e de Mar de Espanha não estão poluídos. O índice mais alto (valor 6) não foi observado para nenhum metal, mas o zinco aparece como pertencente ao grau 4 (fortemente poluído), tanto em Mar de Espanha (sítio 4)

como em Vermelho Novo (sítio 3), certamente devido à maior proximidade destes sítios em relação aos pontos de descargas de efluentes das indústrias de beneficiamento de caulim.

Resultados similares aos valores de Igeo encontrados neste trabalho foram reportados para cromo e chumbo (valor 0) no rio Paraibuna, em Minas Gerais (TORRES, 1992); para cobre (valor 1), no rio Reno; e para zinco (valor 4), no rio Elbe, na Alemanha (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984).

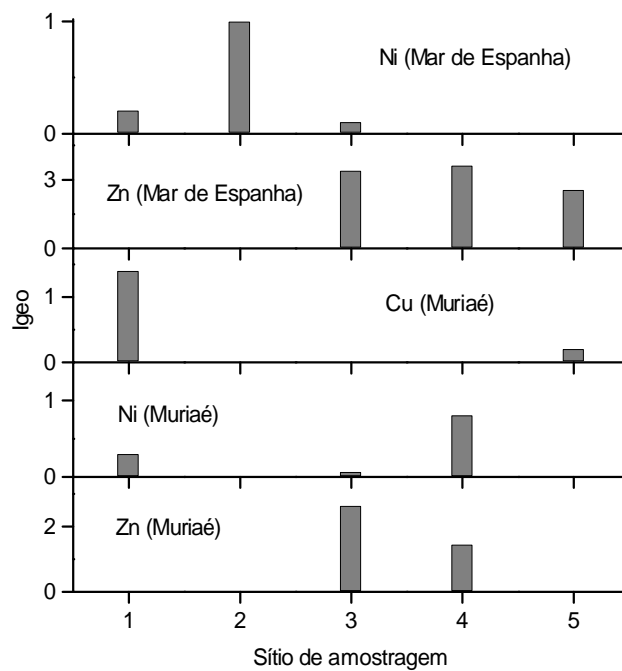


Figura 9 - Índice de geoacumulação de metais em sedimentos das localidades de Mar de Espanha e Muriaé.

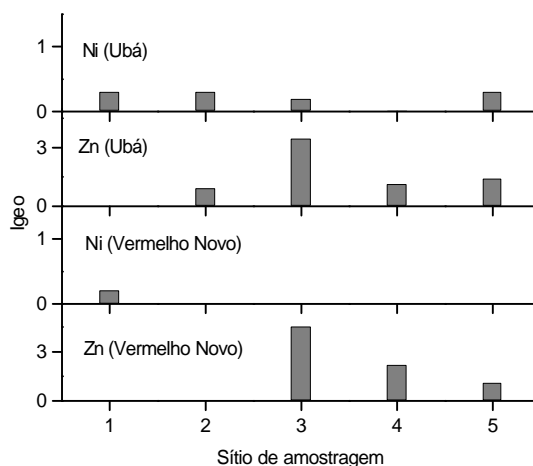


Figura 10 - Índice de geoacumulação de metais em sedimentos das localidades de Ubá e Vermelho Novo.

### 4.3. Vegetação

As concentrações de metais determinadas nas amostras de vegetação, coletadas em Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 35, 36, 37 e 38. A vegetação é responsável por grande parte dos metais retidos nos meios aquático e terrestre. A presença de metais em plantas pode indicar a possível transferência de elementos metálicos, do meio considerado, aos animais e ao homem.

Muitas espécies metálicas, quando adsorvidas pelas plantas (raiz ou folhas), são transportadas pelo xilema, com possibilidade de mobilização por toda a planta (ALLOWAY, 1993). A concentração de diversos metais em tecidos vegetais é geralmente baixa, devendo ser mantida dentro de uma faixa estreita, de modo que estes não se tornem prejudiciais ao desenvolvimento biológico da planta (ALLAWAY, 1968). Vinte por cento das amostras de vegetação coletadas em Ubá apresentaram-se com concentração de alumínio superior à da fonte do Rochedo.

Em Mar de Espanha, a porcentagem foi maior (60%), e, em Vermelho Novo, atingiu 100%. Naturalmente, as elevadas concentrações de alumínio podem ter, como origem, a inundação dos vegetais pelas águas dos rios, que recebem efluentes industriais de beneficiadoras de caulim.

O cádmio foi detectado somente nas amostras de vegetação provenientes de Ubá e Vermelho Novo e, em geral, em concentrações dentro dos limites da faixa de concentração comumente encontrada em plantas. Por outro lado, a concentração deste elemento em todos os sítios examinados ficou abaixo daquela relatada para amostras coletadas próximo ao rio Piracicaba, que corre através de região industrializada em Minas Gerais. A amostra de vegetação proveniente da fonte do Rochedo, em Araponga (MG), mostrou concentração de cádmio abaixo do limite de detecção ( $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ ) da técnica analítica empregada.

Altas concentrações de crômio foram encontradas, quando comparadas com aquelas tipicamente encontradas em plantas, embora os valores mais altos não possam ser atribuídos às descargas de efluentes industriais do beneficiamento de caulim. No geral, nos sítios, as concentrações deste elemento foram superiores à da amostra, não-contaminada, da fonte do Rochedo. Em geral, os valores das concentrações de crômio, obtidas nas regiões de estudo, aproximam-se daqueles relatados para vegetação coletada nas redondezas do rio Piracicaba, na região industrializada do Vale do Aço mineiro.

O sítio 3 de Mar de Espanha foi o único que apresentou concentração de cobre, em *Brachiaria arrecta*, acima da faixa típica relatada para vegetação (ALLAWAY, 1968). Entretanto, quando comparadas com a concentração de cobre da amostra de vegetação da fonte do Rochedo ( $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), observa-se que 100% dos sítios amostrados, em Mar de Espanha e Ubá, encontram-se com concentrações de cobre acima do valor encontrado para amostra da fonte do Rochedo.

Em Mar de Espanha e Ubá, todos os sítios de coleta mostraram altas concentrações de ferro, atingindo  $7.681 \text{ mg kg}^{-1}$  no sítio 2 desta primeira localidade. A concentração deste elemento, em área não-poluída (fonte do Rochedo), foi de  $619 \text{ mg kg}^{-1}$ . Por outro lado, a concentração de ferro em *Panicum rivulare*, coletada no sítio 5 de Muriaé, foi muito elevada

(6.803 mg kg<sup>-1</sup>), mostrando que, devido ao transporte deste elemento através dos rios, pode ocorrer a contaminação da flora em locais distantes da fonte de emissão do poluente.

A concentração de níquel variou entre 0,5 e 14 mg kg<sup>-1</sup> em *Brachiaria arrecta* e *Panicum rivulare*. A toxicidade em plantas devido a este elemento ocorre somente acima de 10 mg kg<sup>-1</sup>, sendo a concentração típica de 1 mg kg<sup>-1</sup> (ALLOWAY, 1993).

A amostra de vegetação da fonte do Rochedo apresentou concentração de chumbo abaixo do limite de detecção (0,03 mg kg<sup>-1</sup>) da técnica analítica empregada. Com exceção do sítio 3 de Mar de Espanha, que apresentou elevada concentração de chumbo (74,7 mg kg<sup>-1</sup>), os outros sítios examinados mostraram valores para este elemento em acordo com resultados da literatura (JORDÃO et al., 1999a). O sítio 3 de Mar de Espanha foi o único que apresentou concentração de chumbo acima do maior valor encontrado para os sítios localizados à margem do rio Piracicaba.

Os resultados das concentrações de zinco, em vegetação, mostram que os despejos de efluentes das indústrias de beneficiamento de caulim estão contribuindo para a introdução deste elemento nos ecossistemas examinados. Como pode ser observado nos Quadros 35 a 38, os vegetais provindos dos sítios a montante das indústrias apresentaram normalmente concentrações de zinco menos elevadas que aquelas a jusante, o que demonstra a introdução deste elemento nos ecossistemas através de seus efluentes. O zinco é um elemento essencial às plantas, e a sua concentração normal em plantas não-contaminadas é de até 100 mg kg<sup>-1</sup>. As concentrações críticas de zinco em plantas, isto é, os níveis acima dos quais este elemento pode causar efeitos tóxicos, são capazes de provocar queda de 10% na produção e variam entre 100 e 900 mg kg<sup>-1</sup> (ALLOWAY, 1993). Como pode se observar no Quadro 38, altas concentrações de zinco foram encontradas a jusante da descarga de efluentes industriais em Vermelho Novo, atingindo 1.563 mg kg<sup>-1</sup> no sítio 3.

Quadro 35 - Concentração de metais em amostras de vegetação ribeirinha coletadas em Mar de Espanha

		Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>							
	Gênero	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	<i>Eragrostis plana</i>	1179 ± 55	< 0,01 <sup>e</sup>	5,4 ± 1,1	2,8 ± 0,8	619 ± 63	2,9 ± 0,7	< 0,03	2,5 ± 0,5
RP <sup>c</sup>	<i>Paspalum</i>	–	2,3 <sup>f</sup> -12,7 <sup>g</sup>	3,1- 17,1	3,4 - 38,7	–	1,1 - 6,4	5,0 - 31,3	12,7 - 82,9
CTMP <sup>d</sup>	–	–	0,2-0,8	0,2-1	4-15	–	1	0,1-10	8-100
Sítio									
1	<i>Brachiaria arrecta</i>	635 ± 7	< 0,01	3,1 ± 0,08	4,8 ± 0,02	716 ± 2	1,3 ± 0,04	< 0,03	26,1 ± 0,7
2	<i>Brachiaria arrecta</i>	1010 ± 49	< 0,01	8,7 ± 0,4	4,6 ± 0,2	7681 ± 374	3,9 ± 0,2	0,4 ± 0,1	224 ± 52
3	<i>Brachiaria arrecta</i>	2490 ± 136	< 0,01	9,5 ± 0,07	47,3 ± 0,06	4104 ± 21	5,1 ± 0,03	74,7 ± 0,4	217 ± 11
4	<i>Brachiaria arrecta</i>	1343 ± 123	< 0,01	6,1 ± 1,4	7,2 ± 0,7	2597 ± 231	3,7 ± 0,4	1,6 ± 0,07	4887 ± 36
5	<i>Brachiaria arrecta</i>	2060 ± 36	< 0,01	7,7 ± 0,2	3,6 ± 0,3	1817 ± 304	3,4 ± 0,06	1,9 ± 1,4	1643 ± 41

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c</sup>Rio Piracicaba, Vale do Aço mineiro (JORDÃO et al., 1996). <sup>d</sup>Concentração típica de metais em plantas (ALLAWAY, 1968). <sup>e</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>f</sup>Menor valor. <sup>g</sup>Maior valor.

Quadro 36 - Concentração de metais em amostras de vegetação ribeirinha coletadas em Muriaé

		Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>							
	Gênero	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	<i>Eragrostis plana</i>	1179 ± 55	< 0,01 <sup>e</sup>	5,4 ± 1,1	2,8 ± 0,8	619 ± 63	2,9 ± 0,7	< 0,03	2,5 ± 0,5
RP <sup>c</sup>	<i>Paspalum</i>	–	2,3 <sup>f</sup> -12,7 <sup>g</sup>	3,1- 17,1	3,4 - 38,7	–	1,1 - 6,4	5,0 - 31,3	12,7 - 82,9
CTMP <sup>d</sup>	–	–	0,2-0,8	0,2-1	4-15	–	1	0,1-10	8-100
Sitio									
1	<i>Brachiaria arrecta</i>	2131 ± 431	< 0,01	101 ± 11	2,7 ± 0,1	4028 ± 766	4,8 ± 0,2	< 0,03	67,8 ± 2,9
2	<i>Brachiaria arrecta</i>	18760 ± 2970	< 0,01	66,2 ± 3,9	3,6 ± 0,1	3642 ± 5	2,4 ± 0,3	0,3 ± 0,07	33,4 ± 0,009
3	<i>Brachiaria arrecta</i>	17147 ± 2009	< 0,01	76,9 ± 1,6	9,2 ± 2,4	2181 ± 273	2,1 ± 0,08	9,6 ± 0,0	903 ± 109
4	<i>Brachiaria arrecta</i>	19035 ± 389	< 0,01	12,7 ± 3,0	2,3 ± 0,04	10,3 ± 4,4	0,5 ± 0,3	< 0,03	3,6 ± 0,03
5	<i>Panicum rivulare</i>	636 ± 155	< 0,01	9,4 ± 0,9	2,7 ± 2,2	6803 ± 710	1,4 ± 0,3	< 0,03	3,9 ± 2,1

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c</sup>Rio Piracicaba, Vale do Aço mineiro (JORDÃO et al., 1996). <sup>d</sup>Concentração típica de metais em plantas (ALLAWAY, 1968). <sup>e</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>f</sup>Menor valor. <sup>g</sup>Maior valor.

Quadro 37 - Concentração de metais em amostras de vegetação ribeirinha coletadas em Ubá

		Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>							
	Gênero	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	<i>Eragrostis plana</i>	1179 ± 55	< 0,01 <sup>e</sup>	5,4 ± 1,1	2,8 ± 0,8	619 ± 63	2,9 ± 0,7	< 0,03	2,5 ± 0,5
RP <sup>c</sup>	<i>Paspalum</i>	–	2,3 <sup>f</sup> -12,7 <sup>g</sup>	3,1- 17,1	3,4 – 38,7	–	1,1 – 6,4	5,0 – 31,3	12,7 – 82,9
CTMP <sup>d</sup>	–	–	0,2-0,8	0,2-1	4-15	–	1	0,1-10	8-100
Sítio									
1	<i>Brachiaria arrecta</i>	593 ± 71	0,03 ± 0,01	8,1 ± 1,7	9,4 ± 0,1	997 ± 98	3,7 ± 0,2	0,2 ± 0,0	1,9 ± 0,1
2	<i>Brachiaria arrecta</i>	1046 ± 22	0,3 ± 0,01	6,5 ± 0,4	4,9 ± 0,3	2035 ± 113	3,7 ± 0,2	1,4 ± 0,1	14,6 ± 0,7
3	<i>Brachiaria arrecta</i>	925 ± 2	0,04 ± 0,02	6,3 ± 2,4	7,5 ± 0,4	1329 ± 186	3,3 ± 1,2	1,5 ± 0,1	233 ± 23
4	<i>Brachiaria arrecta</i>	2996 ± 45	0,3 ± 0,01	4,0 ± 0,04	10,4 ± 0,08	7361 ± 5	2,4 ± 0,05	3,6 ± 0,07	609 ± 4
5	<i>Brachiaria arrecta</i>	944 ± 59	0,07 ± 0,02	4,3 ± 1,1	10,4 ± 1,0	1198 ± 4	3,1 ± 0,4	0,6 ± 0,1	333 ± 1

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c</sup>Rio Piracicaba, Vale do Aço mineiro (JORDÃO et al., 1996). <sup>d</sup>Concentração típica de metais em plantas (ALLAWAY, 1968). <sup>e</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>f</sup>Menor valor. <sup>g</sup>Maior valor.

Quadro 38 - Concentração de metais em amostras de vegetação ribeirinha coletadas em Vermelho Novo

		Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>							
	Gênero	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
FR <sup>b</sup>	<i>Eragrostis plana</i>	1179 ± 55	< 0,01 <sup>e</sup>	5,4 ± 1,1	2,8 ± 0,8	619 ± 63	2,9 ± 0,7	< 0,03	2,5 ± 0,5
RP <sup>c</sup>	<i>Paspalum</i>	–	2,3 <sup>f</sup> -12,7 <sup>g</sup>	3,1- 17,1	3,4 - 38,7	–	1,1 - 6,4	5,0 - 31,3	12,7 - 82,9
CTMP <sup>d</sup>	–	–	0,2-0,8	0,2-1	4-15	–	1	0,1-10	8-100
Sitio									
1	<i>Brachiaria arrecta</i>	1226 ± 355	0,3 ± 0,1	5,9 ± 0,5	5,8 ± 2,2	150 ± 9	2,6 ± 0,2	< 0,03	2,1 ± 0,01
2	<i>Brachiaria arrecta</i>	1440 ± 102	0,2 ± 0,01	8,5 ± 0,9	3,9 ± 0,3	6841 ± 999	3,5 ± 0,5	< 0,03	2,1 ± 0,3
3	<i>Brachiaria arrecta</i>	3038 ± 844	0,3 ± 0,02	11,3 ± 1,8	2,8 ± 0,3	4355 ± 775	5,1 ± 1,4	< 0,03	1563 ± 85
4	<i>Brachiaria arrecta</i>	7122 ± 16	0,3 ± 0,01	18,7 ± 4,2	6,9 ± 0,8	11189 ± 111	7,1 ± 2,9	< 0,03	914 ± 63
5	<i>Brachiaria arrecta</i>	4405 ± 834	0,2 ± 0,03	20,8 ± 8,7	5,8 ± 1,1	6032 ± 37	14,0 ± 5,4	< 0,03	371 ± 75

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Fonte do Rochedo, Araponga (MG). <sup>c</sup>Rio Piracicaba, Vale do Aço mineiro (JORDÃO et al., 1996). <sup>d</sup>Concentração típica de metais em plantas (ALLAWAY, 1968). <sup>e</sup>Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>f</sup>Menor valor. <sup>g</sup>Maior valor.

#### 4.4. Peixe

Os organismos aquáticos são capazes de concentrar metais pesados em quantidades superiores às aquelas encontradas na água, sendo responsáveis por grande parte da dinâmica desses poluentes em ecossistemas. Entretanto, eles também participam na reciclagem de metais retidos nos compartimentos físicos, constituindo-se na principal via de exportação, do ambiente aquático para o terrestre, via cadeia alimentar, podendo chegar até ao homem (PFEIFFER et al., 1985)

As amostras de peixes *Geophagus brasiliensis* (Acará) e *Astyanax scrabipinnis* (Lambari) foram coletadas somente nos sítios 3 e 4 de Muriaé, sendo as concentrações metálicas obtidas mostradas no Quadro 39. Os tecidos musculares de peixes (consumidos na dieta humana) têm sido mais utilizados do que outros órgãos (fígado, rins e guelras), para a avaliação das concentrações de metais tóxicos. As concentrações máximas permitidas pela legislação brasileira (PFEIFFER et al., 1985) referem-se à massa úmida de tecidos musculares de peixes (Quadro 39), sendo normalmente mais baixas do que no aparelho digestivo (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

As concentrações de cádmio, cobre, chumbo e zinco nos tecidos de peixes estão abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação brasileira; porém, as concentrações de crômio em ambos os sítios examinados foram superiores (11 e 15 vezes, respectivamente) ao limite máximo estabelecido para este elemento ( $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

As concentrações de crômio nos tecidos musculares de *Geophagus brasiliensis* e *Astyanax scrabipinnis* são similares às de outras espécies, como *Mugil* sp., *Cynoscium* sp., *Micripogonias* sp. e *Haemulon* sp., coletadas em áreas contaminadas com metais pesados, na Baía de Sepetiba, no Rio de Janeiro (PFEIFFER et al., 1985).

As concentrações de cádmio, cobre, níquel e zinco nas amostras de peixes de Muriaé foram comparadas com as da represa do lago Bulaton, Hungria (BALOGH et al., 1989), podendo-se concluir que estas foram superiores às da cidade brasileira.

Quadro 39 - Concentração de metais em peixes coletados em Muriaé

		Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa úmida) <sup>a</sup>							
	Gênero	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
BS <sup>b</sup>	<i>Haemulon sp.</i>	–	0,02 <sup>d</sup> - 0,1 <sup>e</sup>	0,3 - 1,2	0,3 - 1,2	–	–	0,5 - 5,9	5,9 - 20,0
VPLB <sup>c</sup>	–	–	1	0,1	30	–	–	8	100
Sítio									
3	<i>Geophagus brasiliensis</i>	235 ± 41	0,04 ± 0,01	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,1	9,9 ± 4,3	0,5 ± 0,02	0,08 ± 0,04	8,3 ± 1,1
4	<i>Astyanax scabripinnis</i>	38,5 ± 4,3	0,08 ± 0,02	1,5 ± 1,0	1,6 ± 0,1	11,9 ± 8,7	0,6 ± 0,03	0,08 ± 0,04	5,1 ± 0,7

<sup>a</sup>Média de três subamostras. <sup>b</sup>Baía de Sepetiba (RJ), região industrializada (PFEIFFER et al., 1985). <sup>c</sup>Valor permitido pela legislação brasileira (PFEIFFER et al., 1985). <sup>d</sup>Menor valor.

<sup>e</sup>Maior valor.

Felizmente, as concentrações de zinco, nos peixes analisados, são mais baixas que as do valor máximo estabelecido pela legislação brasileira, o que significa que a população ribeirinha próxima aos sítios de coleta de Muriaé não estão ingerindo pescado contaminado com resíduos deste metal, provindos do despejo de efluentes de indústrias de beneficiamento de caulim. Em outras áreas industrializadas de Minas Gerais, também não tem sido observada a contaminação com zinco de peixes coletados no rio Piracicaba, que corre através do Vale do Aço mineiro (JORDÃO et al., 1999a).

## 5. RESUMO E CONCLUSÕES

De modo geral, amostras de água, material particulado em suspensão, sedimento fluvial e vegetação ribeirinha apresentaram elevadas concentrações de ferro e zinco, o que indica a contaminação provocada por efluentes industriais não tratados adequadamente. Os peixes mostraram relativamente elevadas concentrações de cromo.

Em sítios localizados próximos às descargas de efluentes industriais, foram observados altos valores de condutividade elétrica e DQO nas águas coletadas. Ao mesmo tempo, o sítio em Muriaé que apresentou os mais baixos valores de pH (2,5) e oxigênio dissolvido ( $0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e a mais alta concentração de nitrato ( $66.580 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi também aquele nas redondezas do local de despejo industrial. No entanto, as temperaturas das águas de todos os sítios amostrados parecem não sofrer influência de efluentes.

As concentrações de cloreto em águas apresentaram-se abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira, enquanto as de fosfato, em geral, foram superiores ao estabelecido legalmente.

Nas localidades de Muriaé e Ubá, onde há maior concentração populacional, foram observados os valores mais elevados de DBO, indicando a influência dos despejos biodegradáveis de esgotos domésticos nos ecossistemas avaliados.

## **CAPÍTULO 2**

### **UTILIZAÇÃO DE VERMICOMPOSTO DE ESTERCO BOVINO NA RETENÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA**

#### **1. INTRODUÇÃO**

Uma alternativa para a retenção de metais pesados contidos em efluentes industriais consiste na utilização de um sistema em coluna, preenchido com matéria orgânica (vermicomposto de esterco bovino). A montagem de um sistema dessa natureza permite avaliar a quantidade de metais retida em uma massa conhecida do substrato. Os dados obtidos podem ser expressos em mg de metal retido por kg de vermicomposto. Devido à maior ou menor capacidade de os sítios de adsorção do vermicomposto ligarem-se aos íons metálicos, quantidades diferentes destes serão medidas nos eluatos, permitindo avaliar se as soluções contaminadas com metais foram purificadas, atendendo aos dispositivos legais de emissão de efluentes no meio ambiente (BRASIL, 1986).

O estabelecimento da quantidade dos metais que uma massa conhecida de vermicomposto é capaz de reter é importante do ponto de vista industrial, já que a partir desse valor será avaliada a necessidade ou não de ser novamente o sistema em coluna preenchido com nova carga de vermicomposto.

A construção de um sistema em coluna como este apresenta duas vantagens: facilidade de montagem e baixo custo. A tonelada de vermicomposto de esterco bovino pode ser obtida, nesta data, em média, a R\$ 200,00, em todo o País (<http://www.artnet.com.br/~humus/>, 1999).

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. A compostagem e a adsorção de metais pesados

A compostagem é definida como um processo no qual resíduos orgânicos atingem um estado de resistência à ação de espécies microbiológicas consumidoras. Pela compostagem, a matéria orgânica atinge dois estágios: a digestão, que corresponde à fase de bioestabilização, e a maturação, em que ocorre o processo de humificação. A compostagem é usada desde a Antigüidade, sobretudo pelos orientais, que faziam uso intensivo de compostos orgânicos na produção de cereais. As técnicas empregadas eram artesanais e fundamentavam-se na formação de leiras ou montes de resíduos, que ocasionalmente eram revolvidos. Após cessar o processo de fermentação, o composto resultante era incorporado ao solo, o que favorecia o crescimento dos vegetais (LIMA, 1995).

Os microrganismos bactérias, fungos e actinomicetos são os principais responsáveis pela transformação de parte da matéria orgânica crua em húmus. Participam também da degradação da matéria orgânica outros organismos, como algas, protozoários, nematóides, insetos e suas larvas, além de agentes bioquímicos, como hormônios e enzimas (KIEHL, 1999).

Muitos resíduos orgânicos sólidos trazem consigo microrganismos em quantidade e qualidade suficientes para iniciar o processo de compostagem. Havendo condições físicas e químicas favoráveis, estes microrganismos irão se multiplicar e se espalharão por todo o material a ser compostado através de operações periódicas de revolvimento (KIEHL, 1999).

Quando a conversão dos resíduos orgânicos sólidos é realizada por minhocas, o processo é denominado vermicompostagem. Analogamente à compostagem convencional, na vermicompostagem, a matéria-prima orgânica pode ser diversa (LIMA, 1995).

O vermicomposto de esterco bovino pode ser obtido quando o esterco bovino, juntamente com solo, areia e silte, é colocado na dieta de certas espécies de minhocas. As espécies de minhocas mais utilizadas na

vermicompostagem são: *Eisenia Foetida* (Vermelha da Califórnia), *Lumbricus terrestris* e *Lumbricus rubellus* (LAMIM et al., 1998).

A taxa de assimilação de matéria orgânica pelas minhocas é uma função da umidade e da temperatura. Para as espécies *Lumbricus terrestris* e *Eisenia foetida*, a taxa é máxima em 15 °C e 20 °C, respectivamente. Entretanto, a umidade, para todos os casos, é considerada ótima quando está próxima de 85% (LIMA, 1995).

O processo de vermicompostagem ocorre devido a uma associação entre as minhocas e os microrganismos aeróbicos presentes no seu trato digestivo. Estudos demonstraram que a decomposição de um resíduo orgânico é aumentada em até cinco vezes quando são utilizadas minhocas da espécie *Eisenia foetida*. Quando o esterco bovino passa pelo processo de vermicompostagem, ocorre aumento na quantidade de substâncias humificadas de até 30% (SENESI et al., 1989).

As substâncias húmicas (huminas, ácidos fúlvicos e ácidos húmicos) são mais comumente classificadas de acordo com sua solubilidade em meio ácido ou básico. As huminas são insolúveis tanto em meio ácido quanto em meio básico. Os ácidos húmicos precipitam em meio ácido, enquanto os ácidos fúlvicos permanecem solúveis em ambos os meios. Os termos humina, ácido fúlvico e ácido húmico não se referem simplesmente a três compostos, mas, sim a uma ampla faixa de compostos de origem similar e com muitas propriedades em comum. Das diferenças estruturais existentes entre estas três classes de compostos, pode-se citar a diminuição da massa molecular à medida que se parte das huminas para os ácidos fúlvicos, estando os ácidos húmicos numa posição intermediária (STANLEY, 1994).

As substâncias húmicas contêm um esqueleto carbônico com elevado grau de aromaticidade. Uma grande fração desta massa molecular está sob a forma de grupos funcionais, muitos deles ricos em oxigênio, os quais apresentam a importante capacidade de reter cátions metálicos (STANLEY, 1994).

Segundo SENESI et al. (1989), a fração orgânica do vermicomposto perfaz, em média, cerca de 50% de sua massa total. Nesta fração orgânica, além das substâncias humificadas, há compostos orgânicos quimicamente

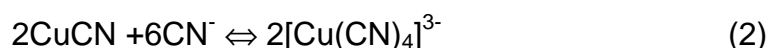
bem definidos, como: alcanos, ácidos graxos, esteróis, polissacarídeos, proteínas e enzimas. Estes compostos não-humificados podem também contribuir na adsorção de cátions metálicos.

## 2.2. Galvanoplastia

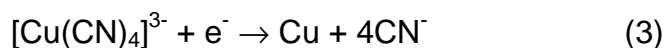
A galvanoplastia é um processo químico no qual a superfície de um metal é recoberta por finas camadas de outro metal. A principal finalidade da galvanoplastia é assegurar proteção de um metal mais fraco por outro menos sujeito aos efeitos da corrosão. O processo de galvanoplastia fundamenta-se nas leis da eletrólise, em que o objeto a ser recoberto é ligado ao pólo negativo (cátodo) de uma bateria e é mergulhado em uma solução salina (banho químico) do metal utilizado no revestimento. O ânodo geralmente é constituído do mesmo metal presente na solução salina (Enciclopédia Barsa, 1994).

De acordo com o metal formador do revestimento (presente no banho químico), o processo de galvanoplastia pode receber diferentes nomes: cobreação, cromagem, niquelagem e zincagem.

Na cobreação, os banhos de cobre podem ser alcalinos (à base de cianeto e de pirofosfato) e ácidos (à base de sulfato e de fluoborato). Nos banhos alcalinos à base de cianeto, ocorre uma oxirredução, em que o cobre II é reduzido a cobre I. O cianeto funciona como agente complexante do cobre, formando o íon dicianocuprato de sódio (ou potássio),  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ , no qual o cobre tem estado de oxidação de +1. A formação desse íon se dá por oxirredução interna e posterior complexação. Após a formação do dicianocuprato, ocorrem as seguintes reações, de acordo com as equações (1) e (2):



Já no cátodo, a espécie  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  sofre redução, com a respectiva formação de cobre metálico, segundo a equação (3):

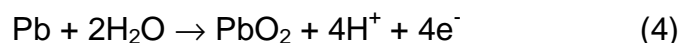


No banho ácido à base de sulfato, não ocorre complexação dos íons

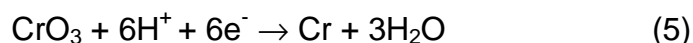
cobre e a redução acontece em uma única etapa:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ . Os banhos à base de fluoborato são usados onde é necessária uma alta velocidade de eletrodeposição. Não é comum esse tipo de banho em galvanoplastia no Brasil. A composição dos banhos químicos à base de níquel e zinco consiste de sais solúveis destes metais, principalmente os sulfatos e os cloretos, onde a eletrodeposição ocorre de uma forma direta na superfície do objeto (LUFTI, 1992).

A cromagem é um processo que exige a execução anterior da cobreação e da niquelagem, visto que são estas duas etapas que irão proteger o objeto revestido contra a corrosão. O banho de crômio possui, como principal função, decorar a peça cromada, além de fornecer maior resistência à abrasão, pois o crômio é mais difícil de ser riscado do que o níquel. O banho de crômio é bastante diferente dos anteriores. Nele, o ânodo é uma liga de 93% de chumbo e 7% de estanho. O banho, de cor alaranjada, é uma solução aquosa de óxido de crômio VI, chamado também de anidrido crômico. O  $\text{CrO}_3$  em água forma o ácido crômico,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . É o ácido crômico do banho que é consumido durante a deposição, pois é dele que se forma o crômio metálico.

A equação química (4) que representa a reação que ocorre no ânodo de chumbo, segundo LUFTI (1992), é:



No cátodo, ocorre a redução do  $\text{CrO}_3$ , segundo a equação química (5):



Pela descrição do processo industrial, é notório que, através de seus efluentes, a galvanoplastia é uma atividade capaz de poluir os ecossistemas aquáticos (IMHOFF e IMHOFF, 1986), exigindo, portanto, uma forma de tratamento de seus efluentes.

Para extrapolar os dados obtidos em escala de laboratório para uma indústria, são necessárias considerações como a vazão diária de efluentes e a concentração dos metais nesses efluentes. Além do mais, o sistema de tratamento de efluentes descrito anteriormente poderá também ser avaliado para aplicação em outras indústrias.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

No Quadro 1 encontram-se as marcas e os modelos dos instrumentos utilizados na execução desta parte do trabalho.

Quadro 1 - Marca e modelo dos instrumentos utilizados nas metodologias

INSTRUMENTO	MARCA	MODELO
Mufra	FANEM	412
Estufa	FANEM	315 SE
Espectrofotômetro de AA	VARIAN	SpectrAA-200
Espectrofotômetro de IV	PERKIM-ELMER	FT SPECTRUM 1000

#### 3.1. Vermicomposto de esterco bovino

##### 3.1.1. Coleta e preparação da amostra

Para o desenvolvimento das pesquisas com vermicomposto de esterco bovino, este foi adquirido no comércio de Viçosa (MG), em embalagem de

plástico lacrada, contendo cerca de 1 kg do material. O vermicomposto usado foi o da marca MINHUMUS, proveniente da fazenda Água Limpa, localizada no município de Tabuleiro (MG). O material foi seco ao ar por 72 horas e peneirado em malha de 2 mm. Os experimentos com o vermicomposto foram conduzidos em três subamostras.

### **3.1.2. Caracterização físico-química do vermicomposto**

#### **3.1.2.1. Determinação do teor de umidade**

A determinação do teor de umidade foi feita segundo a metodologia descrita por LAMIM et al. (1998), pela diferença de peso antes e depois da secagem da amostra em estufa de aquecimento a 60 °C, por 24 horas.

#### **3.1.2.2. Determinação do teor de matéria orgânica**

O teor de matéria orgânica foi determinado segundo a metodologia descrita por LAMIM et al. (1998), pela diferença de peso antes e depois da combustão da amostra do vermicomposto, em mufla a 550 °C, durante 24 horas, em cadinho de porcelana.

#### **3.1.2.3. Determinação do teor de cinzas**

A determinação do teor de cinzas das amostras de vermicomposto foi realizada conforme a metodologia descrita por LAMIM (1995). Com este objetivo, transferiram-se porções de 100 mg de amostra para um cadinho de porcelana, previamente tarado. Em seguida, a amostra foi pré-calcinada e, logo após, calcinada por duas horas, em mufla, à temperatura de 800 °C. Retirou-se o cadinho da mufla, o qual foi, seqüencialmente, resfriado em dessecador e pesado.

#### **3.1.2.4. Determinação da concentração de metais**

Os metais Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn foram quantificados na amostra de vermicomposto segundo a metodologia descrita por LAMIM

(1995). Com esta finalidade, foram transferidas porções de 50 mg do vermicomposto para béqueres de 250 mL, juntamente com 5 mL de ácido nítrico concentrado, os quais foram levados, em seguida, para uma chapa aquecedora a 150 °C. Após secagem, adicionaram-se 10 mL de ácido perclórico concentrado, secando a mistura novamente, sem calcinar. A operação foi repetida por duas vezes. Após a destruição da amostra, adicionaram-se, aos béqueres, 10 mL de ácido nítrico concentrado, deixando secar novamente. Finalmente, adicionaram-se mais 10 mL de ácido nítrico concentrado aos béqueres, deixando, desta vez, as misturas evaporarem até a metade do volume das soluções iniciais. Transferiram-se as soluções obtidas para balões volumétricos de 25 mL, aferindo-se os volumes com água deionizada. As determinações dos metais foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica.

#### **3.1.2.5. Análise de infravermelho**

A obtenção do espectro no infravermelho de amostras de vermicomposto foi efetuada conforme a metodologia descrita por LAMIM et al. (1998). Em almofariz, foram triturados 0,1 g de amostra e cristais de KBr. Transferiu-se a mistura obtida para uma prensa de 10 toneladas, para a confecção da pastilha, a qual foi adaptada no caminho ótico de um espectrofotômetro de infravermelho. Em seguida, a amostra foi irradiada com um feixe luminoso, entre 500 e 4.500  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.1.2.6. Análise por difratometria de raios X**

Para verificar a presença de minerais no vermicomposto, procedeu-se à análise por difratometria de raios X, sendo as lâminas preparadas segundo o método das lâminas não-orientadas, colocando-se cola plástica na cavidade da lâmina de vidro e distribuindo-se, de modo mais uniforme possível, a amostra com o auxílio de uma espátula. Em seguida, eliminou-se o excesso de cola. Promoveu-se, então, ligeira compressão para melhorar a aderência do material com a cola (WHITIG e ALLARDICE, 1986).

Após o preparo da lâmina, esta foi levada ao difratômetro de raios X,

utilizando um tubo de radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,5405$  angstroms), a 35 kV e 20 mA. A exposição das amostras do vermicomposto aos raios X deu-se em ângulos de  $2\theta$ , de 5 a 50°.

### **3.1.2.7. Adsorção de metais pelo vermicomposto**

Com o objetivo de avaliar a adsorção de metais pelos sítios ativos da amostra de vermicomposto, montou-se uma coluna de vidro contendo a amostra, tendo a coluna 38 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro interno. Para avaliar a quantidade retida de metais, foram eluídas pela coluna soluções dos elementos cádmio, cobre, níquel e zinco, ajustadas a pH 2,0 com solução de NaOH na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , em pHmetro.

Os efluentes provindos de uma indústria de galvanoplastia, de Ubá (MG), foram analisados quanto às concentrações de cobre, crômio, níquel e zinco, em espectrofotômetro de absorção atômica. Ao efluente contendo crômio foi necessário adicionar solução de cloreto ferroso  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Isto se justifica pela necessidade de reduzir o crômio VI, originalmente presente na forma de dicromato, para crômio III, uma vez que o dicromato (espécie negativamente carregada) poderia não ser adsorvida pelo vermicomposto, que possui grupamentos químicos com cargas negativas.

Cinco alíquotas sucessivas, tanto de efluentes contendo crômio, níquel e zinco, quanto das soluções de cádmio, cobre, níquel e zinco preparadas no laboratório, foram adicionadas a diferentes massas de vermicomposto contidas na coluna (Quadro 2). A vazão da coluna foi regulada em  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , sendo os eluatos recolhidos em balões volumétricos. Entre cada adição das alíquotas, foram feitas lavagens com volumes adequados de água deionizada, de modo a se obter o total escoamento da alíquota passada anteriormente.

Com a finalidade de manter uma razão arbitrária 2:1, entre a massa de metal adicionada e a massa de vermicomposto, os volumes de solução a serem utilizados nos experimentos de adsorção foram, então, selecionados conforme mostrado no Quadro 2.

Quadro 2 - Características de montagem de sistema de retenção de metais pelo vermicomposto

Metal	Massa (em g) de vermicomposto contida na coluna	Volume (em mL) de alíquota de efluente ou solução adicionada à coluna	Capacidade do balão volumétrico (em mL) usado para recolher eluatos
Cd	155,5	100	200
Cu	145,35	100	200
Ni	107,85	100	200
Zn	144,35	100	200
Cr (efluente)	47,5	250	500
Ni (efluente)	25,2	150	250
Zn (efluente)	23,51	250	500

Após o recolhimento dos eluatos nos balões volumétricos, estes foram aferidos com solução de ácido nítrico a 1% (v/v). As concentrações dos metais em exame foram, então, determinadas nas soluções resultantes, em espectrofotômetro de absorção atômica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização físico-química do vermicomposto

Os Quadros 3 e 4 e as Figuras 1 e 2 mostram os resultados referentes à caracterização físico-química da amostra de vermicomposto de esterco bovino, utilizada nos experimentos de retenção de metais provindos de soluções aquosas e efluentes de indústria de galvanoplastia.

O teor de umidade (37,7%, m/m) do vermicomposto foi semelhante ao de outros citados na literatura (LAMIM et al., 1996) e reflete o elevado grau de subdivisão deste material (Quadro 3). O vermicomposto possui a capacidade de adsorver cerca de quatro a seis vezes a sua massa em água. Esta elevada capacidade de adsorção de umidade deve-se à possibilidade de formação de ligações de hidrogênio, entre as moléculas da água e as moléculas orgânicas, presentes na superfície do vermicomposto. Contudo, os compostos aromáticos que predominam no núcleo de substâncias húmicas são hidrofóbicos e, por esta razão, o núcleo encontra-se condensado, tendendo a reduzir a sua superfície de contato com o meio aquoso, adotando forma esférica. São os grupamentos funcionais, com cargas elétricas não-compensadas, que formam as cadeias alifáticas hidrofílicas (KONONOVA, 1966). Assim, a capacidade de retenção de água será influenciada pela proporção das moléculas de anéis aromáticos (hidrofóbicos) e dos grupos hidrofílicos laterais.

O elevado teor de cinzas, da ordem de 45,0%, presente no vermicomposto (Quadro 3) reflete as impurezas do material examinado, estando de acordo com dados publicados para vermicomposto de esterco bovino. Por outro lado, o teor de matéria orgânica (54,1%) encontrado está de acordo com o previsto para materiais compostados (LAMIM et al., 1996).

O espectro no infravermelho (Figura 1) permitiu caracterizar a natureza dos compostos orgânicos presentes no vermicomposto. Assim, podem-se identificar bandas largas, com indefinição de algumas regiões de grupos funcionais. Este comportamento é esperado para espectros no infravermelho de substâncias húmicas, pois pode ocorrer superposição de absorções individuais. A banda de larga absorção na região de 3.400 - 3.500  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H por ligação de hidrogênio (STEVENSON, 1982). A intensa banda de absorção na região de 1.009 a 1.099  $\text{cm}^{-1}$  é característica de deformação axial da ligação C-O dos grupos carboxílicos e, ou, cetonas (LAMIM et al., 1993). As bandas de absorção de pequena intensidade, em 1.508,43, 1.560,09 e 1.654,36  $\text{cm}^{-1}$ , são características de estiramento axial da ligação C=C de compostos aromáticos (SILVERSTEIN et al., 1994).

O difractograma de raios X (Figura 2) permitiu identificar a presença de dois picos característicos do mineral caulinita (ângulos  $2\theta$  de 12,4° e 24,9°), um de gibbsita (ângulo  $2\theta$  de 18,3°) e outro de quartzo (ângulo  $2\theta$  de 26,6°). O pico de forte intensidade (ângulo  $2\theta$  de 36,8°) não é característico de muitos minerais comumente encontrados em solos de regiões tropicais. Este pico pode, possivelmente, ser atribuído às próprias substâncias húmicas presentes no vermicomposto de esterco bovino.

Quadro 3 - Valor de pH e porcentagem de matéria orgânica, cinzas e umidade do vermicomposto de esterco bovino

pH (em KCl)	Matéria orgânica	Cinzas (%, m/m)	Umidade
5,94 ± 0,01	54,1 ± 0,4	45,0 ± 0,08	37,7 ± 0,4

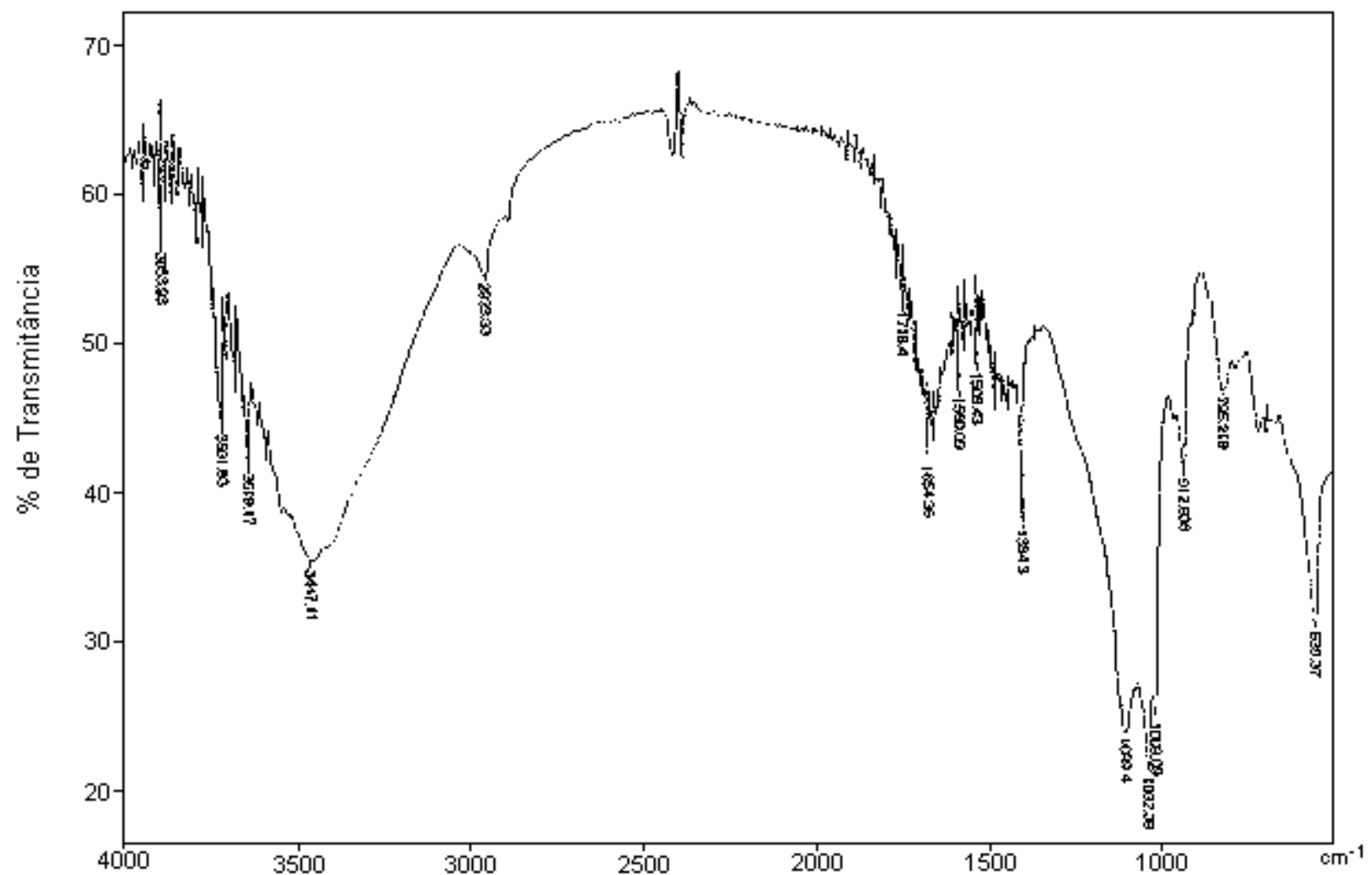


Figura 1 - Espectro no infravermelho (KBr) do vermicomposto.

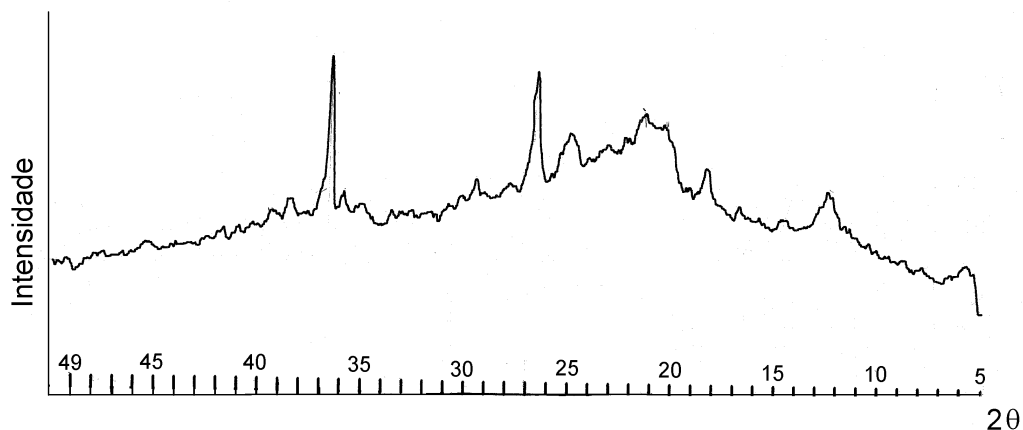


Figura 2 - Difractograma de raios X do vermicomposto.

A escassez de informações disponíveis na literatura, a respeito da concentração de metais em vermicomposto, faz com que a interpretação dos dados obtidos seja feita de modo empírico. Assim, as concentrações de metais pesados na amostra não parecem estar muito elevadas. Da observação do Quadro 4, pode-se verificar que o vermicomposto apresenta elevadas concentrações do elemento alumínio ( $10.142 \text{ mg kg}^{-1}$ ), quando comparada com a dos outros metais avaliados, o que naturalmente deve estar relacionado com a presença de minerais aluminossilicatos (caulinita e gibbsita) na amostra, conforme constatado por difratometria de raios X (Figura 2).

Quadro 4 - Concentração de metais em vermicomposto de esterco bovino

Média ± desvio-padrão (mg kg <sup>-1</sup> , massa seca) <sup>a</sup>										
Metal	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
Conc.	10142 ± 1117	6786 ± 977	0,5 ± 0,1	11,1 ± 4,8	33,3 ± 3,0	2152 ± 476	6156 ± 1112	6,2 ± 0,8	1,7 ± 1,2	123 ± 18

<sup>a</sup>Média de três subamostras.

## 4.2. Retenção de metais em vermicomposto

Foram conduzidos testes, em escala de laboratório, para o desenvolvimento de um sistema de tratamento de efluentes de indústria de galvanoplastia da cidade de Ubá. Os efluentes, isoladamente, costumam conter altas concentrações de cromo, cobre, níquel e zinco. Além dos efluentes, também foram testadas soluções desses metais (como também de cobre e de cádmio), preparadas no laboratório, para avaliar o grau de retenção destes por vermicomposto. Não foram feitos testes de adsorção com efluente contendo cobre pelo vermicomposto, em virtude da toxicidade do banho de cobreação, contendo cianeto. Está prevista, pela indústria, a substituição do referido banho por outro de menor toxicidade. Apesar de o cádmio não ser utilizado nos processos de galvanoplastia, pode, no entanto, estar presente como um dos contaminantes dos banhos químicos de zinco, o que justifica a eluição de solução contendo cádmio, preparada em laboratório, através do vermicomposto. O pH, igual a 2, foi selecionado para as eluições através do vermicomposto, pois este valor foi o encontrado nos efluentes da referida indústria.

A quantidade de cádmio, cromo, cobre, níquel e zinco retida pelo vermicomposto encontra-se no Quadro 5. Os dados obtidos representam o quociente entre a massa de metal que o vermicomposto é capaz de reter e a do substrato utilizada nos experimentos. A amostra de vermicomposto reteve 4.000 mg de cádmio ou de zinco por kg de substrato, após a passagem através da coluna de adsorção, de dois volumes de alíquotas, eluídas sucessivamente de soluções distintas destes elementos. Para o cobre e níquel, foi suficiente a eluição de três volumes de alíquotas de suas respectivas soluções (retenção de 6.000 mg kg<sup>-1</sup>). Os efluentes industriais foram eluídos com um volume de alíquota de cromo e zinco e dois volumes de níquel. Neste caso, a retenção para os dois primeiros elementos foi de 2.000 mg kg<sup>-1</sup> e de 4.000 mg kg<sup>-1</sup> para o níquel. A eluição de novos volumes de alíquotas de soluções e de efluentes contendo os metais examinados, através do vermicomposto, implicou concentrações, no eluato, superiores às permitidas pela legislação brasileira (BRASIL, 1986) para emissão de efluentes nos cursos d'água.

Quadro 5 - Retenção de metais por vermicomposto de esterco bovino

Metal	Nº de alíquotas	Volume de cada alíquota (mL)	Concentração do metal em cada alíquota (mg L <sup>-1</sup> )	Retenção (mg metal por kg de vermicomposto)
Em solução				
Cd	2	100	3110	4000
Cu	3	100	2907	6000
Ni	3	100	2157	6000
Zn	2	100	2887	4000
Em efluente				
Ni	2	150	336	4000
Cr	1	250	380	2000
Zn	1	250	188	2000

Ocorreu maior retenção de níquel e zinco, por parte do vermicomposto, quando da utilização de soluções preparadas em laboratório, em relação às de efluentes (Quadro 5). Isto pode ser justificado ao se considerar que efluentes podem conter outros constituintes capazes de interferir na adsorção da espécie de interesse.

A presença de grupos funcionais reativos, na matéria orgânica e nos minerais, indica que a capacidade de adsorção catiônica do vermicomposto pode ser atribuída, principalmente, a dois fenômenos, quais sejam a adsorção específica e a não-específica (ou eletrostática). A primeira é uma forma de adsorção passível de ocorrer entre os óxidos de alumínio e de ferro e cátions metálicos e entre a matéria orgânica e os cátions metálicos. A adsorção específica entre estes últimos pode ocorrer como reação de complexação entre um grupo carboxila e uma hidroxila fenólica, ou entre dois grupos carboxilas, ou, ainda, como complexação com um grupo carboxila (STANLEY, 1994).

A estrutura dos complexos formados, entre os grupos funcionais dos óxidos e os metais, não é ainda completamente conhecida, mas parece ocorrer uma similaridade no tipo de sítio de adsorção destes minerais, qual seja a presença de hidroxila livre ou grupo  $-OH_2$ , ambos ligados ao ferro ou ao alumínio da estrutura (ALLOWAY, 1993).

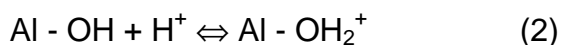
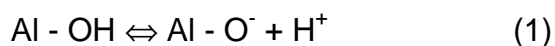
A adsorção específica possui certas características que a distinguem de uma simples troca catiônica, como: liberação de prótons no meio, alto grau de especificidade para alguns metais e certa tendência à irreversibilidade ou, pelo menos, decréscimo na taxa de dessorção. Ela pode ser vista como uma competição entre os cátions e hidrogênio das hidroxilas superficiais dos minerais. Os cátions di ou trivalentes têm alta afinidade pelo oxigênio e podem competir com os prótons nas superfícies  $Al-OH$  e  $Fe-OH$ . A afinidade dos cátions pelo oxigênio, que pode ser entendida também como sua tendência relativa de formar ligações covalentes, deve estar ligada à sua eletronegatividade. Assim, quanto maior a eletronegatividade, maior o caráter covalente de sua ligação com o oxigênio e, conseqüentemente, maior a força de adsorção à superfície mineral (FONTES, 1997).

A adsorção específica de cátions é dependente do pH do meio, que está relacionado com a possibilidade de formação de espécies hidrolisadas.

Para cátions divalentes, a primeira espécie hidrolisada,  $\text{MOH}^+$ , apresenta maior tendência de ser adsorvida do que a espécie não-hidrolisada,  $\text{M}^{2+}$ . A adsorção específica apresentou elevado acréscimo para os elementos cádmio, chumbo, cobalto, cobre, níquel e zinco, quando os valores de pH do meio foram aumentados em pequenos valores (ALLOWAY, 1993).

Na adsorção catiônica não-específica, os cátions são retidos devido à formação de cargas negativas no vermicomposto, que podem surgir em função da desprotonação de grupamentos funcionais da matéria orgânica, principalmente grupos carboxílicos e hidroxilas fenólicas. A desprotonação de grupos hidroxilas, localizados nas bordas dos minerais, também contribui para esta adsorção (TAM, 1994). Em pH menor que 3, as moléculas húmicas exibem pequena carga negativa, e esta tende a aumentar à medida que o pH se eleva. Quando o valor de pH encontra-se entre 5 e 7, a maior parte dos grupos carboxílicos encontra-se desprotonada e, somente em  $\text{pH} > 9$ , as hidroxilas fenólicas começam a se dissociar (TAM, 1994).

Em sesquióxidos, como a gibbsita, grupos hidroxila localizados nas bordas destes minerais podem reagir, segundo as equações (1) e (2):



com a primeira ocorrendo em valores de pH mais elevados, enquanto a protonação das hidroxilas é observada a valores mais baixos (TAM, 1994). Quanto à formação de cargas em sesquióxidos, existe ainda a possibilidade de a superfície do mineral apresentar carga elétrica nula, e ao valor de pH no qual isto acontece dá-se o nome de Ponto de Carga Zero (PCZ). Acima do PCZ, a superfície hidroxilada destes minerais possui carga elétrica negativa, enquanto abaixo há o desenvolvimento de cargas positivas. No caso da gibbsita e caulinita (que são constituintes minerais encontrados na amostra de vermicomposto), o PCZ vale 4,8 e 4,5, respectivamente (TAM, 1994).

Embora todos os fenômenos discutidos anteriormente tenham, provavelmente, contribuído para a retenção dos cátions metálicos analisados (cádmio, cobre, crômio, níquel e zinco), é importante salientar que, em pH 2 (valor de pH das soluções e dos efluentes contendo os metais), muitos

grupamentos químicos da matéria orgânica e dos minerais encontram-se protonados. Isto desfavorece os processos de adsorção específica e não-específica. Entretanto, neste valor de pH, o uso do vermicomposto apresenta-se como uma alternativa economicamente viável de purificação de efluentes, quando comparado com outros sistemas, tal como resinas trocadoras catiônicas sintéticas. Enquanto a tonelada do primeiro custa, atualmente, em média, R\$ 200,00 (<http://www.artnet/~humus/>, 1999), um quilograma de resina trocadora catiônica (tipo Amberlite IRA 120) é adquirida a R\$ 158,13. Por outro lado, ao proceder-se à retirada de metais tóxicos dos efluentes industriais em pH 2, evita-se o uso de outros reagentes, como por exemplo cal, como corretivo de acidez, o que permite a redução de custos operacionais.

No Quadro 6, encontram-se as concentrações dos elementos cobre, crômio, níquel e zinco determinadas nos efluentes de indústria de galvanoplastia.

Quadro 6 - Concentração de metais nos efluentes de indústria de galvanoplastia<sup>a</sup>

	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )			
	Cu	Cr	Ni	Zn
CMP <sup>b</sup>	1	0,5	2	5
Efluente	263	380	336	188

<sup>a</sup>Valores correspondentes a somente uma amostra. <sup>b</sup>Concentração máxima permitida (BRASIL, 1986).

Considerando os dados apresentados no Quadro 6, e a informação de que a referida indústria despeja, diariamente, até 250 litros de efluente líquido de cada metal, no ribeirão Ubá, é possível prever o consumo de vermicomposto necessário para reter os metais de seus efluentes, cujos dados tabelados encontram-se no Quadro 7. O valor atribuído ao consumo de vermicomposto (11 kg), em relação ao de cobre, foi calculado a partir de dados

obtidos pela passagem de solução deste elemento, preparada em laboratório, através do adsorvente, uma vez que os efluentes contendo este metal não foram eluídos, conforme já exposto anteriormente.

Quadro 7 - Consumo previsto de vermicomposto utilizado pela indústria de galvanoplastia para retirada de metais de seus efluentes

metal	Consumo de vermicomposto (kg)		
	Cr	Ni	Zn
diário	48	21	24

Considerando os valores listados no Quadro 7 e o preço atual da tonelada de vermicomposto, pode-se avaliar o custo de aquisição do adsorvente empregado neste sistema de tratamento, relativo a cada metal. Os valores calculados encontram-se no Quadro 8.

Quadro 8 - Custo mensal simulado de aquisição de vermicomposto

metal	Custo operacional (em reais), em setembro de 1999			
	Cu	Cr	Ni	Zn
mensal	70	290	130	140

Pode-se observar que a despesa mensal não é elevada. Além disso, o vermicomposto de esterco bovino ainda apresenta a possibilidade de ser utilizado, após sua saturação, como insumo agrícola, já que alia os benefícios da matéria orgânica aplicada ao solo com o fato de estar enriquecido com micronutrientes necessários ao pleno desenvolvimento das plantas. Assim, apresenta-se a possibilidade de retorno financeiro pela venda deste material

enriquecido com micronutrientes (Cu, Ni e Zn). Os elementos que não são micronutrientes, como o cromo, não deverão prejudicar o desenvolvimento das plantas. O cromo é considerado essencial aos animais. Caso seja utilizado na purificação de efluentes industriais e seja comprovada sua utilização como insumo agrícola, o vermicomposto enriquecido com metais não apresentará problemas característicos de acumulação de material dos sistemas convencionais de tratamento de efluentes, como o que acontece com os sistemas em que ocorre a precipitação com a cal. O custo aproximado da tonelada deste último gira em torno de R\$ 850,00. Em sistemas como estes, os precipitados geralmente são armazenados em grandes depósitos, sem qualquer tipo de reaproveitamento ou destino.

## **5. RESUMO E CONCLUSÕES**

A utilização de vermicomposto de esterco bovino na purificação de efluentes contaminados por metais pesados apresentou-se promissora, pois os resultados dos testes conduzidos em laboratório demonstraram baixos custos operacionais.

Além das vantagens citadas no parágrafo anterior, a utilização de vermicomposto é incentivada pela possibilidade de emprego deste material, enriquecido com micronutrientes, em práticas agrícolas, o que, em última análise, reduziria ainda mais os custos de operação de um sistema de tratamento desta natureza.

## **RESUMO E CONCLUSÕES**

A principal contribuição deste trabalho foi o monitoramento de ecossistemas aquáticos, de regiões do Estado de Minas Gerais (Mar de Espanha, Muriaé, Ubá e Vermelho Novo), que abrigam indústrias de beneficiamento de caulim. Os ecossistemas foram avaliados quanto à contaminação por resíduos inorgânicos e orgânicos.

Observou-se que, de modo geral, as atividades de beneficiamento de caulim são atuais fontes de poluição inorgânica das regiões monitoradas, enquanto o despejo de dejetos orgânicos sem tratamento adequado ocasiona problemas de poluição orgânica nos cursos de água examinados.

Foi também proposta a utilização de vermicomposto de esterco bovino na construção de um sistema de despoluição de efluentes industriais contaminados por metais pesados, o qual demonstrou ser uma alternativa economicamente viável na prática de tratamento de efluentes.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

– Dar continuidade ao monitoramento de contaminantes nas áreas estudadas, como também avaliar a contaminação de outros rios que correm em outras localidades, as quais abrigam indústrias de beneficiamento de caulim, em Minas Gerais.

– Avaliar a retenção de metais pelo vermicomposto de esterco bovino em diferentes valores de pH, a fim de verificar a relação existente entre adsorção catiônica e concentração de íons hidrogênio.

– Testar, ainda, nos experimentos de adsorção, outros metais pesados além do cádmio, cobre, crômio, níquel e zinco.

– Efetuar experimentos de competição entre metais pelos sítios de adsorção do vermicomposto.

– Montar e monitorar um sistema de purificação de efluentes em escala piloto.

– Verificar a potencialidade de se utilizar o vermicomposto de esterco bovino (enriquecido com metais) tanto como insumo agrícola na cultura de plantas, quanto na recuperação de áreas degradadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGEMIAN, H., CHAU, A. S. Y. An atomic absorption method for the determination of 20 elements in lake sediments after acid digestion. **Anal. Chim. Acta**, v. 80, p. 61-66, 1975.
- AGUDO, E. G. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo: CETESB, 1987. 150p.
- ALLAN, J. E. **Preparation of agricultural samples for analysis by atomic absorption spectrometry**. S.1., S.I.S., 1969. 15 p. (Varian Tectron, bulletin 12/69).
- ALLAWAY, W. H. Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. **Adv. Agron.**, v. 20, p. 235-274, 1968.
- 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 & P, 1994. 304p.
- AMPIAM, S. G. **Clays**. Bureau of Mines, Mineral Commodity Profiles, 1979. 16p.
- ANDRADE, N. J., DE MACÊDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela Ltda., 1996. 183p.
- BACAN, N., ANDRADE, J. C. GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S. **Química analítica elementar**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1985. 259p.
- BALOGH, K. V., SALANKI, J., VARANKA, I. Heavy metals in freshwater organisms in the catchment area of lake. **Balaton. Sump. Biol.**, v. 38, p. 281-289, 1989.
- BASTOS, M. E. P., NEFUSSI, N. **Aspectos toxicológicos de agentes químicos**. In: Program nacional de seguridad de las substâncias químicas. México, Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud, 1986. 138p.
- BERNIER, J., BROUSSEAU, P., KRZYSTYNIAK, K., TRYPHONAS, H., FOURNIER, M. Immunotoxicity of heavy metals in relation to great lakes. **Environmental Health Perspectives**, v. 103, suplement 9, December, 1995.
- BESOAIN, E. **Mineralogia de arcilas de suelos**. San José/Costa Rica: IICA, 1985. 1205p.
- BOTTCHER, D. B., HAMAN, D. Z. **Water quality and safety - Circular 703**. Miami: Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, May 1986.
- BRADLEY, R. W., MORRIS, J. R. Heavy metal in fish from a series of metal - contaminated lakes near sudbury, Ontario. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 27, n. 3/4, p. 341-354, 1986.
- BRANCO, S. M. **Poluição: a morte de nossos rios**. São Paulo: ASCETESB, 1983. 155p.
- 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 n° 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.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION - CPPA. **Standard testing methods**. *Chemical Oxygen Demand*. Montreal: 1980. Paginação irregular.

CAULIM [**Informe Técnico**] [s. l.], Mineração Caolinita, 1989.

CETESB. **Dados de perfil sanitário**. [03/06/99]. ([www.cetesb.com.br](http://www.cetesb.com.br)).

CIDADES. **PRODEMGE**. [27/07/99]. ([www.cidades.mg.gov.br](http://www.cidades.mg.gov.br), 1999).

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

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel**. 2. ed. v. 1. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., 1988. 130p.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Metodologias de avaliação de minerais para a indústria de papel**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., 1991. 841p.

DE SOUZA, J. V. **Estudo tecnológico de algumas argilas e caulins do recôncavo do estado da Bahia**. Departamento Nacional da Produção Mineral - GB Ministério das Minas e Energia. s.d. 142 p.

ENCICLOPÉDIA **Barsa**. São Paulo: Encyclopaedia Britannica do Brasil Publicações Ltda., 1994. v. 8. p. 101.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. v. 2. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1972. 218p.

- FERGUSON, J. E. **The heavy elements - chemistry, impact and health effects**. 5. ed. Oxford: Pergamon Press, 1990. 614p.
- FONTES, M. P. F. **Composição do solo (apostila de aula)**. Viçosa, 1997. 54p.
- FÖRSTNER, U., WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2. ed. New York: Springer-Verlag, 1981. 486 p.
- GARCIA, C., HERNANDEZ, T., COSTA, F. The influence of composting and maturation processes on the heavy metal extractability from some organic wastes. **Biol. Wastes**, v. 31, n. 1, p. 291-301, 1990.
- GIBBS, R. Transport phase of transition metals in the amazon and yukon rivers. **Geol. Soc. Am. Bull.**, v. 88, p. 829-843, 1977.
- GREENBERG, A. E., CLESCERI, L. S., EATON, A. D. (Eds.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18. ed. v. 1. Washington: American Public Health Association, 1992. Paginação irregular.
- HARRISON, R. M. **Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution**. 2. ed. London: The Royal Society of Chemistry, 1995. 326p.
- HONDA, R., TSURITANI, I., ISHIZAKI, M., YAMANDA, Y. Zinc and copper levels in ribs of cadmium-exposed persons with special reference to osteomalacia. **Environmental Research**, v. 75: p. 41-48, 1997.
- HUMUS FERTILITÉ. **Fertilizantes orgânicos**. [17/02/99]. ([www.artnet.com.br/~humus/](http://www.artnet.com.br/~humus/), 1999).
- IMHOFF, K., IMHOFF, R. **Manual de tratamento de águas residuárias**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1986. 301p.
- 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., PEREIRA, J. C., BRUNE, W., PEREIRA, J. L., BRAATHEN, P. C. Heavy metal dispersion from industrial wastes in the Vale do Aço, Minas

Gerais, Brazil. **Environmental Technology**, v. 17, p. 489-500, 1996.

JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., JHAM, G. N. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the state of Minas Gerais, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 207, p. 1-11, 1997.

JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., JHAM, G. N., BELLATO, C. R. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. **Environmental Technology**, v. 20, n. 20, p. 489-498, 1999a.

JORDÃO, C. P., BRUNE, W., SIQUEIRA, M. O., PEREIRA, J. L., CECON, P. R. Heavy metal concentrations in soils and river sediments from an industrial area in Brazil. **Acad. Bras. Ci.**, v. 71, n. 3-I, p. 361-369, 1999b.

KIEHL, E. J. O papel dos microrganismos na compostagem. **Ação Ambiental**. Viçosa, n. 1, Agosto-Setembro/ 1999.

KONONOVA, M. M. **Soil organic matter**. Oxford: Pergamon Press, 1966. 544p.

KROSS, B. C., HALLBERG, D. R. B., CHERRYHOLMES, K., JOHNSON, J. K. The nitrate contamination of private 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 DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 22, 1999. Poços de Caldas. Livro de Resumos... Poços de Caldas: SBQ, 1999. v. 3, p. AB-046.

LAMIM, A. P. B., LAMIM, S. S. M., MARIA, E. J., JORDÃO, C. P. **Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência**. Recife, PE, 1993. p. 45.

LAMIM, S. S. M. **Caracterização de Vermicomposto de Esterco Bovino e Estudo de Adsorção Competitiva de Cádmio, Cobre, Chumbo e Zinco**. Viçosa, MG: UFV, 1995. 121p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.

LAMIM, S. S. M., JORDÃO, C. P., BRUNE, W., PEREIRA, J. L. Caracterização

química e físico-química de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da adsorção competitiva por cádmio e chumbo. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 457-463, 1996.

LAMIM, S. S. M., JORDÃO, C. P., BRUNE, W., PEREIRA, J. L., BELATO, C. R. Caracterização química e física de vermicomposto e avaliação de sua capacidade de adsorver cobre e zinco. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 278-283, 1998.

LIMA, L. M. **Lixo: tratamento e biorremediação**. 3. ed. São Paulo: Editora Hemus, 1995. 265p.

LUFTI, M. **Os ferrados e os cromados**. Ijuí: Editora Unijuí, 1992. 256p.

MAGOSSI, L. R., BONACELLA, P. H. **Poluição das águas - coleção desafios**. 9. ed. São Paulo: Editora Moderna, 1992. p. 32-35.

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. **Science Total Environment**, v. 75, p. 201-209, 1988.

MARTIN, J. M., MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. **Marine Chemistry**, v. 7, p. 173-206, 1979.

MENDONÇA, S. R. **Lagoas de estabilização e aeradas mecanicamente: novos conceitos**. João Pessoa: Editora da Universidade Federal da Paraíba, 1990, 388p.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. v. 1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1981. 303p.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. v. 3. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1974. 394p.

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

OTTAWAY, J. H. **Bioquímica da poluição - temas de biologia**. v. 29. São

- Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1982. 74p.
- PFEIFFER, W. C., DE LACERDA, L. D., FISZMAN, M., LIMA, N. R. W. Metais pesados no pescado da baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro RJ. **Ciência e Cultura**. v. 37, n. 2, p. 297-302, 1985.
- ROUSSEAU, P. D. **Les métaux lourds dans les ordures menageres: origines, formes, chimiques, tenures**. Villeurbanne: LCPAE/ANRED/ME, 1988. 123p.
- RUSSELL, J. B. **Química geral**. São Paulo: Editora McGraw-Hill Ltda., 1982. 897p.
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. New York: Springer Publishing, 1984. 349 p.
- SCHUARTSMAN, S. **Intoxicações agudas**. 3. ed. São Paulo: Editora Sanvier, 1985. 500p.
- SEIGNEUR, C., CONSTANTINO, E. Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Chromium. **Environmental Science Technology**, v. 29, p. 222-231, 1995.
- SENAI/PR. Centro de Tecnologia em Saneamento Básico e Ambiental. **Curso Técnico de Saneamento**. Análise de Água. Curitiba, 1994. 125p.
- SENESI, N., HERVAS, L., MAZUELOS, C., JIMENEZ, S. Chemical and physico-chemical characterization of vermicomposts and their humic acids fractions. **Science Total Environmental**, (81/82), p. 543-550, 1989.
- SHIMMA, E. M. I. Nutrição - nosso corpo mineral. **Globo Ciência**, v. 5, n. 52, p. 33-38, 1995.
- SILVA, M. A., KIEFER, M. M. **Demanda Bioquímica de Oxigênio**. São Leopoldo: Editora da Universidade do Vale do Rio Sinos - UNISINOS, 1982. 57p.
- SKOOG, D. A. WEST, D. M. e HOLLER, F. J. **Fundamentals of analytical chemistry**. 7. ed. Philadelphia: College Publishing, 1996. 870p.

- STANLEY, E. M. **Environmental chemistry**. 6. ed. London: Lewis Publishers, 1994. 810p.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1982. 443p.
- SILVERSTEIN, R. N., BASSER, G. C., MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. São Paulo: Editora Guanabara Dois, 1994. 387p.
- TAM, K. H. **Environmental soil science**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994. 304p.
- TANAKA, S. M. C., SOARES, J. P., FERREIRA, P. C., LOPES, M. C. A., RAPOSO, E. S., BARBOSA, L. P. **Variações dos íons Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> no rio Pimenta nos períodos de estiagem e chuvoso**. In: REUNIÃO ANUAL DA 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.
- VARELA, C. A. S. **Poluição em águas continentais: alternativas de controle de resíduos industriais**. São Luís: EDUFMA, 1987. 92p.
- VEGLIO, F., PASSARIELLO, B., TORO, L., MARABINI, A. M. Development of a bleaching process for a kaolin of industrial interest by oxalic, ascorbic and sulfuric acids: preliminary study using statistical methods of experimental design. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 1680-1687, 1996.
- VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1992. p. 528-566.

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

WHITIG, L. D., ALLARDICE, W. R. **X-ray diffraction techniques**. In: Methods of soil analysis. part I - physical and mineralogical methods. American Society of Agronomy, p. 331-359, 1986.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

### Preparo de soluções

#### 1. Solução mista de sulfito de sódio e cloreto cobaltoso (concentração zero de oxigênio dissolvido)

Dissolveram-se 0,50 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 1,50 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  em um litro de água deionizada.

#### 2. Água de diluição (para os testes da DBO)

A água de diluição foi preparada pela adição, a um litro de água destilada, de 1 mL das soluções: tampão fosfato-cloreto de amônio, sulfato de magnésio ( $0,091 \text{ mol L}^{-1}$ ), cloreto férrico ( $0,00092 \text{ mol L}^{-1}$ ), cloreto de cálcio ( $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ) e de 20 mL de solução de inóculo.

##### 2.1. Solução-tampão de fosfatos pH 7,2

Dissolveram-se 8,5 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 21,75 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  e 1,7 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em um litro de água destilada. O pH desta solução deve estar próximo de 7,2 sem qualquer ajuste posterior.

## **2.2. Solução de sulfato de magnésio 0,091 mol L<sup>-1</sup>**

Dissolveram-se 22,5 g de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O em um litro de água destilada.

## **2.3. Solução de cloreto férrico 0,00092 mol L<sup>-1</sup>**

Dissolveu-se 0,25 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em um litro de água destilada.

## **2.4. Solução de cloreto de cálcio 0,25 mol L<sup>-1</sup>**

Dissolveram-se 27,5 g de CaCl<sub>2</sub> em um litro de água destilada.

## **2.5. Solução do inóculo**

Adicionou-se 1 g do inóculo (obtido comercialmente pela denominação de PHENOBAC) a um litro de água destilada. Esta solução foi, após seu preparo, filtrada a vácuo, em funil de vidro sinterizado de porosidade média.

## **3. Solução mista alcalina de iodeto de azida sódica**

Dissolveram-se 500 g de NaOH e 135 g de NaI em água destilada, com posterior aferição para um litro. A esta solução foram adicionados 40 mL de solução aquosa contendo 10 g de NaN<sub>3</sub>.

## **4. Solução de amido 0,5% (m/v)**

Adicionou-se 0,5 g de amido em um litro de água destilada. A mistura obtida foi levada a aquecimento até próximo a ebulição, para completa solubilização do amido. Após resfriar, à temperatura ambiente, o volume da solução foi completado para um litro, com água destilada.

## **5. Solução de tiosulfato de sódio 0,125 mol L<sup>-1</sup>**

Foi preparada pela dissolução de 6,205 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O e 0,4 g de NaOH em água deionizada, com posterior aferição para um litro.

## **6. Solução-padrão de iodato monoácido de potássio 0,0021 mol L<sup>-1</sup>**

Dissolveu-se 0,8124 g de  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  em um litro de água destilada.

## **7. Solução de nitrato de prata 0,0141 mol L<sup>-1</sup>**

Foi preparada pela dissolução de 2,3970 g de  $\text{AgNO}_3$  em um litro de água deionizada. Após o preparo, esta solução foi armazenada em frasco âmbar.

## **8. Solução-padrão de cloreto de sódio 0,0141 mol L<sup>-1</sup>**

Foi dissolvido 0,2060 g de  $\text{NaCl}$ , previamente seco em estufa a 140 °C, por 24 horas, em 250 mL de água deionizada.

## **9. Solução de hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup>**

Dissolveram-se 40 g de  $\text{NaOH}$  em um litro de água deionizada. Após o preparo, esta solução foi armazenada em frasco de polietileno.

## **10. Solução de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>**

Dissolveram-se 14,1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado em 250 mL de água deionizada.

## **11. Solução de cromato de potássio a 5% (m/v)**

Foram dissolvidos 5,00 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  em 100 mL de água deionizada.

## **12. Reagente de formação de cor para nitrito**

Dissolveram-se, em 80 mL de água deionizada, 1,00 g de sulfanilamida ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ) e 10 mL de ácido clorídrico concentrado. Após a completa dissolução da sulfanilamida, foi adicionado 0,10 g de bicloridrato de N-1-Naftiletlenodiamina ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$ ), com posterior aferição para 100 mL com água deionizada.

### **13. Solução-estoque de nitrito 1.000 mg L<sup>-1</sup>**

Foi dissolvido 1,5000 g de NaNO<sub>2</sub>, previamente seco em dessecador contendo ácido sulfúrico concentrado, em um litro de água deionizada.

### **14. Solução de trabalho de nitrito 100 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>**

Diluíram-se, com água deionizada, 20 mL da solução-estoque de nitrito para um volume de 200 mL.

### **15. Construção da curva de calibração espectrofotométrica de nitrito**

Preparou-se uma curva de calibração contendo as seguintes concentrações (mg L<sup>-1</sup>) de nitrito: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; e 1,6. Para isso, pipetaram-se os seguintes volumes (em mL): 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; e 1,6 da solução de trabalho (100 mg L<sup>-1</sup>) para balões volumétricos de 100 mL. Antes de avolumar os balões com água deionizada, foram adicionados 4 mL do reagente de formação de cor para o nitrito.

### **16. Solução-estoque de nitrato 1.000 mg L<sup>-1</sup>**

Dissolveu-se 1,6306 g de KNO<sub>3</sub>, previamente seco em estufa a 105 °C, por 24 horas, em um litro de água deionizada.

### **17. Solução de trabalho de nitrato 100 mg L<sup>-1</sup>**

Foram diluídos 20 mL da solução-estoque de nitrato (1000 mg L<sup>-1</sup>) em 200 mL de água deionizada.

### **18. Solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>**

Dissolveram-se 8,3 mL de HCl concentrado em 100 mL de água deionizada.

### **19. Construção da curva de calibração espectrofotométrica de nitrato**

Preparou-se a curva de calibração contendo as seguintes concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de nitrato: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35. Para isso, pipetaram-se os seguintes volumes (em mL): 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 da solução de trabalho ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) para balões volumétricos de 100 mL. Antes de avolumar os balões com água deionizada, foi adicionado 1 mL de solução de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### **20. Reagente de formação de cor para fosfato**

Foram dissolvidos, em 200 mL de água deionizada, 2,00 g de molibdato de amônio e 0,20 g de subcarbonato de bismuto. Em seguida, adicionaram-se 14 mL de ácido sulfúrico concentrado.

### **21. Solução de ácido ascórbico a 2% (m/v)**

Dissolveram-se 2,00 g de ácido L(+)-ascórbico em 100 mL de água deionizada. Esta solução deve ser usada, no máximo, após 30 minutos de seu preparo.

### **22. Solução-estoque de fósforo $1.000 \text{ mg L}^{-1}$**

Dissolveram-se 4,3900 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , previamente seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , por 24 horas, em um litro de água deionizada.

### **23. Solução de trabalho de fósforo $100 \text{ mg L}^{-1}$**

Foram diluídos, com água deionizada, 10 mL da solução-estoque de fósforo para um volume de 100 mL.

### **24. Construção da curva de calibração espectrofotométrica de fósforo**

Preparou-se a curva de calibração contendo as seguintes concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de fósforo: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; e 1,6. Para isso, pipetaram-se os seguintes volumes (em mL): 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; e 1,6 da

solução de trabalho ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) para balões volumétricos de 100 mL. Antes de avolumar os balões com água deionizada, foram adicionados 10 mL do reagente de formação de cor e 4 mL de solução de ácido ascórbico a 2% (m/v).

### **25. Soluções de cádmio, cobre, zinco e níquel $3.000 \text{ mg L}^{-1}$ a pH 2,0**

As soluções dos elementos cádmio, cobre e zinco foram preparadas a partir dos metais puros. Para isso, dissolveram-se 3,0000 g do metal em 20 mL de ácido nítrico concentrado. Antes de aferir o volume para um litro, com água deionizada, efetuou-se a correção de pH com solução de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A solução de níquel foi preparada a partir de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pesando-se 14,8722 g do sal, previamente seco em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , por duas horas, com posterior dissolução em um litro de água deionizada.

### **26. Solução de cloreto ferroso $1 \text{ mol L}^{-1}$**

Dissolveram-se 58,75 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água deionizada, com posterior aferição do volume final para 250 mL.

## APÊNDICE B

### **Avaliação da interferência de Cr (VI) e nitrito na determinação de nitrato**

Foi conduzido um experimento preliminar, com o objetivo de se avaliar a influência de interferentes na determinação espectrofotométrica de nitrato. Para isso, preparou-se uma curva de calibração de nitrato idêntica à descrita no Apêndice A. A uma solução-padrão de nitrato  $5 \text{ mg L}^{-1}$  foram adicionados volumes crescentes de solução  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , ora de cromo, ora de nitrito. As concentrações finais obtidas por este procedimento são apresentadas no Quadro 1B. As soluções foram, então, submetidas à análise espectrofotométrica para determinação de nitrato, conforme procedimento já descrito anteriormente.

Observou-se que tanto o cromo (VI) quanto o nitrito interferiram na determinação espectrofotométrica do nitrato a partir de uma concentração de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ . Como as concentrações de cromo hexavalente e de nitrito, em todos os sítios amostrados, ficaram bem abaixo deste valor, pode-se concluir que as determinações de nitrato não sofreram significativas interferências destas espécies.

Quadro 1B - Soluções de cromo e nitrato e de cromo e nitrito

Solução	Concentração de nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração de nitrito (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração de cromo (mg L <sup>-1</sup> )
1	5	0	0
2	5	0,1	0,1
3	5	0,2	0,2
4	5	0,4	0,4
5	5	0,8	0,8
6	5	1,6	1,6
7	5	3,2	3,2
8	5	6,4	6,4
9	5	12,8	12,8
10	5	25,6	25,6

## APÊNDICE C

### **Avaliação da interferência da matéria orgânica dissolvida na determinação espectrofotométrica de nitrato**

Como certas espécies de matéria orgânica dissolvida absorvem no mesmo comprimento de onda da espécie nitrato ( $\lambda$  de 220 nm), foi conduzida uma correção de absorbância, tanto para os padrões de nitrato quanto para as amostras.

A correção se baseia no fato de que, a 275 nm, somente a matéria orgânica dissolvida é capaz de absorver radiação. Portanto, a 220 nm, ocorre tanto absorção do nitrato quanto da matéria orgânica dissolvida. Quando é realizada uma segunda análise a 275 nm, obtém-se a absorção devida somente à matéria orgânica.

Dessa forma, segundo GREENBERG et al. (1992), a absorbância devida somente ao nitrato é fornecida pela fórmula:

$$\text{Abs}_{220} - 2\text{Abs}_{275} = \text{Abs}_{\text{nitrato}}$$

Esta correção tem validade somente quando a diferença entre as absorbâncias a 220 e a 275 nm não for superior a 10%. Caso contrário, o método de determinação espectrofotométrica do nitrato a 220 nm não deverá ser empregado. Em todos os sítios amostrados, o método de correção pode ser aplicado, visto que as diferenças entre as absorbâncias em 220 nm e em 275 nm não foram superiores a 10%.

## APÊNDICE D

### Curva de calibração espectrofotométrica para DQO

A curva de calibração foi preparada com o padrão hidrogenoftalato de potássio devidamente seco a 120 °C, em estufa, até peso constante, com posterior resfriamento em dessecador. Pesou-se, em seguida, exatamente 0,4252 g do sal, dissolvendo-se em um litro de água destilada. Foram preparadas, a partir desta solução, outras de concentrações intermediárias, quais sejam: 25, 50, 100, 125 e 250 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. A partir destas soluções, construiu-se o gráfico de DQO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) X Abs., obtendo-se, assim, a equação da reta  $Y (\text{DQO}) = 1514 \times \text{Abs.}$  Foi possível obter, então, o valor da DQO para as amostras de água, utilizando o gráfico produzido.