

PAULO ROBERTO DA SILVA RIBEIRO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MICROBIOLÓGICA DE CURSOS
D'ÁGUA DA BACIA DO RIO TURVO LIMPO**

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
2002

PAULO ROBERTO DA SILVA RIBEIRO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MICROBIOLÓGICA DE CURSOS
D'ÁGUA DA BACIA DO RIO TURVO LIMPO**

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: 28 de fevereiro de 2002.

Prof. Antônio Teixeira de Matos
(Conselheiro)

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Conselheiro)

Prof. Jorge Antônio Barros de Macêdo

Prof. Rafael K. Xavier Bastos

Prof. Cláudio Pereira Jordão
(Orientador)

Esta tese é o resultado da Fidelidade, Misericórdia e Provisão de Deus para com a minha vida. Diante disso, posso dizer: “Até aqui o Senhor tem me ajudado. A Ele toda honra, glória e louvor.” Dedico esta tese a Esse Deus que tudo pode e tudo vê, como ato de louvor e adoração.

Compartilho com a minha amada esposa, maior presente de Deus para minha vida, Eliene Cristina Barros Ribeiro, as alegrias de uma vida de amor, trabalho e compreensão.

Aos meus amados pais, Paulo Ribeiro e Aparecida Lima da Silva, e irmãos expresso meus sinceros agradecimentos pelo incentivo, confiança e apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Laboratório de Química Ambiental, pela oportunidade oferecida.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro concedido.

Aos meus irmãos em Cristo, pelo suporte através da oração.

Ao professor Cláudio Pereira Jordão, pela confiança, orientação e compreensão.

Aos professores Antônio Teixeira de Matos, Efraim Lázaro Reis e Carlos Roberto Bellato pelas sugestões e aconselhamento.

Aos professores Benjamim e César Reis, pela amizade e ajuda prestada na execução deste trabalho.

Aos amigos Luciano, José Fábio e Ângelo pelas constantes demonstrações de amizade.

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

Ao Simão, técnico do Laboratório de Qualidade da Água, do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, pela ajuda prestada na execução de meus trabalhos.

Aos membros da Comissão Examinadora, pela atenção.

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

Aos amigos e colegas de trabalho, José Luiz, Mário Sérgio, Cristiane, Débora, Raquel, Wallace, Anderson, Roberta, Adriana, Vanessa e Adalberto, pela valiosa disponibilidade e pelo saudável convívio.

BIOGRAFIA

PAULO ROBERTO DA SILVA RIBEIRO, filho de Paulo Ribeiro e Aparecida Lima da Silva, nasceu no dia 29 de janeiro de 1975, em Cataguases (MG).

Em março de 1994 iniciou o curso de Farmácia, Bioquímica e Indústria Farmacêutica, na Universidade Federal de Juiz de Fora, diplomando-se em fevereiro de 2000, como Farmacêutico, Bioquímico e Farmacêutico Industrial.

Desenvolveu trabalho como estudante de iniciação científica de outubro de 1997 a outubro de 1998, tendo como orientadora a Profa. Soraida Sozi Lamin.

Em março de 2000 iniciou o Programa de Mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa.

Cumpriu todas as exigências para a obtenção do título de “Magister Scientiae” e defendeu tese em fevereiro de 2002.

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE GRÁFICOS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS	xvii
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xx
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Classificação das águas, segundo a Resolução CONAMA n° 20, de 18 de junho de 1986	4
2.2. Qualidade da água	6
2.2.1. Poluição e contaminação das águas.....	7
2.2.2. Poluição por esgoto doméstico	8

	Página
2.3. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO).....	10
2.4. Fontes e efeitos da poluição dos cursos d'água por alumínio, cálcio e magnésio	12
2.5. Metais pesados	14
2.5.1. Poluição ambiental por metais pesados e suas fontes	14
2.5.2. Crômio	16
2.5.3. Chumbo	17
2.5.4. Níquel	18
2.5.5. Cobre	18
2.5.6. Ferro	19
2.5.7. Cádmio	20
2.5.8. Zinco	21
2.6. Outros poluentes de sistemas aquáticos	21
2.7. Microorganismos indicadores de contaminação fecal	24
2.8. Especiação de metais em águas	25
2.8.1. Metal lábil e não-lábil	26
2.8.2. Influência das substâncias húmicas na especiação de metais	27
2.8.3. A técnica voltamétrica e a especiação de metais	29
2.8.4. Eletrólito de suporte e sua purificação	31
3. MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1. Caracterização da área em estudo	33
3.1.1. A bacia do Rio Turvo Limpo	33
3.2. Calibração dos aparelhos utilizados nas determinações analíticas dos metais	35

	Página
3.3. Coleta e preparação das amostras de água	35
3.4. Tratamento prévio das amostras no laboratório	39
3.5. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução	39
3.6. Determinação da DBO	40
3.7. Determinação da DQO	42
3.8. Determinação da concentração de cloreto	43
3.9. Determinação da concentração de fosfato total (expresso em fósforo)	44
3.10. Determinação da concentração de nitrogênio amoniacal	44
3.11. Determinação da concentração de nitrogênio total	45
3.12. Determinação da concentração de nitrato	46
3.13. Análise microbiológica	46
3.14. Sólidos totais (ST)	47
3.15. Sólidos sedimentáveis (SS)	47
3.16. Determinação da concentração total de metais	48
3.17. Determinação da concentração de metais no material em suspensão.....	48
3.18. Coeficiente de distribuição (K_d)	49
3.19. Dureza	49
3.20. Especificação de metais em água	50
3.20.1. Purificação dos eletrólitos de suporte	50
3.20.2. Otimização dos parâmetros das análises voltamétricas	50
3.20.3. Análise das amostras de água por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial	51

	Página
3.20.4. Aquisição e tratamento dos dados	51
3.20.5. Desoxigenação dos eletrólitos de suporte	51
3.21. Instrumentos	53
3.21.1. Balança	53
3.21.2. Bomba de vácuo	53
3.21.3. Chapa Aquecedora	53
3.21.4. Espectrofotômetro de absorção atômica	54
3.21.5. Espectrofotômetro UV/VIS	54
3.21.6. Estufa	54
3.21.7. Incubadora para DBO	54
3.21.8. Medidor de pH	54
3.21.9. Medidor portátil de oxigênio dissolvido	55
3.21.10. Medidor portátil de pH, temperatura e condutividade elétrica	55
3.21.11. Microondas	55
3.21.12. Microcomputador	55
3.21.13. Polarógrafo	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. A bacia do Rio Turvo Limpo	58
4.2. pH	58
4.3. Temperatura	61
4.4. Condutividade elétrica	63
4.5. Oxigênio dissolvido	65
4.6. Potencial de oxirredução	69
4.7. Demanda bioquímica de oxigênio	71

	Página
4.8. Demanda química de oxigênio	74
4.9. Cloreto	77
4.10. Fosfato total (expresso em fósforo)	79
4.11. Nitrogênio	80
4.11. 1. Nitrogênio amoniacal	80
4.11.2. Nitrogênio total	83
4.11.3. Nitrato	84
4.12. Coliformes totais e <i>E. coli</i>	88
4.13. Sólidos totais e sedimentáveis	92
4.14. Cor visual	93
4.15. Metais	97
4.16. Material em suspensão	100
4.17. Coeficiente de distribuição (K_d)	103
4.18. Dureza	105
4.19. Especificação de metais	105
4.20. Análise espacial dos parâmetros de qualidade das águas dos sítios analisados.....	113
5. RESUMO E CONCLUSÃO	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
APÊNDICES	140
APÊNDICE A	141
APÊNDICE B	150
APÊNDICE C	151
APÊNDICE D	153

LISTA DE QUADROS

	Página
1. Classificação das águas doces em função dos usos preponderantes (Resolução CONAMA nº 20, 18/06/86)	6
2. Importantes contaminantes de interesse no tratamento de esgotos ..	9
3. Classificação da dureza da água	13
4. Faixas aproximadas de valores de fósforo total para os principais graus de trofia	23
5. Grupos de análise das amostras de água	36
6. Relação entre DBO estimada e o volume de amostra a ser pipetado para os frascos de incubação	41
7. Valores de pH das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	60
8. Valores de temperatura das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	62
9. Valores de condutividade elétrica das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	64

10. Concentração de oxigênio dissolvido das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	68
11. Valores de potencial de oxirredução das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	70
12. Valores de demanda bioquímica de oxigênio das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	73
13. Valores de demanda química de oxigênio das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo ...	76
14. Concentração de cloreto das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	78
15. Concentração de fosfato total (expresso em fósforo) das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	81
16. Concentração de nitrogênio amoniacal das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	82
17. Concentração de nitrogênio total das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	86
18. Concentração de nitrato das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo	87
19. Valores de coliformes totais das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	90
20. Valores de <i>E. coli</i> das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	91
21. Concentração de sólidos totais das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo.....	94
22. Concentração de sólidos sedimentáveis das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	95

23. Cor visual das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	96
24. Concentração total de metais em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu e Rios Turvo Sujo e Turvo Limpo	99
25. Concentração de metais no material em suspensão em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu e Rios Turvo Sujo e Turvo Limpo	102
26. Valores do coeficiente de distribuição (K_d) em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu e Rios Turvo Sujo e Turvo Limpo	104
27. Valores da dureza das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu e Rios Turvo Sujo e Turvo Limpo	108
28. Concentração das diferentes espécies metálicas de cádmio analisadas nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu e Rios Turvo Sujo e Turvo Limpo	109
29. Concentração das diferentes espécies metálicas de chumbo analisadas nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu e Rios Turvo Sujo e Turvo Limpo	110
30. Concentração das diferentes espécies metálicas de cobre analisadas nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu e Rios Turvo Sujo e Turvo Limpo	111
31. Concentração das diferentes espécies metálicas de zinco analisadas nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu e Rios Turvo Sujo e Turvo Limpo	112

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Voltamograma obtido após o interfaceamento do polarógrafo PAR (“Princeton Applied Research”), modelo 384B, da EG&G, com o microcomputador	30
2. Localização dos sítios de amostragem	37
3. Frascos lavadores para eliminar o oxigênio presente como impureza contido no nitrogênio utilizado para desoxigenação das soluções a serem analisadas por voltametria. O frasco A contém água deionizada, o B solução redutora de crômio e o C frasco de segurança	53
4. Voltamogramas do eletrólito de suporte citrato de amônio, pH 3,0; pela técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial; faixa de potencial = - 1,200 a 0,150 V; tempo de desoxigenação = 240 s; tempo de equilíbrio = 5 s; tempo de deposição = 120 s; amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial de 2 mV (a) antes do processo de purificação do eletrólito de suporte e (b) após a purificação utilizando resina de troca catiônica CHELEX 100	151

5. Voltamogramas do eletrólito de suporte $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$, pH 5,0; pela técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial; faixa de potencial = - 1,200 a 0,150 V; tempo de desoxigenação = 240 s; tempo de equilíbrio = 5 s; tempo de deposição = 120 s; amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial de 2 mV (a) antes do processo de purificação do eletrólito de suporte e (b) após a purificação utilizando resina de troca catiônica CHELEX 100 152

LISTA DE GRÁFICOS

	Página
1. pH das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	114
2. Concentração de oxigênio dissolvido das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	115
3. Demanda bioquímica de oxigênio das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	116
4. Concentração de fosfato total (expresso em fósforo) das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	117
5. Número mais provável de coliformes totais nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	118
6. Número mais provável de <i>E. coli</i> nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	119
7. Concentração total de Al em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	120
8. Concentração total de Cd em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo	121

SÍMBOLOS

OD = oxigênio dissolvido

DQO = demanda química de oxigênio

DBO = demanda bioquímica de oxigênio

ASV = voltametria de redissolução anódica

DPASV = voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial

EAA = espectrometria de absorção atômica

RESUMO

RIBEIRO, Paulo Roberto da Silva, M.S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2002. **Caracterização Química, Física e Microbiológica de Cursos D'água da Bacia do Rio Turvo Limpo.** Orientador: Cláudio Pereira Jordão. Conselheiros: Antônio Teixeira de Matos, Efraim Lázaro Reis e Carlos Roberto Bellato.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a ocorrência de poluentes na bacia do Rio Turvo Limpo, rio que recebe descargas de efluentes domésticos e comerciais. Os cursos d'água examinados foram o Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo, nos trechos que drenam áreas dos municípios de Viçosa e Paula Cândido (MG). Para tanto, amostras de água foram coletadas em diferentes locais nestes cursos d'água e analisadas a fim de verificar a presença de poluentes. Os resultados foram comparados com os dos padrões de qualidade para águas de Classe 3, segundo a Resolução CONAMA nº 20 (CONAMA, 1986) e a Deliberação Normativa COPAM nº 10 do Estado de Minas Gerais (COPAM, 1986). Objetivou-se, também, avaliar a influência do Ribeirão São Bartolomeu na qualidade das águas do Rio Turvo Sujo bem como a influência deste na qualidade das águas do Rio Turvo Limpo. O pH, temperatura, condutividade elétrica, OD, E_n , DBO, DQO, cloreto, fosfato total, série de nitrogênios (total, amoniacal e nitrato), coliformes totais e *E. coli*, sólidos totais e sedimentáveis, metais e dureza foram determinados nos cursos d'água. A especiação de Cu, Cd, Pb e Zn nas amostras de água foi também

determinada. Além disso, as concentrações de metais foram avaliadas no material em suspensão. A qualidade das águas dos rios que recebem descargas de esgoto foi, significativamente, afetada. As altas concentrações de alumínio e ferro observadas nos locais examinados foram atribuídas à contribuição dos solos ácidos erodidos e, também, às descargas de esgotos domésticos. O Ribeirão São Bartolomeu contribuiu para a degradação das águas de Rio Turvo Sujo. Este rio, por sua vez, também afetou a qualidade das águas do Rio Turvo Limpo. Com exceção do cádmio, os outros metais pesados mostraram concentrações abaixo dos limites de máximos estabelecidos pela Legislação Ambiental Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. A especiação de Cd, Cu e Pb mostrou que estes metais encontraram-se, principalmente, na fração insolúvel, ou seja, associado com o material em suspensão. Por outro lado, o Zn ocorreu, predominantemente, na fração solúvel (porção lábil). Como os cursos d'água examinados neste trabalho são usados para diversos fins, tais como abastecimento de água potável e irrigação, comprovou-se a necessidade de tratar os efluentes de esgoto antes de serem lançados nestes rios.

ABSTRACT

RIBEIRO, Paulo Roberto da Silva, M.S., Universidade Federal de Viçosa, february of 2002. **Chemistry, physical and microbiologic characterization of watercourses of the basin of Turvo Limpo River.** Adviser: Cláudio Pereira Jordão. Committee Members: Antônio Teixeira de Matos, Efraim Lázaro Reis e Carlos Roberto Bellato.

The objective of this work is to evaluate the pollutant occurrence in the basin of the Turvo Limpo River, which receive effluent discharges from domestic and commercial activities. The watercourses examined were the São Bartolomeu Stream, Turvo Sujo River, and Turvo Limpo River, located in the areas of Viçosa and Paula Cândido (State of Minas Gerais, Brazil). Water samples were collected in several sites at river-side and analysed to detect pollutant inputs. The data obtained were compared with those of the Brazilian Environmental Standards. It was also evaluate the influence of the São Bartolomeu Stream in the water quality of the Turvo Sujo River, as well as the influence of the latter in the water quality of the Turvo Limpo River. The pH, temperature, electric conductivity, DO, E_h , BOD, COD, chloride, phosphorus, nitrogen, total colliforms and *E. coli*, total and silted up solids, color, metals and hardness were determined in the watercourses. The speciation of Cu, Cd, Pb and Zn in the water samples was also determined. Metal concentrations were evaluated in the suspended materials. The quality of the river water that receive

sewage discharges was significantly affected. The high concentrations of aluminum and iron observed in the sites examined were attributed to the eroded acid soils and also to the discharges of domestic and commercial sewage effluents. The São Bartolomeu Stream contributed to the degradation of the waters of Turvo Sujo River. The latter also affected the quality of the Turvo Limpo River. Except for cadmium, the other heavy metals examined showed concentrations below the maximum limits established by the Brazilian Environmental Standards. The speciation of Cd, Cu and Pb showed that these metals were mainly found in the insoluble fraction (i. e., associated with the suspended material). On the other hand, Zn occurred mainly in the soluble fraction (labile portion). Since the watercourses examined in this work are used for potable water supply and irrigation, it is necessary to treat the sewage effluents before discharging it into the rivers.

1. INTRODUÇÃO

Apesar da água ser um recurso natural encontrado em grande quantidade na superfície da Terra, o uso desordenado e a ação poluidora do homem estão provocando o seu esgotamento, havendo uma necessidade crescente de sua preservação. O desenvolvimento de municípios e indústrias, sem planejamento ambiental adequado, provoca alterações bruscas na natureza. Estas alterações refletem-se em poluição, adaptação ou até mesmo a morte dos seres envolvidos e, em consequência, a qualidade de vida resultante é questionável.

O crescimento populacional, sem o respectivo desenvolvimento de infraestrutura para abastecimento de água e tratamento de esgoto, compromete a saúde e o bem estar público. A Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), divulgada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2001, revelou que 47,8% dos municípios brasileiros não têm serviço de tratamento de esgoto sanitário, sendo lançado diretamente nos corpos receptores como, por exemplo, rios, baías e lagos (ALVES FILHO, 2002). Segundo o IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas – (2001), citado por BAETA (2002), apenas 0,9% dos municípios mineiros fazem o tratamento completo do esgoto.

O lançamento de resíduos 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 da vida aquática, como carbono, nitrogênio e fósforo. Por outro lado, pela denominação de sólidos inorgânicos dissolvidos, são classificados íons como cálcio, sódio e cloreto (MENDONÇA et al., 1990; von SPERLING, 1996).

Os lançamentos de efluentes líquidos em um curso d'água podem resultar em variações de suas características, como pH, temperatura, composição e concentração de vários componentes. Os seres que dependem direta ou indiretamente deste curso d'água sofrerão as consequências destas variações (NASCIMENTO, 1996).

A escassez de água no Planeta é o assunto prioritário a ser discutido e equacionado pela humanidade no século XXI. A preocupação mundial faz sentido, visto que, atualmente, está ficando cada vez mais difícil encontrar água de qualidade, tanto para uso doméstico, como para a irrigação. Isso porque os rios foram transformados em caudalosos depósitos de lixo e poluentes. A poluição, além de afetar a qualidade da água, pode provocar a mortandade de peixes de água doce e, comprometendo a qualidade das águas que irão chegar aos oceanos, colocar em risco a vida marinha.

Diante disso, é importante que se faça o monitoramento da concentração de poluentes em ambientes aquáticos de Minas Gerais, a fim de subsidiar os órgãos de controle ambiental do Estado. Dentre os poluentes destacam-se, especialmente, os metais pesados e suas diferentes espécies químicas, por sua toxicidade e propriedades acumulativas, além dos íons nitrato nas águas de abastecimento, pois são altamente prejudiciais à saúde.

A toxicidade de elementos-traço sobre os organismos que dependem dos ecossistemas aquáticos é altamente dependente da forma química em que o elemento se encontra no meio. Muitos estudos de toxicidade de metais pesados em peixes e outros organismos aquáticos mostraram que o metal na forma iônica livre (hidratada) é a forma mais tóxica. Quando na forma de complexos estáveis ou associados a partículas coloidais podem não apresentar toxicidade. Entretanto, quando os metais se encontram na forma de complexos lipídio-solúveis podem rapidamente penetrar nas membranas celulares, causando reações altamente danosas ao organismo (FLORENCE, 1982_a).

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo contribuir para os estudos sobre contaminantes de cursos d'água que recebem resíduos resultantes de atividades domésticas, comerciais e agroindustriais. Os cursos d'água examinados foram o Ribeirão São Bartolomeu, o Rio Turvo Sujo e o Rio Turvo Limpo, que drenam o município de Viçosa (MG). Diferentes trechos destes cursos d'água foram avaliados a fim de verificar as condições de suas águas, de acordo com BRASIL (1986), para as águas de Classe 3. Objetivou-se, também, avaliar a influência do Ribeirão São Bartolomeu na qualidade das águas do Rio Turvo Sujo e deste no Rio Turvo Limpo. Além disso, fez-se a especiação das formas metálicas de alguns elementos-traço (cádmio, cobre, chumbo e zinco) em amostras de água coletadas nos cursos d'água examinados.

Devido à dificuldade de análise sistemática de todos os poluentes que possam estar presentes nas águas superficiais, neste trabalho fez-se uso de 27 indicadores de qualidade de água (físicos, químicos e microbiológicos). São eles:

- Parâmetros físicos: temperatura, condutividade elétrica, sólidos totais e sedimentáveis.
- Parâmetros químicos: pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO), série de nitrogênios (total, amoniacal e nitrato), fosfato total, cloreto, alumínio, cálcio, cádmio, chumbo, cobre, cromo total, ferro total, magnésio, níquel e zinco.
- Parâmetros microbiológicos: coliformes totais e *E. coli*.

A realização deste trabalho justifica-se devido à escassez de dados referentes à qualidade dos cursos d'água analisados, bem como a elevada demanda de dados para a realização de trabalhos complementares.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Classificação das águas, segundo a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986

Em 1986, a Resolução nº 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – estabeleceu nova classificação para as águas doces, bem como para as águas salobras e salinas do Território Nacional, em função das seguintes considerações:

- 1 – A classificação das águas doces, salobras e salinas é essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes;
- 2 – os custos do controle de poluição podem ser melhor adequados quando os níveis de qualidade exigidos, para um determinado corpo d'água ou seus diferentes trechos, estão de acordo com os usos que se pretende dar aos mesmos;
- 3 – o enquadramento dos corpos d'água deve estar baseado não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir para atender às necessidades da comunidade;
- 4 – a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático,

não devem ser afetados como consequência da deterioração da qualidade das águas;

- 5 – considerando a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas, em relação aos níveis estabelecidos no enquadramento, de forma a facilitar a fixação e controle de metas visando atingir gradativamente os objetivos permanentes;
- 6 – a necessidade de reformular a classificação existente, para melhor distribuir os usos, contemplar as águas salinas e salobras e melhor especificar os parâmetros e limites associados aos níveis de qualidade requeridos, sem prejuízo de posterior aperfeiçoamento.

São definidas nove classes, segundo os usos preponderantes a que as águas se destinam. As águas doces, em particular, são distribuídas em cinco classes (Quadro 1) em função dos usos preponderantes.

Quadro 1 – Classificação das águas doces em função dos usos preponderantes (Resolução CONAMA nº 20, 18/06/86)

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

Notas: ^a após tratamento simples;

^b após tratamento convencional;

^c hortaliças e frutos rentes ao solo;

^d hortaliças e plantas frutíferas;

^e culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

Fonte: von SPERLING, 1996.

2.2. Qualidade da água

Água literalmente pura não existe na natureza, pois, sendo a água um ótimo solvente, não pode ser encontrada em estado absoluto de pureza.

A água possui uma série de substâncias, que vão imprimir suas

características físicas, químicas e biológicas. A qualidade das águas naturais, bem como daquela fornecida ao consumidor, depende dessas características, as quais vão influir no grau de tratamento que a água será submetida. Este tratamento também depende do uso que se pretende dar à água. Dessa forma, a água destinada ao uso doméstico deve ser desprovida de gosto, ao passo que a água destinada ao resfriamento de caldeiras, esta característica não tem importância. Assim, a qualidade que se deseja na água natural e a que se necessita na água de consumo, entre outros aspectos, vão influir na escolha do manancial e no processo de tratamento a ser adotado, levando-se em conta o aspecto econômico-financeiro deste tratamento (AZEVEDO NETTO, 1987).

2.2.1. Poluição e contaminação das águas

A Organização Mundial de Saúde, em termos de poluição das águas, afirma o seguinte: “Deve considerar-se que a água está poluída, quando a sua composição ou o seu estado estão de tal modo alterados que já não reúnem as condições necessárias (propriedades físicas, químicas e biológicas) para as utilizações para as quais estava destinada no seu estado natural” (BAYER, 1994).

De modo geral, poluição das águas é qualquer alteração de suas características físicas, químicas ou biológicas capaz de pôr em risco a saúde, a segurança e o bem-estar das populações, ou que possa comprometer a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins agrícolas, comerciais, industriais e recreativos (PEREIRA JÚNIOR, 1982).

O lançamento à água de elementos que sejam diretamente nocivos à saúde do homem ou de animais, bem como a vegetais que consomem esta água, independentemente do fato destes viverem ou não no ambiente aquático, constitui contaminação. Por exemplo, dizemos que a água está contaminada quando nela foi introduzida matéria fecal proveniente de pessoas doentes ou de portadores. A contaminação constitui, portanto, um caso particular de poluição da água (AZEVEDO NETTO, 1987).

De acordo com METCALF e EDDY (1991), água residuária pode ser definido como uma combinação de resíduos líquidos ou diluídos em água,

podendo ser gerados em residências, instituições, estabelecimentos comerciais, agroindustriais e industriais.

O lançamento de águas residuárias ricas em material orgânico pode causar sérias conseqüências nos corpos receptores, comprometendo sua qualidade. MONTEIRO (1975), detalhou o crescimento de bactérias oxidativas sob o aumento da concentração de matéria orgânica biodegradável, com conseqüente aumento do consumo de oxigênio. Um curso d'água desprovido de oxigênio dissolvido ocasiona a destruição dos organismos aeróbios e praticamente impossibilita o uso de suas águas para múltiplos usos e finalidades.

2.2.2. Poluição por esgoto doméstico

A poluição por esgotos é hoje a principal causa das más condições de muitos rios e fonte de transmissão de doenças como a dengue, cólera e diarreias. Cerca de 92,7% da população do país possui abastecimento de água, sendo que a região Norte apresenta o menor percentual de abastecimento de água (70,1%) e a região Sul o maior percentual (97,1%). Os números de atendimento com serviço de tratamento de esgoto são inferiores aos de abastecimento de água. A região Norte destaca-se por apresentar o menor percentual de tratamento de esgoto, com apenas 2,9% da população. Por outro lado, a região Sudeste possui o maior percentual, com 60,7% da população (BIO, 2001).

O Quadro 2 mostra importantes contaminantes de interesse no tratamento de esgotos.

Quadro 2 – Importantes contaminantes de interesse no tratamento de esgotos

Contaminante	Importância
Sólidos em suspensão	Sólidos em suspensão podem levar ao desenvolvimento de depósitos de lodo e condições anaeróbias quando o efluente líquido não tratado é lançado no ambiente aquático.
Materiais orgânicos biodegradáveis	Compostos principalmente por proteínas, carboidratos e gorduras, os orgânicos biodegradáveis são quantificados basicamente em termos de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio). Se lançado sem tratamento ao ambiente, sua estabilização biológica pode levar à queda da reserva de oxigênio natural e ao desenvolvimento de condições sépticas.
Microorganismos patogênicos	Doenças epidêmicas e endêmicas podem ser transmitidas por organismos patogênicos existentes nos despejos de esgotos.
Nutrientes	Tanto nitrogênio quanto fósforo, junto ao carbono, são nutrientes essenciais para o crescimento. Quando lançados no ambiente aquático, estes nutrientes podem levar ao crescimento de uma vida aquática não desejável. Quando lançados em excessivas quantidades sobre a terra, também podem poluir águas subterrâneas.
Metais pesados	Metais pesados são geralmente adicionados às águas residuárias de atividades comercial e industrial e devem ser removidos se o efluente for reutilizado.
Inorgânicos dissolvidos	Constituintes inorgânicos como cálcio, sódio e sulfato são adicionados à água de abastecimento doméstico e devem ser removidos se o efluente for reutilizado.

Fonte: METCALF e EDDY (1991).

De acordo com BAYER (1994), o lançamento indiscriminado dos esgotos nos corpos d'água, sem tratamento, pode causar vários inconvenientes à qualidade das mesmas, tais como:

- 1 – Aumento da concentração de matéria orgânica solúvel: causa redução do oxigênio contido nos rios, podendo vir a produzir gostos e odores às fontes de abastecimento de água tal como, quando da presença de fenóis na água;
- 2 – Alteração da cor e turbidez que são indesejáveis do ponto de vista estético;
- 3 – Aumento da concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo), aumentando a eutrofização de lagos e pântanos;
- 4 – Aumento da concentração de materiais refratários (não biodegradáveis), tais como os tensoativos, formando espumas nos rios, além de não serem removidos pelos tratamentos convencionais;
- 5 – Aumento da concentração de óleos e materiais flutuantes, que são indesejáveis esteticamente, além de interferirem na decomposição biológica;
- 6 – Adição de ácidos e/ou álcalis, que podem interferir na decomposição biológica e na vida aquática.

A baixa concentração de oxigênio na água, entre outros fatores, inviabiliza a vida aquática, à medida que interfere na sobrevivência 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).

2.3. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO)

Oxigênio dissolvido é um parâmetro essencial para um corpo d'água, pois determina a extensão e o tipo de vida presente no mesmo. A deficiência de oxigênio é fatal para muitos animais aquáticos, tal como os peixes. Em

contrapartida, a sua presença pode ser igualmente fatal para alguns tipos de bactérias anaeróbicas.

Segundo MANAHAN (1994), a demanda bioquímica de oxigênio é um importante parâmetro de qualidade da água. Refere-se à quantidade de oxigênio utilizada quando a matéria orgânica, de um dado volume de água, é degradada biologicamente. Se um corpo d'água apresentar elevada DBO sem reposição rápida de oxigênio, obviamente, não poderá sustentar a vida de organismos que necessitam de oxigênio para sobreviver.

De acordo com van HAANDEL e LETTINGA (1994), a caracterização quantitativa da matéria orgânica emprega uma das duas propriedades que quase todas as substâncias orgânicas possuem, a de poder ser oxidada e a de conter carbono orgânico.

Os testes de DBO e DQO são padronizados e baseiam-se na oxidação da matéria orgânica.

Em termos legislativos internacionais a DBO de 5 dias é um dos parâmetros utilizados para a estimativa da concentração da matéria orgânica biodegradável de um efluente ou água residuária.

As condições do teste de DBO não propiciam a degradação de todo o material orgânico, por essa razão, van HAANDEL e LETTINGA (1994), fazem uma distinção (conhecida por biodegradabilidade) entre o material biodegradável, que proporciona o consumo de oxigênio durante o teste de DBO, e o material não biodegradável.

A quantificação da matéria orgânica oxidável é obtida pelo teste de DQO - demanda química de oxigênio. Neste teste, a amostra é fortemente oxidada em meio ácido na presença de dicromato, sob ebulição em refluxo por 2 horas (APHA, 1998).

A DQO tem como principal vantagem a possibilidade de obtenção de resultados de forma mais rápida, podendo ser utilizada para operação e monitoramento e, de forma indireta, a DBO é obtida. Em contrapartida, pelo 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 e dos corpos receptores. 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).

A Deliberação Normativa COPAM nº 10 de 16 de dezembro de 1986 estabeleceu que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água, desde que apresentem valores (mg L^{-1}) de DBO_5 e DQO, respectivamente, de no máximo 60 e 90 (COPAM, 1998).

2.4. Fontes e efeitos da poluição dos cursos d'água por alumínio, cálcio e magnésio

O alumínio pode ser encontrado em minerais, rochas e argilas, destacando-se como o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. Pode se distribuir nos ecossistemas aquáticos na forma de sais solúveis, colóides e compostos insolúveis. Compostos de alumínio são amplamente utilizados como agente coagulante em estações de tratamento de água (APHA, 1998).

Em condições normais, o alumínio é encontrado em alguns tecidos do organismo humano, dentre os quais o tecido cerebral, em concentração próxima a $2 \mu\text{g g}^{-1}$. Entretanto, concentrações elevadas deste elemento 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 Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998), a água é considerada dura quando possui a capacidade de precipitar sabões. Esta precipitação ocorre devido à formação de sais inorgânicos de cálcio e magnésio, insolúveis em água.

A dureza na água pode ser classificada em dureza temporária e dureza permanente. A dureza temporária ou de bicarbonatos é a fonte da maioria dos problemas envolvendo os sais de cálcio e magnésio e, pela ação do calor ou pela reação com substâncias alcalinas, formam carbonatos insolúveis. A dureza permanente ocorre devido à presença de sulfatos ou cloretos de cálcio

e/ou magnésio em solução. O calor não atua sobre este tipo de dureza, sendo somente influenciada por substâncias alcalinas (Andrade e Macêdo, 1993; Shreve e Brink Júnior, 1977, citados por MACÊDO, 2001).

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 as concentrações dos sais de cálcio e magnésio, expressos em $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, a água pode ser classificada, quanto à sua dureza, conforme descrito no Quadro 3.

A dureza depende, em grande parte, do solo do qual a água drena. Assim, águas moles são encontradas em solos basálticos, areníferos e graníticos, enquanto águas provenientes de solos calcários apresentam, freqüentemente, durezas elevadas. Em numerosos processos industriais, como fábricas de cerveja, conservas, papel e celulose, há necessidade de águas moles. As águas utilizadas em caldeiras não devem possuir dureza, pois águas duras formam crostas em caldeiras de vapor e em suas tubulações, ocasionando, com isso, a redução da eficiência da transferência 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 mg L^{-1} , pode ocasionar distúrbios diuréticos (APHA, 1998).

Quadro 3 – Classificação da dureza da água

Classificação	Concentração, em CaCO_3 (mg L^{-1})
Mole	até 50
Moderadamente mole	de 50 a 150
Dura	de 150 a 300
Muito dura	acima de 300

Adaptado de RICHTER e AZEVEDO (1991).

2.5. Metais pesados

Metais pesados podem constituir um risco potencial à vida aquática, aos animais e ao homem, em virtude da possibilidade de contaminação do ar, do solo, sedimento, da vegetação e das águas (JORDÃO, 1983).

O termo metal pesado, não quer dizer necessariamente “metal tóxico”. Muitos deles como Fe, Mn, Cu e Mo são micronutrientes indispensáveis às plantas e seres humanos (COKER et al., 1983; GARCIA et al, 1990; TAVARES et al., 1992). Porém, os mesmos autores alertam que a maioria deles, inclusive os nutrientes, adquire propriedades tóxicas, quando em concentrações elevadas.

ALLOWAY (1993), adota o termo metal pesado como nome de um grupo de metais que estão associados à poluição e à toxicidade, como chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, mas também inclui alguns elementos que são essenciais para a vida, quando em baixas concentrações, a exemplo do cobre, cobalto, manganês, selênio e zinco.

JARDIM (1983), considera o termo metal pesado incorreto, pois, não caracteriza um número definido para os metais da tabela periódica, podendo, assim, gerar dúvidas quanto ao seu emprego.

A expressão “metal pesado” se aplica a elementos com densidade maior que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20. Assim, esta expressão engloba metais, semi-metais e mesmo não-metais como o selênio (MALAVOLTA, 1994).

O controle da concentração de metais pesados e outros elementos metálicos disponíveis em ambientes aquáticos e em solos é importante em estudos ambientais (PEREIRA JÚNIOR, 1995).

2.5.1. Poluição ambiental por metais pesados e suas fontes

A principal fonte artificial de introdução de metais pesados no ambiente aquático é a poluição dos corpos d'água por descargas diretas de vários efluentes, tratados ou não, provenientes de atividades agrícolas e industriais. 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 esteja significativamente envolvida (FORSTNER et al., 1981).

Os metais pesados representam um grupo de poluentes que requer um tratamento especial, pois não são degradados biologicamente ou quimicamente, de forma natural, principalmente em ambientes terrestres e em sedimentos. Ao contrário, são acumulados e podem se tornar ainda mais perigosos quando reagem com alguns componentes existentes no solo (COSTA, 1991). Nos seres vivos, tais elementos reagem com ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes, lhes conferem propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, persistindo no ambiente e provocando distúrbios nos processos metabólicos (TAVARES e CARVALHO, 1992). Tais bioacumulações e biomagnificações transformam concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota, incluindo o homem.

Descargas de resíduos tóxicos, provenientes de atividades industriais, no ar, nos lagos, nos rios e na costa marítima têm provocado efeitos danosos ao meio ambiente e à própria vida humana. Metais tóxicos, quando encontrados em quantidades acima dos níveis, constituem risco para a vida aquática e para os seres humanos (PEREIRA JÚNIOR, 1995).

Um aspecto característico da poluição por metal pesado deve-se principalmente à sua persistência no meio aquático. A persistência desses elementos garante os efeitos, em longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões pelos organismos das diferentes espécies. Por isso, existe grande interesse, do ponto de vista toxicológico, na determinação destes metais, principalmente cobre, chumbo, cádmio, zinco e tálio. Uma vez mobilizado, a quantidade do metal permanece a mesma, ainda que sob formas diferentes. 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).

Na parte física dos ecossistemas aquáticos, os metais pesados podem se distribuir na água, no material em suspensão (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 (FERGUSON, 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 sob o ponto de vista geoquímico quanto ambiental. Sedimentos fluviais constituem um fator de estabilização entre os poluentes solúveis e insolúveis dentro dos ambientes aquáticos, em face de seu longo período de permanência nos rios e à capacidade de neutralizar descargas poluentes (JORDÃO et al., 1997).

2.5.2. Crômio

As concentrações de crômio em água doce são muito baixas, normalmente inferiores a $0,001 \text{ mg L}^{-1}$. O crômio é comumente utilizado em aplicações industriais e domésticas, como na produção de alumínio anodizado, aço inoxidável, tintas, pigmentos, explosivos, papel e fotografia (CETESB, 2001).

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 CONSTANTINO, 1995) em relação à forma trivalente, que é mais estável (KOTAS e STASICKA, 2000).

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

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

O Cr (VI) exerce efeitos tóxicos nos sistemas biológicos. Isso foi observado em pessoas expostas, ocupacionalmente, ao Cr hexavalente causando uma série de problemas clínicos. A inalação e retenção de materiais contendo Cr (VI) podem levar à perfuração do septo nasal, asma, bronquite, pneumonia e carcinoma pulmonar (KOTAS e STASICKA, 2000). O contato de compostos de Cr (VI) com a pele pode levar a alergias, dermatites e necroses

dérmicas (GAD, 1989; LEE et al., 1989). Os limites máximos são estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente. Segundo a Resolução CONAMA nº 20 de 18/12/86, os valores máximos (mg L^{-1}) de Cr(III) e Cr(VI) estabelecidos para águas de Classe 3 são, respectivamente, 0,5 e 0,05.

2.5.3. Chumbo

Dissolvido em águas superficiais naturais, as concentrações de chumbo são, geralmente, baixas. A queima de combustíveis fósseis é uma das principais fontes, além da sua utilização como aditivo antiimpacto na gasolina. O chumbo e seus compostos também são utilizados em eletrodeposição, metalurgia, materiais de construção, plásticos, tintas, etc. (CETESB, 2001).

O chumbo é uma substância tóxica cumulativa. Uma intoxicação crônica por este metal pode levar a uma doença denominada saturnismo, que ocorre na maioria das vezes, em trabalhadores expostos ocupacionalmente. Outros sintomas da exposição crônica ao chumbo, quando o efeito ocorre no sistema nervoso central, são: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, entre outros. Quando o efeito ocorre no sistema periférico o sintoma é a atrofia dos músculos extensores. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada por sede intensa, sabor metálico, inflamação gastro-intestinal, vômitos e diarreias (BRASILEIRO FILHO, 2000).

O chumbo acumula-se nos rins, no fígado, no cérebro e, principalmente, nos ossos (BASTOS e NEFUSSI, 1986). As intoxicações aguda e subaguda causam náusea, vômito, dor abdominal, diarreia, febre, excitação, convulsão, alterações renal, cardíaca e hepática, irritação dos olhos e das vias respiratórias, dermatite e sensibilização da pele. As intoxicações crônicas podem ser detectadas por sensações de náusea, vômito, 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).

Segundo a Resolução CONAMA nº 20 de 18/12/86, o valor máximo de Pb estabelecido para águas de Classe 3 é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

2.5.4. Níquel

O níquel 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 à paralisia e deficiência cardíaca. O limite de tolerância em ambientes ocupacionais é de 1 mg m^{-3} (SCHUARTSMAN, 1985; BASTOS e NEFUSSI, 1986).

Segundo a Resolução CONAMA nº 20 de 18/12/86, o valor máximo de Ni estabelecido para águas de Classe 3 é de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$.

2.5.5. Cobre

O cobre é utilizado nos mais diversos processos industriais em virtude de suas propriedades, tais como: condutividade, maleabilidade e durabilidade (PEREIRA JÚNIOR, 1995).

As concentrações de cobre em águas superficiais são, normalmente, bem menores que $0,020 \text{ mg L}^{-1}$. As fontes de cobre para o meio ambiente incluem corrosão de tubulações de cobre e latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial e contaminação da água subterrânea a partir de usos agrícolas do cobre como fungicida e pesticida no tratamento de solos e efluentes, e precipitação de efluentes atmosféricos industriais. As principais fontes industriais incluem indústrias de mineração, fundição e refinação (CETESB, 2001).

O cobre é um elemento-traço essencial às plantas e aos seres humanos. No sangue, o cobre forma ligação protéica muito complexa, sendo que 98 % do mesmo está ligado a alfa-2-globulina e o restante à albumina. O cobre é um constituinte de pigmentos transportadores de oxigênio e também de uma série de enzimas redox tais como catalase, citocromo oxidase e outras. A maior parte do cobre absorvido é captada pelo fígado, que induz à síntese de ceruloplasmina, com a qual forma complexo, que é liberado na corrente

sanguínea. Entretanto, a ingestão de doses excessivamente altas pode acarretar irritação e corrosão da mucosa, danos capilares generalizados, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central, seguido de depressão. Segundo GARCIA et al. (1990), as intoxicações agudas e subagudas causam vômitos de coloração verde-azulada, hemorragia proveniente do estômago, icterícia, hipotensão, melena, coma e necrose hepática centrolobular. As intoxicações crônicas são diagnosticadas por astenia, distúrbios respiratórios e irritação da pele, originando erupções papulovesiculares e eczematóides, assim como a necrose de pele (Rousseaux, 1998, citado por NASCENTES, 1998). A inalação de pó e fumo de cobre pode causar irritação no trato respiratório e “febre de fumo de metal”, que é uma síndrome caracterizada por sintomas de gripe que desaparecem, neste caso, em 24 horas. Ingestão de grandes quantidades de sais de cobre pode causar hemólise e danos no fígado e nos rins (NICOLA, 1992). Entretanto, a intoxicação por cobre é muito rara (CETESB, 2001).

Cobre (II) pode ser tóxico a algas marinhas e bactérias, mesmo em baixas concentrações, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (DAVEY et al., 1973). Foi demonstrado com culturas de algas que a toxicidade de cobre é determinada pela atividade de íons cúpricos e não pela concentração de cobre total (WITTER et al., 1998).

Segundo a Resolução CONAMA nº 20 de 18/12/86, o valor máximo de Cu estabelecido para águas de Classe 3 é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

2.5.6. Ferro

O ferro participa de várias reações bioquímicas e enzimáticas essenciais. Ele é fundamental na formação da hemoglobina (pigmento presente nos glóbulos vermelhos do sangue) e da mioglobina (pigmento vermelho dos músculos) e pelo transporte de oxigênio para as células. No entanto, quando presente em excesso, pode ocasionar aumento na produção de radicais livres do oxigênio no organismo, responsável por doenças degenerativas e processo de envelhecimento (SCHUARTSMAN, 1985).

O ferro, em quantidade adequada, é essencial ao sistema bioquímico das águas, podendo, em grandes quantidades, tornar-se nocivo, dando sabor e

cor desagradáveis, além de dureza às águas, tornando-as inadequadas ao uso doméstico e industrial. O ferro aparece, normalmente, associado com o manganês (CETESB, 2001).

Segundo a Resolução CONAMA nº 20 de 18/12/86, o valor máximo de Fe solúvel estabelecido para águas de Classe 3 é de 5,0 mg L⁻¹.

2.5.7. Cádmio

O cádmio é muito utilizado como pigmento em tintas e plásticos de embalagens, que podem ser atacadas pela acidez, por exemplo, de produtos alimentícios, solubilizando o metal tóxico. Tem sido também utilizado na fabricação de baterias de cádmio niquelado, sendo pouco reciclável (menos de 5%), aumentando as possibilidades de contaminação ambiental. Além disso, o carvão e outros combustíveis fósseis contêm cádmio e sua combustão libera o metal no meio ambiente (MURTA et al., 1997).

O cádmio está presente em águas doces em nível de traços, geralmente inferiores a 0,001 mg L⁻¹. Pode ser liberado para o ambiente por meio da queima de combustíveis fósseis ou como componente de resíduos provenientes da produção de pigmentos, baterias, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios fotográficos, praguicidas, etc. É um metal de elevado potencial tóxico, que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar (CETESB, 2001).

O Cd não é considerado elemento essencial para o sistema biológico (SHARP e KASZUBSKI, 1989), sendo tóxico até mesmo em pequenas concentrações e no organismo vivo atinge todos os sistemas e funções, depositando-se nos rins, fígado e pulmões, provocando problemas respiratórios, bronquites, arteriosclerose, hipertensão, inibição do crescimento, doenças crônicas em idosos e câncer (MURTA et al., 1997 e CETESB, 2001).

O Cd tende a se acumular no organismo, sendo que sua vida média é, no interior do mesmo, de 10 a 30 anos, sob exposição constante (MURTA et al., 1997),

Segundo Zanini e Oga (1985), citados por MURTA et al. (1997), a faixa normal de ingestão diária de cádmio é de 2 a 200 mg, com média de 20 a 40 mg ao dia. Sendo que apenas 5 a 10% desta da parte ingerida é absorvida,

enquanto que do cádmio inalado de poeiras e fumo, 20 a 25% são absorvidos. Logo a principal via de absorção deste metal é a via respiratória. Em casos de intoxicação crônica pode ocorrer enfisema, fibrose pulmonar e lesão tubular renal característica, com proteinúria e excreção aumentada de microglobulina beta e anemia hipocrômica microcítica, refratária ao tratamento com ferro e hipertensão, sintomas mais comuns em trabalhadores expostos. Smith (1991), citado por MURTA et al. (1997), relatou que o cádmio é nocivo em níveis de 75,0 mg por dia, e que a osteoporose pode ser agravada pela ingestão deste metal.

Segundo a Resolução CONAMA nº 20 de 18/12/86, o valor máximo de Cd estabelecido para águas de Classe 3 é de 0,01 mg L⁻¹.

2.5.8. Zinco

Segundo CETESB (2001), em águas superficiais, as concentrações de zinco estão, normalmente, na faixa < 0,001 a 0,10 mg L⁻¹.

O zinco tem sido largamente utilizado na indústria e pode entrar no meio ambiente por meio de processos naturais e antropogênicos, entre os quais destacam-se a produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de ferro e aço e efluentes domésticos. A água, com alta concentração de zinco, tem aparência leitosa e produz sabor metálico ou adstringente, quando aquecida. O zinco, por ser um elemento essencial para o ser humano, só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito altas, o que é extremamente raro. Neste caso, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano; isso só ocorre quando as taxas de ingestão diária são elevadas (CETESB, 2001).

Segundo a Resolução CONAMA nº 20 de 18/12/86, o valor máximo de Zn estabelecido para águas de Classe 3 é de 5,0 mg L⁻¹.

2.6. Outros poluentes de sistemas aquáticos

A presença dos ânions nitrito e nitrato, quando em elevadas concentrações nas águas, podem 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) na pele, em consequência de alterações sangüíneas (DACACH, 1979). Na verdade, é o ânion nitrito que provoca a metahemoglobinemia, mas o nitrato é também considerado causador da doença, em virtude da possibilidade deste ser reduzido a nitrito.

O nitrito é também capaz de reagir, nos intestinos, com certas aminas aromáticas (presentes em alguns aditivos alimentares), formando compostos chamados nitrosaminas, que são cancerígenos das mucosas estomacais (KROSS et al., 1993).

De acordo com MANAHAN (1994), a amônia protonada ou íon amônio é um dos produtos iniciais da decomposição dos resíduos orgânicos nitrogenados e a sua presença, freqüentemente, indica a presença de resíduos brutos ou frescos de esgotos. Nitrogênio amoniacal é um constituinte normal de águas residuárias com baixo potencial de oxirredução.

Os cursos d'água também são receptores de outros ânions provenientes de esgotos, 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 mg L^{-1} (BRASIL, 1990).

O fósforo, presente nas águas, é um nutriente essencial para o crescimento das algas e plantas, porém, quando em elevadas concentrações, contribui para o processo de eutrofização dos corpos d'água. Este processo consiste no enriquecimento das águas por nutrientes, cujo resultado mais comum é o crescimento acentuado do fitoplâncton e mesmo a proliferação de macrófitas. O processo não é função exclusivamente da presença de nutrientes na água, mas é controlado também por fatores físicos ambientais naturais, entre os quais se destacam a turbidez e a temperatura da água, bem como o regime hidráulico do corpo d'água (CETESB, 2001).

A crescente utilização de fertilizantes na agricultura é um dos fatores que tem incrementado o processo de eutrofização nos últimos anos em todo o mundo, contribuição esta que se soma àquela advinda dos esgotos domésticos e industriais, que são usualmente lançados às águas sem o devido tratamento.

Nesse sentido, vale destacar os detergentes em pó como fontes importantes de fósforo, que têm os mananciais como destino final (CETESB, 2001).

Segundo von SPERLING (1996), a classificação trófica de um corpo d'água pode ser feita, de forma simplificada, segundo a concentração de fósforo, de acordo com o Quadro 4.

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

Classe de trofia	Concentração de fósforo total (mg L ⁻¹)
Ultra-oligotrófico	< 0,005
Oligotrófico	< 0,010 – 0,020
Mesotrófico	0,010 – 0,050
Eutrófico	0,025 – 0,100
Hipereutrófico	> 0,100

A maioria dos rios e lagos utilizados como fontes de abastecimento de água possui altos níveis de contaminação microbiológica. Segundo LÉON (1996), diversos rios da América Latina superam $1,0 \times 10^3$ coliformes fecais (100 mL⁻¹) – valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde como limite de coliformes fecais para uso do esgoto em irrigação irrestrita.

A contaminação da água e dos alimentos por microorganismos constitui importante fator de risco de enfermidades diarreicas. Estima-se que 70% dos 1.400 milhões de casos de diarreia, que afetam as crianças de até 5 anos em todo o mundo, devem-se a microorganismos transmitidos pela água e pelos alimentos. As linhagens patogênicas de *E. coli* causam em torno de 25% das diarreias registradas no mundo inteiro (LÉON, 1996). Estes dados mostram que a saúde da população está exposta a um alto risco.

2.7. Microorganismos indicadores de contaminação fecal

As bactérias do grupo coliformes fecais são consideradas os principais indicadores de contaminação fecal, pois estão associadas com as fezes humanas (CETESB, 2001). Em contrapartida, segundo BASTOS et al. (2000), o emprego indiscriminado dos coliformes como indicadores de contaminação pode levar à super ou subavaliações da segurança ou dos riscos à saúde, associados a uma determinada situação.

Segundo von SPERLING (1996), as principais razões para a utilização do grupo coliforme como indicador de contaminação fecal são:

- 1 – Os coliformes apresentam-se em grandes quantidades nas fezes humanas (cada indivíduo elimina, em média, cerca de 10^{10} a 10^{11} células por dia)
- 2 – Os coliformes apresentam-se em grande número apenas nas fezes do homem e de animais de sangue quente.
- 3 – As técnicas bacteriológicas para a detecção de coliformes são rápidas e econômicas.
- 4 – Os coliformes apresentam resistência aproximadamente similar à maioria das bactérias patogênicas intestinais. Caso contrário, não seriam bons indicadores de contaminação fecal se morressem mais rapidamente que o agente patogênico.

Os coliformes totais, coliformes fecais e estreptococos fecais são os principais indicadores de contaminação fecal comumente usados (von SPERLING, 1996).

O grupo de coliformes totais constitui-se de bactérias que têm sido isoladas de amostras de água e solos poluídos e não poluídos, bem como de fezes de seres humanos e outros animais de sangue quente. Os coliformes fecais são um grupo de bactérias indicadoras de organismos originários do trato intestinal humano e outros animais. A *E. coli* é uma bactéria pertencente a este grupo. O teste para coliformes fecais ou coliformes termotolerantes é realizado a uma elevada temperatura, na qual o crescimento de bactérias de origem não fecal é suprimido. Os estreptococos fecais incluem várias espécies ou variedades de estreptococos, sendo o intestino de seres humanos e outros animais o seu habitat usual (von SPERLING, 1996).

2.8. Especiação de metais em águas

A toxicidade dos metais é uma questão de dose ou tempo de exposição, da forma físico-química do elemento e da via de administração e absorção. Segundo TAVARES e CARVALHO (1992), o caráter tóxico de uma dada espécie físico-química específica de um elemento, depende da interação com o organismo, que ocorre em três estágios:

- 1 – entrada e absorção;
- 2 – transporte, distribuição, acumulação e biotransformação;
- 3 – eliminação por diferentes vias.

A toxicidade, a mobilidade e a disponibilidade de elementos-traço dependem, fundamentalmente, das suas espécies químicas e não somente das suas concentrações. Assim, o conhecimento detalhado da fração de cada uma dessas espécies químicas, por meio da especiação, é importante para avaliar os efeitos toxicológicos e fisiológicos destes elementos, bem como as suas transformações químicas, distribuição e transporte no meio ambiente (KOTAS e STASICKA, 2000).

Dentre estes elementos, metais pesados tóxicos são de grande importância na ciência geoquímica e ambiental. O conhecimento de suas concentrações, bem como os seus mecanismos de transporte e distribuição no ambiente permitem o entendimento de seus ciclos químicos na natureza.

Especiação química em água natural é um dos fatores fundamentais que avaliam o comportamento biogeoquímico dos íons metálicos, e também a sua toxicidade.

Segundo KOTAS e STASICKA (2000), a especiação é um processo analítico que consiste na identificação e quantificação de várias formas de um mesmo elemento presente em uma amostra a ser analisada. Para tanto, a amostra passa por várias etapas como amostragem, armazenamento, pré-tratamento e análise instrumental. Em todos os trabalhos de especiação, é necessário extremo cuidado para evitar distúrbios no estado de equilíbrio das espécies no sistema, durante a realização destas etapas, sendo que o maior potencial de distúrbio ocorre na etapa de amostragem (URE e DAVIDSON, 1995).

A escolha do procedimento de especiação é, muitas vezes, restrita pelo fato de que a concentração total do elemento em uma amostra (por exemplo, Cu, Pb, Zn e Cd em água), geralmente, é muito próxima dos limites de detecção de muitas técnicas analíticas, sendo necessária a adaptação das mesmas para se obterem limites de detecção bem menores. Assim, o procedimento ideal para especiação é aquele que permite a avaliação positiva da identificação e quantificação destas espécies em particular (URE e DAVIDSON, 1995).

A especiação de metais em águas exige técnicas altamente sensíveis e, preferencialmente, seletivas, ou seja, os efeitos interferentes devem ser mínimos. A combinação do método utilizando coluna de troca iônica, como método de separação, e a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, cuja sigla em inglês é DPASV, como método de identificação das espécies, é um procedimento que apresenta estes atributos (URE e DAVIDSON, 1995).

A medida da concentração de íons livres em solução pode ser determinada por DPASV. O analito é previamente pré-concentrado por deposição eletroquímica sobre um eletrodo adequado. A etapa de detecção consiste na aplicação de um potencial e no registro de corrente gerada, que é proporcional à concentração do analito. A DPASV é capaz de determinar vários metais pesados a concentrações extremamente baixas, sendo um método sensível, rápido e aplicável em ampla faixa de acidez. A técnica oferece alta capacidade na solução de problemas de análises de traços (PRESA et al., 1997).

2.8.1. Metal lábil e não-lábil

Os metais pesados-traço são encontrados em águas naturais sob diversas formas físico-químicas, incluindo íons hidratados, complexos inorgânicos e orgânicos e partículas coloidais; estão também presentes sob formas adsorvidas ou inclusas em colóides heterogêneos e partículas suspensas. Estas espécies químicas exibem comportamento geoquímico diferente (interação, transporte e destino de metais) e efeitos biológicos (biodisponibilidade, acumulação e toxicidade) (HIRAIDE, 1992). Para avaliar os

fatores que controlam as concentrações de metais em águas naturais, sua reatividade química, biodisponibilidade e toxicidade, é necessário que se conheça a forma em que o metal se encontra, se ele está presente na forma dissolvida (em solução) ou em forma particulada. Segundo NÜRNBERG (1983), a primeira forma é a mais perigosa. Em geral, as espécies não complexadas e inorgânicas são mais tóxicas para a vida aquática (SMIES, 1983).

A biodisponibilidade de metais como zinco, cádmio, chumbo e cobre é altamente dependente da fração metálica que se encontra livre, em oposição, àquela que está aprisionada ou circundada por ligantes, adsorvida em uma superfície sólida, ou existindo na forma de precipitado.

A natureza exata das formas em que os metais-traço solúveis ocorrem na água do mar foi avaliada por LERMAN (1973) e FLORENCE (1977). ZIRINO e HEALY (1972), utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica (ASV), observaram a presença de metais na forma iônica livre (Cd, Cu, Pb e Zn) em águas naturais. A técnica de ASV usada para a especiação química em águas consiste na determinação da fração lábil (fracamente complexada) e da fração total de metais. A diferença entre estas frações tem sido chamada de fração não-lábil (fortemente ligada). Esta considera o metal ligado a complexos inertes e outras formas inertes, como partículas coloidais (FLORENCE, 1977).

Determinações da fração lábil por ASV em pH natural indicam a concentração do metal que está presente como íon livre, complexos inorgânicos simples e, possivelmente, complexos orgânicos fracos. A determinação é, normalmente, conduzida em solução levemente ácida (tampão acetato pH 5,0). Acidificação subsequente ao pH 3,0 libera os metais das formas de complexos orgânicos fortes, colóides orgânicos e inorgânicos e a porção adsorvida ao material em suspensão (JORDÃO, 1983).

2.8.2. Influência das substâncias húmicas na especiação de metais

Na maioria dos sistemas aquáticos, os ácidos orgânicos naturais constituem uma fonte de ligantes para elementos-traço. Em águas naturais, as espécies metálicas presentes podem estar associadas a partículas sólidas, assim como a vários complexantes, na fase dissolvida. Os complexantes

podem ser inorgânicos (CO_3^{2-} , Cl^- , OH^-) ou orgânicos (substâncias húmicas). Estas associações podem alterar a especiação química do metal, influenciando sua distribuição, seus mecanismos de transporte e destino, além da sua biodisponibilidade. Conseqüentemente, devem também influenciar profundamente os efeitos tóxicos do metal frente à biota (ALLEN et al., 1996).

A especiação de cobre foi avaliada em quatro rios do sudeste da Nova Inglaterra (EUA). Os resultados mostraram que tanto a matéria orgânica como a complexação por sulfetos controlam as concentrações do íon Cu^{2+} . Nos meses de inverno, quando as concentrações de matéria orgânica dissolvida e sulfetos metálicos eram mínimas, as concentrações do íon metálico livre mostraram-se cerca de cem vezes maiores que nas demais estações do ano (ROZAN e BENOIT, 1999).

Substâncias húmicas são formadas com a decomposição de plantas e de tecidos de animais por processos químicos, microbiológicos e biológicos que tendem a produzir estruturas químicas complexas. São os componentes orgânicos principais de sedimentos e solos e aparecem em águas naturais, solos, sedimentos marinhos e de lagos e outros depósitos naturais, em baixas concentrações (CARTER et al., 1992). Essas substâncias podem constituir 95 % do total da matéria orgânica dissolvida em sistemas aquáticos e, freqüentemente, suas quantidades são iguais ou maiores que as concentrações de íons inorgânicos presentes.

Substâncias húmicas contêm grupos funcionais ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, etc.) que podem formar quelatos estáveis com íons metálicos, diminuindo a toxicidade de metais, como o Cu e/ou aumentar a disponibilidade biológica como, por exemplo, o Fe (LUBAL et al., 2000). Os cátions metálicos, ao interagirem com moléculas húmicas, deslocam átomos de hidrogênio de seus grupamentos funcionais, resultando na formação de sais complexos, nos quais o metal liga-se à parte aniônica da molécula. Os cátions metálicos também podem permanecer livres e serem adsorvidos por mecanismo de troca. Como resultado, esses sais possuem alta capacidade de troca residual (LAMIM, 1995).

A quantidade de cada uma das várias formas físico-químicas potenciais de ocorrência de metais em águas naturais é função do potencial de oxirredução, do pH e da composição orgânica e inorgânica da água. O pH e o

potencial de oxirredução controlam a solubilização ou aglomeração e, dessa forma, a subsequente sedimentação dos metais e a sua ligação. 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 (PEREIRA JÚNIOR, 1995). Segundo JORDÃO (1990), substâncias húmicas de solos e sedimentos influenciam a solubilidade de íons metálicos presentes na solução do solo e em águas naturais por meio de sua peculiar capacidade de adsorção de cátions, que é altamente dependente da concentração hidrogeniônica do meio.

O cobre foi o elemento retido em maior proporção por suspensões de ácidos húmicos, sob valores intermediários de pH, quando comparado com o Cd, Pb e Zn (JORDÃO, 1990).

2.8.3. A técnica voltamétrica e a especiação de metais

Segundo URE e DAVIDSON (1995), na voltametria de redissolução anódica, cuja sigla em inglês é ASV, estão envolvidas duas etapas:

- 1 – a primeira consiste na eletrodeposição dos íons metálicos em um eletrodo de mercúrio e
- 2 – na segunda etapa do procedimento, eleva-se, gradualmente, o potencial do eletrodo de mercúrio e os metais depositados são redissolvidos sucessivamente.

Como resultado disso, obtém-se corrente elétrica que reflete o nível de espécies eletro-redutíveis, inicialmente presentes. Como a voltametria é uma técnica eletroquímica que trabalha com mudanças de corrente resultantes do processo de eletrólise da solução, decorrentes de uma varredura de potencial, obtêm-se como resultado voltamogramas em forma de picos ou curvas voltamétricas (Figura 1).

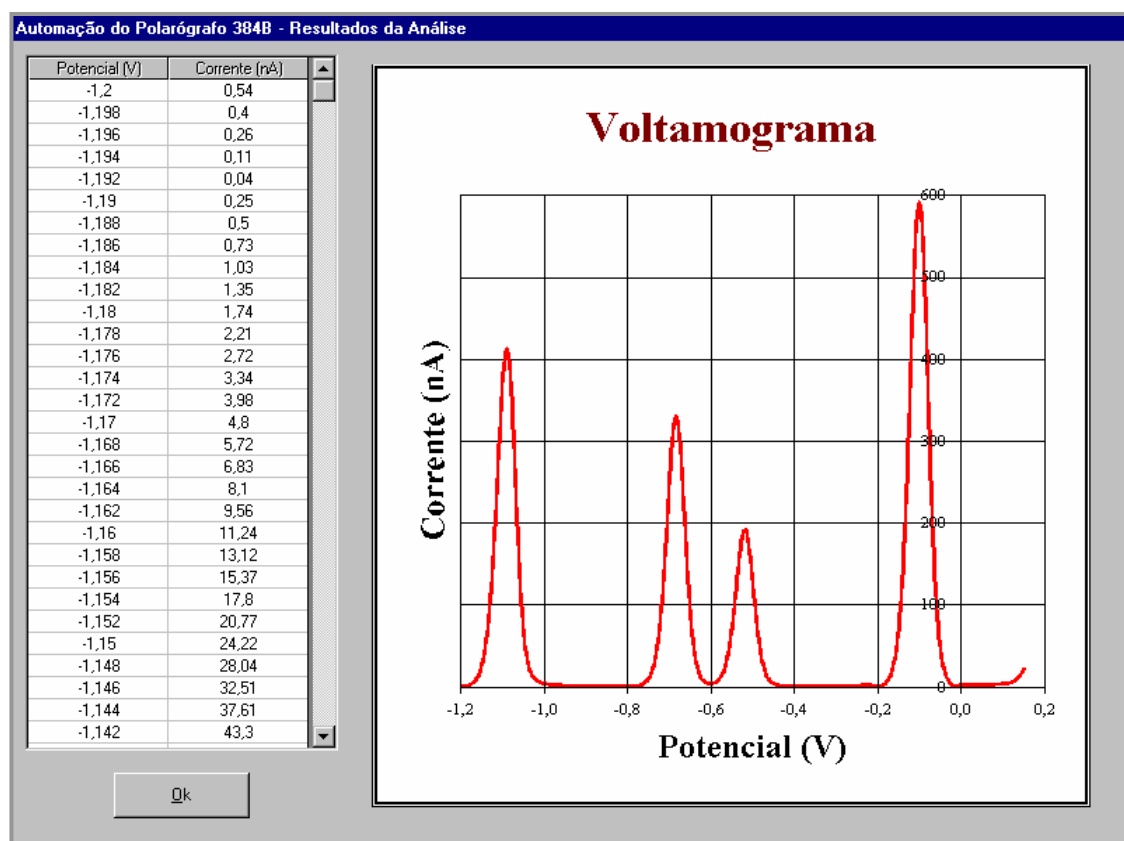


Figura 1 – Voltamograma obtido após o interfaceamento do polarógrafo PAR (“Princeton Applied Research”), modelo 384B, da EG&G, com o microcomputador.

Uma maior sensibilidade pode ser obtida se forem aplicados pequenos pulsos de voltagem caracterizando a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, cuja sigla em inglês é DPASV (URE e DAVIDSON, 1995).

A DPASV é de grande utilidade na análise de metais em concentrações em níveis de traços, pois limites de detecção baixos são obtidos. Segundo LOCATELLI et al. (1999), a DPASV é uma das melhores técnicas para se determinar, simultaneamente, elementos em níveis de ultra-traços e a um baixo custo. URE e DAVIDSON (1995) afirmam que a sensibilidade desta técnica permite a detecção de elementos traços em níveis de concentração em torno de 10^{-9} mol L⁻¹. É esta a razão do grande interesse por esta técnica, além de usar aparelhagem simples e ser de fácil aplicação. A determinação de quantidades muito pequenas da espécie em estudo é conseguida à custa da concentração prévia, sem necessidade de extração por solventes, permuta iônica, ou outras técnicas separativas, que possam produzir contaminações.

Dentre as técnicas mais apropriadas para a determinação da fração lábil dos metais destaca-se a DPASV. Esta técnica determina os níveis das espécies metálicas lábeis eletroativas presentes em uma amostra aquosa. A resposta eletroquímica fornece o conteúdo de íons metálicos hidratados juntamente com os complexos metálicos presentes, que são rapidamente dissociados na camada de difusão (ao redor do eletrodo de mercúrio). O metal lábil pode ser medido em amostras a pH natural ou depois do pH ser ajustado pela adição de tampão acetato pH 5, por exemplo.

Segundo URE e DAVIDSON (1995), estudos de especiação, utilizando a DPASV, têm sido realizados para três diferentes pesquisas:

- 1 – como procedimento analítico para a determinação do conteúdo total de metais a partir de frações de amostras submetidas a processos específicos de separação;
- 2 – para diferenciação entre as espécies metálicas “lábeis” e “não-lábeis”;
- 3 – para avaliar a estabilidade de complexos metálicos presentes.

Técnicas voltamétricas possuem a vantagem de serem capazes de determinar os estados de oxidação de elementos, permitindo a especiação dos mesmos (FLORENCE, 1982_b). Porém, segundo Vydra et al. (1976) e Wang (1985), a principal limitação da ASV, em comparação com as técnicas espectroscópicas, é que os elementos a serem determinados devem ser capazes de formar amálgama com o mercúrio, citados por LOCATELLI et al. (1999).

Assim, a DPASV é principalmente usada para metais que formam amálgamas com o mercúrio (Cu, Cd, Zn, Pb, Bi, Tl e Sb, por exemplo), destacando-se o seu uso para monitoramento de metais pesados em amostras ambientais como, por exemplo, Cd, Zn, Pb e Cu (URE e DAVIDSON, 1995).

2.8.4. Eletrólito de suporte e sua purificação

Eletrólito de suporte é a solução na qual se adicionam as amostras já prontas para análise; sua principal característica é estabilizar a espécie, ou espécies, que são analisadas, além de proporcionar um aumento no coeficiente de difusão, isto é, permitir um aumento no grau de movimento dos íons na solução ou causar pouca resistência à migração dos mesmos. Isto significa que

o eletrólito deve ter boa condutividade. Se possível este eletrólito deverá ter característica extra de inibir, com o efeito exatamente oposto ao descrito acima, possíveis interferências na análise (INSTRUTÉCNICA, sd.).

Um tamponamento com eletrólito de suporte é favorável para análises de águas naturais, pois o pH destas amostras podem variar. Determinações de Zn (II) por DPASV em solução ácida não é viável, pois a redução do Zn (II) no eletrodo de mercúrio é mais negativa que, ou equivalente, ao potencial de redução de íons hidrogênios (CROSMUN, 1975).

Entre as várias soluções eletrolíticas, o tampão acetato 1 mol L^{-1} pH 5,7 tem sido utilizado com sucesso na determinação de Zn, Cd, Pb e Cu por ASV com eletrodo de mercúrio de gota suspensa, cuja sigla em inglês é HMDE (SINKO, 1970).

A especiação de metais, em águas naturais, por DPASV requer o uso de água bidestilada ou deionizada para a preparação de soluções-padrão dos metais, solução de eletrólito de suporte e para as etapas de diluição. Preliminarmente, estudos mostraram que a contaminação por metais pesados pode ser encontrada na água deionizada, esta pode ser purificada a partir de técnicas que utilizam resinas trocadoras catiônicas (JORDÃO, 1983).

A purificação do eletrólito de suporte é um passo importante para a especiação de metais por DPASV, pois níveis relativamente altos de metais pesados são normalmente encontrados nestas soluções.

A purificação do eletrólito de suporte utilizando resina trocadora catiônica é largamente empregada e leva a resultados satisfatórios. Dentre as várias resinas catiônicas disponíveis, a resina CHELEX 100 é uma das mais empregadas.

JORDÃO (1983), utilizou a resina CHELEX 100 para a purificação da solução de citrato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0. Os valores metálicos (em ng mL^{-1}) antes da purificação eram 140; 3,5; 240 e 25 para o Zn, Cd, Pb e Cu, respectivamente. Após a purificação, os níveis foram inferiores a 1 ng L^{-1} .

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Caracterização da área em estudo

3.1.1. A bacia do Rio Turvo Limpo

A área deste estudo abrange os cursos d'água Ribeirão São Bartolomeu e rios Turvo Sujo e Turvo Limpo, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Doce, que cortam o município de Viçosa (MG). O Rio Turvo Limpo nasce na região do município de Paula Cândido (MG). Estes municípios estão localizados na Zona da Mata de Minas Gerais e apresentam uma população de 64.864 e 9.037 habitantes, respectivamente, segundo o censo do ano de 2000, realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2001).

SANTOS (2001), utilizando o método do flutuador (MATOS et al., 2000), determinou a vazão dos cursos d'água avaliados neste trabalho no dia 17 de julho de 2001. O Ribeirão São Bartolomeu apresentou vazão de $0,31 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ na localidade conhecida como Barrinha. O Rio Turvo Sujo apresentou valores de vazão de $0,58 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (antes da confluência com o Ribeirão São Bartolomeu, na localidade conhecida como Barrinha) e de $1,28 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (depois da confluência com este ribeirão, na localidade conhecida como Duas Barras). O Rio Turvo Limpo apresentou valor de vazão de $1,10 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (antes da confluência com o Rio Turvo Sujo, na localidade conhecida como Duas Barras).

A microbacia hidrográfica do Ribeirão São Bartolomeu integra a bacia do Rio Turvo Limpo e encontra-se totalmente localizada no Município de Viçosa, entre as coordenadas geográficas de 20°48'24" latitude sul e 42°53'20,6" longitude oeste (COMBASB, 1994). Esta microbacia é formada pelos córregos Santa Catarina, Engenho, Paraíso, Posse, Palmital e Araújo (VILELA, 1998), com área total de 5.510 ha (18,48% da área do município). Segundo dados do Departamento de Engenharia Florestal da UFV, a microbacia do ribeirão possui perto de 440 nascentes (FOLHA DA MATA, 2001). O Ribeirão São Bartolomeu deságua no Rio Turvo Sujo, na localidade conhecida como Barrinha. Este rio, por sua vez, encontra-se com o Rio Turvo Limpo, na localidade conhecida como Duas Barras.

Em seu percurso, o Ribeirão São Bartolomeu corta também o campus da Universidade Federal de Viçosa (UFV), situado a montante do núcleo urbano do município. No interior do campus, este ribeirão sofre cinco barramentos consecutivos, sendo que os lagos formados prestam-se à múltiplos usos, dentre os quais destacam-se: abastecimento de água da UFV e da cidade (cerca de 70% da população urbana), irrigação, recreação (pesca) e composição paisagística (SOUZA, 1999).

A região apresenta uma topografia fortemente acidentada, com porções reduzidas de área plana. Consta, ainda, de vales cujos fundos correspondem ao leito maior, periodicamente inundável, seguido de terraços assimétricos onde é mais freqüente a prática de agricultura e a presença de habitações (VILELA, 1998). Os processos de expansão urbana e de implantação de pastagens e cultivos agrícolas provocaram a substituição da vegetação nativa. Atualmente, as matas remanescentes são constituídas por vegetação secundária, e encontram-se dispersamente localizadas nos topos de morros.

O clima da região enquadra-se no tipo Cwa (clima de inverno seco e verão chuvoso), de acordo com a classificação de Köppen, com temperatura do mês mais frio inferior a 18°C e, do mês mais quente, superior a 22°C (BARUQUI, 1982).

3.2. Calibração dos aparelhos utilizados nas determinações analíticas dos metais

As determinações das concentrações metálicas totais foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica em chama ar-acetileno ou acetileno-óxido nitroso, conforme o caso.

PEREIRA (2000) avaliou, previamente, a calibração do espectrofotômetro de absorção atômica utilizado nos experimentos aqui conduzidos. Para tanto foram feitas análises de padrão de sedimento, fornecido pela “National Institute of Standard & Technology”, nº 2704. Os resultados mostraram que os valores obtidos para o Zn(II) ($447 \mu\text{g g}^{-1}$) e Al(III) (6,10%) encontram-se na faixa dos valores certificados.

A avaliação da calibração do polarógrafo, utilizado nos experimentos deste trabalho, foi realizada por MAYRINK (1999) por meio de determinações analíticas de Pb (II), Cd (II), Zn (II) e Cu (II) do sedimento-padrão referido acima. As análises foram feitas, comparativamente, por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando o espectrofotômetro empregado nas medidas de concentração dos experimentos deste trabalho, e por polarografia, cuja técnica utilizada foi a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Os valores obtidos por absorção atômica e por polarografia não diferem em nível de 95% de confiança, exceto para os obtidos para o cádmio. Para este elemento, os resultados obtidos por absorção atômica e por voltametria foram concordantes, porém discordantes em relação ao valor certificado. Tal fato, provavelmente, ocorreu devido à diferenças no processo de digestão das amostras, o que, enfim, não invalida a metodologia voltamétrica proposta.

3.3. Coleta e preparação das amostras de água

Vidrarias foram previamente enxaguadas, em seqüência, com solução de ácido nítrico comercial ou ácido clorídrico a 10% (v/v) e água deionizada. No Quadro 5 estão mostrados os diferentes grupos de amostras coletadas. Frascos de polietileno de 1 L de capacidade foram enxaguados, em seqüência, com banho de detergente concentrado, solução de HCl a 10% (v/v) e água deionizada para a coleta das amostras do grupo 1. Frascos de 1 L de

capacidade utilizados para a coleta das amostras do grupo 2 foram enxaguados com solução de HCl a 10% (v/v) e água deionizada. Para a coleta das amostras do grupo 3 utilizaram-se frascos de vidro, transparentes, com capacidade de 100 mL e esterilizados em estufa a 180 °C. Frascos de 2 L de capacidade foram enxaguados, em seqüência com banho de detergente concentrado e água deionizada e utilizados para a coleta das amostras do grupo 4. As amostras do grupo 5 foram coletadas em frascos de vidro de 250 mL de capacidade e previamente enxaguados, em seqüência, com solução de HNO₃ a 10% (v/v) e água deionizada. Frascos de polietileno de 2 L de capacidade, utilizados para a coleta das amostras do grupo 4, e os frascos de incubação para a determinação de DBO foram limpos com detergente e enxaguados com água destilada em abundância.

Quadro 5 – Grupos de análise das amostras de água

GRUPO	FINALIDADE
1	DBO, DQO, nitrogênio amoniacal e nitrogênio total
2	Nitrato, material em suspensão e metais (concentração total e especiação)
3	Análise microbiológica
4	Sólidos totais e sedimentáveis
5	Cl ⁻ e P-PO ₄ ³⁻ (concentração total)

As amostras de água foram coletadas em Viçosa e Paula Cândido (MG), no Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo (Figura 2). As coletas efetuaram-se nos meses de julho, agosto e setembro de 2001, no período de estiagem.

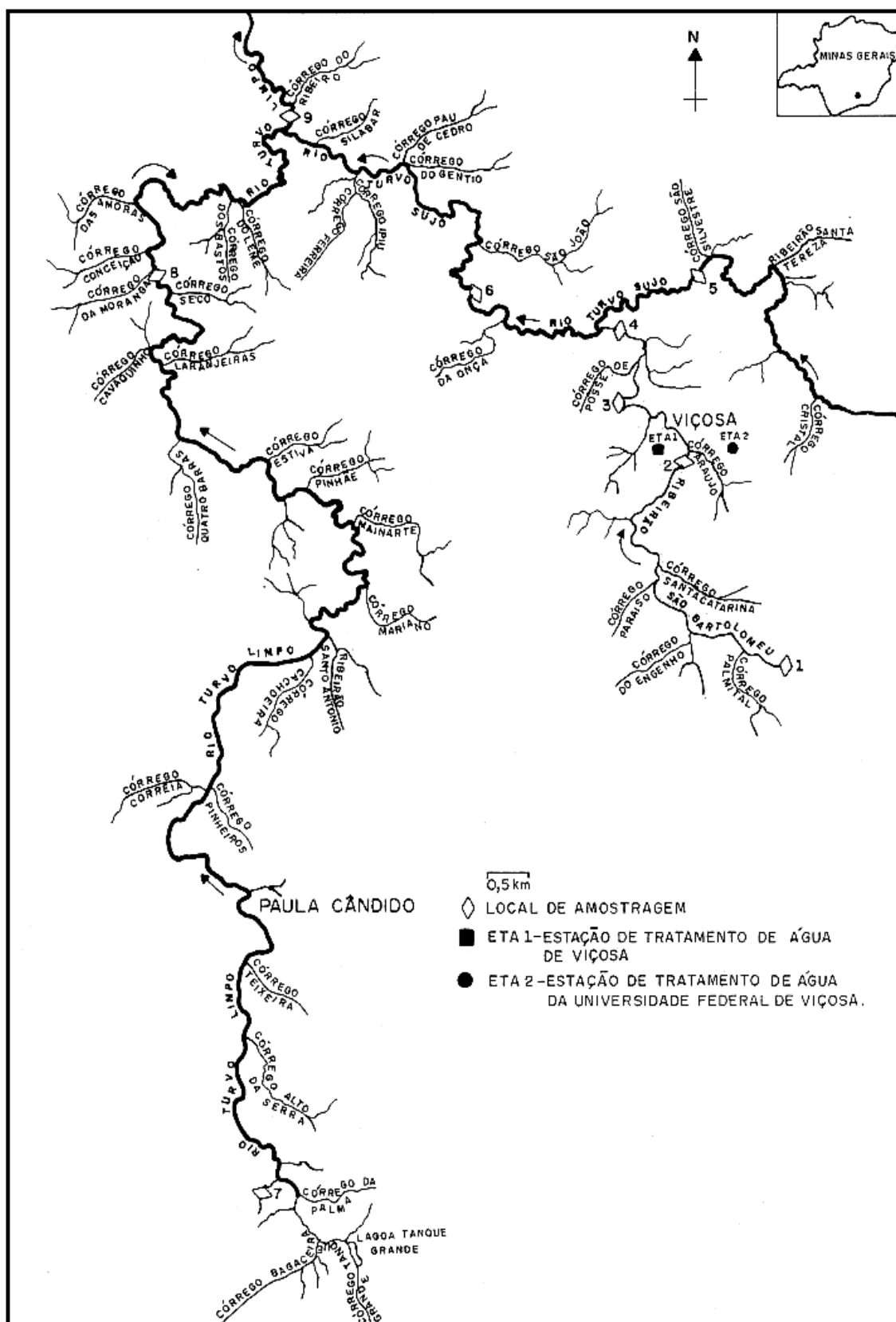


Figura 2 – Localização dos sítios de amostragem.

Ao longo do curso d'água do Ribeirão São Bartolomeu foram escolhidos quatro sítios de coleta, distribuídos da seguinte forma: sítio 1 - nascente do Ribeirão São Bartolomeu, na localidade denominada Paraíso (onde se considera não haver contaminação por esgotos), sítios 2 (localizado na Lagoa da FUNARBE, em frente ao supermercado da FUNARBE, no ponto de captação de água da ETA I), 3 (localizado no Bairro Nova Era) e 4 (na localidade conhecida como Barrinha) – a jusante de descargas de esgotos domésticos. No Rio Turvo Sujo foram escolhidos dois pontos de coleta dispostos a montante (sítio 5, no bairro Silvestre) e a jusante (sítio 6, na localidade conhecida como Duas Barras) do ponto de encontro com o Ribeirão São Bartolomeu. Ao longo do Rio Turvo Limpo, as coletas foram realizadas em três pontos: sítio 7 (nascente, localizada no município de Paula Cândido) e sítio 8 (na localidade conhecida como Varginha), a montante, e sítio 9 (na localidade conhecida como Duas Barras), a jusante, da confluência com o Rio Turvo Sujo.

Como referência de região não-contaminada, foram utilizados valores obtidos por PEREIRA (2000), a partir da coleta de amostras em apenas um local, na fonte do Rochedo, localizado no sítio Santo Amaro, no município de Araponga (MG).

Foi realizado um evento de amostragem, em triplicata, em cada sítio. A coleta das amostras foi feita manualmente, com auxílio de um coletor de PVC e depois transferidas para frascos de polietileno de um litro de capacidade, previamente descontaminados no laboratório, como já descrito anteriormente. Os frascos foram identificados, especificando o ponto de coleta.

Todos os frascos utilizados na coleta das amostras destinadas às análises de todos os grupos foram enxaguados três vezes com água do próprio local de coleta, antes da amostragem. As amostras foram coletadas a cerca de 10 cm abaixo da superfície líquida. As medidas de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução nas amostras de água foram feitas no próprio local de amostragem.

As amostras foram transportadas até o laboratório em caixas de isopor contendo gelo, sendo em seguida refrigeradas a 4 °C e analisadas em triplicata no prazo não superior a 24 horas. Este período de 24 horas após a coleta é, segundo *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 1998), o recomendado para amostras de água não submetidas à

preservação com agentes químicos.

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

3.4. Tratamento prévio das amostras no laboratório

Na avaliação da concentração de nitrato, metal no material em suspensão e especiação de metais foi feita a filtração da amostra, logo após a coleta, como estratégia preliminar de fracionamento. Esta filtração usualmente é feita com o uso de filtros de membrana de acetato de celulose, nitrato de celulose ou polycarbamato, de porosidade 0,45 μm de diâmetro. Este processo divide os componentes da amostra nas frações “solúvel” e “insolúvel” (URE e DAVIDSON, 1995). Com esta finalidade, cerca de 300 mL das amostras de água foram filtradas, com auxílio de uma bomba de vácuo, marca FABRE PRIMAR, modelo 341, em filtros de membrana de acetato de celulose, marca Sartorius, de porosidade 0,45 μm .

Durante a filtração, os primeiros 60 mL foram descartados, para que fosse possível relavar o frasco coletor com a própria amostra para eliminar possíveis contaminações devidas à placa porosa utilizada no processo de filtração.

3.5. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução

Os valores de pH, temperatura, condutividade elétrica e potencial de oxirredução foram determinados no próprio local de amostragem, utilizando-se um medidor portátil de pH, temperatura, condutividade elétrica e potencial de oxirredução. As determinações foram realizadas mediante a introdução, em recipiente próprio do aparelho, de pequeno volume de água a ser analisada (cerca de 50 mL). As determinações foram feitas no mesmo volume de água, com o mostrador digital indicando o parâmetro a ser medido.

Em etapa anterior às determinações, foi realizada a calibração do aparelho utilizando para as medidas de pH soluções-padrão de pH 4,0 e 7,0 e,

para a condutividade elétrica, solução de KCl 0,01 mol L⁻¹ (com condutividade padrão de 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

Os valores das concentrações de oxigênio dissolvido, em mg L⁻¹, foram obtidos utilizando-se um medidor portátil de oxigênio dissolvido. As determinações foram realizadas mergulhando o eletrodo sensível ao O₂ na amostra de água. Antes das determinações, o aparelho foi calibrado, 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 acima, foi realizada a calibração para o valor de 100 mg L⁻¹ de O₂, com o eletrodo suspenso no ar.

3.6. Determinação da DBO

O teste de DBO quantifica a matéria orgânica degradável de forma aeróbia. Sendo determinada pela quantidade de oxigênio necessário para essa degradação em corpos receptores. Amostras do efluente, contendo concentrações adequadas de microrganismos aeróbios e nutrientes, são incubadas por determinado período de tempo, a 20±1 °C.

A determinação da DBO foi realizada seguindo-se a metodologia descrita nas Normas Técnicas da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA MG, 1997), que se baseia na diferença entre as concentrações de oxigênio dissolvido (OD), antes e após a incubação das amostras a 20 °C por cinco dias.

As análises das amostras de água (grupo 1) foram realizadas no Laboratório de Qualidade da Água, do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV. Os valores de pH das amostras de água (grupo 1) foram corrigidos entre 6,5 e 7,5 com solução de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, quando necessário. Estes reagentes foram utilizados em concentrações de 1 mol L⁻¹, 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).

Para que a análise seja considerada correta, a concentração de oxigênio dissolvido não deve reduzir-se a valores muito baixos de concentração de oxigênio dissolvido, que venham a se tornar fator limitante ao pleno desenvolvimento das bactérias. Por essa razão, na presença de elevadas concentrações de matéria orgânica biodegradável, torna-se necessário diluir as amostras com água de diluição (solução-nutriente).

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, que pode ser considerada como sendo de 50% do valor determinado para DQO. Os volumes de amostra medidos foram obtidos segundo a escala apresentada no Quadro 6.

Quadro 6 – Relação entre DBO estimada e o volume de amostra a ser pipetado para os frascos de incubação

DBO estimada (mg L ⁻¹)	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 ± 1 °C, termostaticamente controlada em incubadora para DBO, por cinco dias.

O preenchimento dos frascos foi efetuado cuidadosamente, de modo que não permitiu a 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 fim de verificar se a solução-nutriente (água de diluição) foi responsável pelo consumo de oxigênio dissolvido, amostras dessa solução foram submetidas a procedimento idêntico de incubação. O consumo de oxigênio dissolvido devido à solução-nutriente não deve ser 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. 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 98% (m/v), com vigorosa agitação. Uma alíquota de 100 mL da solução obtida, como descrito anteriormente, foi transferida para frascos de Erlenmeyer de 250 mL, onde foram adicionadas, 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 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$.

3.7. Determinação da DQO

A determinação da DQO foi realizada no Laboratório de Qualidade da Água, do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, segundo a metodologia descrita nas Normas Técnicas da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA MG, 1997). Para tanto, a determinação da DQO foi realizada pelo Método do Refluxo Aberto, onde as amostras de água (grupo 1) foram digeridas em solução fortemente ácida e com excesso de dicromato de

potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), sendo o excesso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, não reduzido, titulado com solução de sulfato ferroso.

Dessa forma, colocaram-se 20 mL da amostra de água em um balão de fundo chato, de 500 mL, contendo 6 pérolas de vidro, para a homogeneização da solução durante a fervura. Adicionaram-se 0,4 g de sulfato de mercúrio (HgSO_4) e, vagarosamente, 30 mL da mistura ácido sulfúrico 98% (m/v) – sulfato de prata, misturando para haver total dissolução do HgSO_4 . Resfriou-se a solução, a fim de evitar possíveis perdas de materiais voláteis. Adicionaram-se alíquotas de 10 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,00417 \text{ mol L}^{-1}$ e misturou-se. Com o sistema de resfriamento à água ligado, adicionaram-se, vagarosamente, mais 70 mL de solução ácido sulfúrico 98% (m/v) – sulfato de prata. Fez-se a digestão em refluxo por 2 horas. Logo após, resfriou-se a mistura. Adicionaram-se aos balões 5 gotas de solução indicadora de ferroína e titulou-se a amostra com a solução padrão de sulfato ferroso amoniacal $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ até surgimento de coloração marrom-avermelhada.

3.8. Determinação da concentração de cloreto

A determinação de cloreto foi realizada segundo a metodologia descrita no Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998), que se baseia na titulação argentimétrica dos íons cloreto.

Os valores de pH das amostras de água (grupo 5), quando requeridos, foram ajustados para a faixa de 6,5 a 9,0, com soluções de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , de acordo com a necessidade. Quando as amostras se apresentaram 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, alíquotas de 50 mL da amostra foram transferidos para frascos de 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.

3.9. Determinação da concentração de fosfato total (expresso em fósforo)

A determinação de fosfato nas amostras de água (grupo 4) foi realizada segundo a metodologia descrita no Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998). Utilizando-se uma curva de calibração espectrofotométrica, com pequenas modificações. 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 (65%, m/v) e perclórico (72%, m/v). 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, nº 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 λ de 725 nm, em cubeta de vidro com 1 cm de percurso ótico.

3.10. Determinação da concentração de nitrogênio amoniacal

A determinação de nitrogênio amoniacal em águas (grupo 1) foi realizada no Laboratório de Qualidade da Água, do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, segundo a metodologia adaptada do Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998), com a utilização do Método de Kjeldahl, por titulação. Com esta finalidade, adicionaram-se alíquotas de 10 mL da amostra de água no balão Kjeldahl de 800 mL. Ajustou-se o pH a, aproximadamente, 9,5 pela adição de solução de NaOH 1 mol L⁻¹, com o auxílio de um potenciômetro. Adicionaram-se 25 mL da solução tampão de fosfato 0,5 mol L⁻¹ para manter o pH em torno de 7,4 durante a destilação. O volume do balão foi completado para 400 mL com água deionizada e, a seguir, feita a destilação, sob uma vazão de 6 a 10 mL por

minuto, até a obtenção de 200 mL de destilado. Este foi recolhido em frasco de Erlenmeyer de 500 mL, contendo 50 mL da solução indicadora de ácido bórico a 2% (m/v). Nesta operação, a extremidade por onde sai o destilado deve estar mergulhada na solução de ácido bórico. Logo após, titulou-se o destilado com ácido sulfúrico 0,04 mol L⁻¹ até o aparecimento da cor púrpura-avermelhada.

3.11. Determinação da concentração de nitrogênio total

A determinação de nitrogênio total em águas (grupo 1) foi realizada no Laboratório de Qualidade da Água, do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, segundo a metodologia adaptada do Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998), com a utilização do Método de Kjeldahl, por titulação. Este método consiste de três etapas: digestão, destilação e titulação.

Realizou-se a digestão adicionando-se alíquota de 10 mL amostra de água ao balão Kjeldahl de 800 mL e 0,3 g de ácido salicílico comercial. Misturou-se com movimentos circulares e deixou-se em repouso por 30 minutos. Adicionaram-se 10 mL da mistura digestora de sulfato de potássio, sulfato de cobre e ácido sulfúrico. A seguir, foi feita a digestão a 380 °C até que o extrato ficou transparente. Após isso, digeriu-se por mais 30 minutos. Terminada a digestão, deixou-se esfriar e adicionou-se água lentamente até atingir o volume de 50 mL. Posteriormente, adicionaram-se 10 mL da mistura contendo hidróxido de sódio (50%, m/v) e tiosulfato de sódio (2,5%, m/v) e ligou-se o sistema de vapor.

A destilação foi realizada adicionando-se 50 mL de extrato digerido e 50 mL de NaOH (40%, m/v) no destilador e, na saída do condensador, adaptou-se um frasco de Erlenmeyer de 125 mL com 10 mL de solução indicadora de ácido bórico (2% m/v). O tubo de saída foi mergulhado dentro da solução. Por arraste de vapor de água, foi feita a destilação à vazão de 6 a 10 mL por minuto e à temperatura de até 35 °C. Após a obtenção de 75 mL de destilado, foi feita a titulação do mesmo com solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹, até o aparecimento da cor púrpura-avermelhada.

3.12. Determinação da concentração de nitrato

A determinação de nitrato em águas (grupo 2) foi realizada segundo a metodologia descrita no Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998), 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 com a passagem das amostras de água através de filtros de membrana). Em seguida, adicionou-se 1 mL de solução de HCl 1 mol L⁻¹, seguido de aferição dos balões volumétricos com água deionizada. Em uma etapa posterior, efetuaram-se as medidas de absorbância das amostras em λ de 220 nm, em espectrofotômetro UV-Visível, com utilização de cubetas de quartzo de 1 cm de espessura.

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

3.13. Análise microbiológica

A análise microbiológica foi realizada no Laboratório de Qualidade da Água, do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, segundo a metodologia descrita no Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998), com a utilização do Sistema Cromogênico para identificação e quantificação de coliformes totais e *E. coli* nas amostras de água. Com esta finalidade, as amostras foram diluídas com água estéril de 1:10 até 1:1x10⁹ (dependendo do grau de contaminação). Em frascos esterilizados, contendo 100 mL das amostras diluídas, foi adicionado o substrato comercial Colilert da marca IDEXX Laboratories, Inc. Agitaram-se os frascos várias vezes para facilitar a dissolução do substrato. Colocaram-se as amostras em cartelas que foram seladas, utilizando-se uma seladora mecânica. Posteriormente, as amostras foram incubadas, por 24 horas a 35±0,5 °C.

A determinação de coliformes totais foi feita com a contagem do número de concavidades da cartela que se apresentaram com a coloração amarela. A leitura para *E. coli* realizou-se com uso de uma lâmpada fluorescente, efetuando-se a contagem do número de concavidades que se apresentavam fluorescentes. De posse dos números das concavidades amarelas e fluorescentes, consultou-se a tabela de número mais provável (NMP), sendo o valor obtido, após ser multiplicado pelo fator de diluição, o NMP de coliformes totais e *E. coli* presentes em 100 mL da amostra.

3.14. Sólidos totais (ST)

Esta determinação foi realizada no Laboratório de Qualidade da Água, do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, segundo a metodologia descrita no Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998). Para tanto, cadinhos foram colocados em estufa (103 –105 °C, por 1 hora), para posterior determinação da massa desses recipientes (tara). Logo após, os cadinhos foram preenchidos com um volume conhecido das amostras, suficiente para produzir um resíduo entre 10 e 200 mg. Após a desidratação das amostras em banho-maria, os cadinhos foram colocados em estufa para secagem do material residual a 103-105 °C, por 1 hora; após decorrido este tempo, os cadinhos, com o resíduo final, foram retirados da estufa, colocados em dessecador e, finalmente, tiveram sua massa determinada em balança analítica.

3.15. Sólidos sedimentáveis (SS)

Esta determinação foi realizada no Laboratório de Qualidade da Água, do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, segundo a metodologia descrita no Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998). Com esta finalidade, encheram-se os cones de Imhoff até a marca de 1 L com as amostras. Após um tempo de sedimentação de 45 minutos, com o auxílio de um bastão de vidro, agitaram-se, cuidadosamente, as amostras junto às bordas superiores dos cones (foram dadas cerca de três voltas com o bastão), deixando as amostras sedimentarem por mais 15

minutos. Decorrido o período de 1 hora de sedimentação, foi feita a determinação do volume de sedimentos acumulados no fundo do cone.

3.16. Determinação da concentração total de metais

A determinação da concentração total de Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Ni, Cu, Pb e Zn foi adaptada do procedimento descrito no Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998). Para isso, foram transferidos 100 mL de amostra de água (não-filtrada, grupo 2) para béqueres de vidro de 250 mL. Adicionaram-se, então, 10 mL de mistura ácida 1:1 (v/v) dos ácidos nítrico (65%, m/v) e perclórico (72%, m/v), 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 a filtração do conteúdo dos béqueres em papel-filtro quantitativo da marca QUANTY JP, nº 41, os filtrados foram recolhidos em balões volumétricos de 25 mL, sendo o volume destes aferidos com solução de ácido nítrico a 1% (v/v). Dessa forma, a amostra foi pré-concentrada em quatro vezes. 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. As concentrações metálicas de Cu, Pb e Zn nas soluções foram, também, determinadas por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial.

A concentração de Cd nas amostras de água foi determinada por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Esta técnica permite avaliar a concentração de quatro elementos simultaneamente, tais como Cd, Cu, Pb e Zn. Neste trabalho não foi feita a determinação da concentração de Cd por espectrofotometria de absorção atômica em função de problemas técnicos.

3.17. Determinação da concentração de metais no material em suspensão

O material em suspensão foi obtido por filtração de 300 mL das amostras de água (grupo 2), tal como descrito no item 3.4.

Logo após a filtração, as membranas filtrantes contendo o material em suspensão, foram secas ao ar, por 48 horas. O material em suspensão obtido foi submetido à digestão em forno de microondas, segundo metodologia adaptada da literatura (TORRES, 1992). Com esta finalidade, as membranas filtrantes foram transferidas para tubos de digestão apropriados, adicionando-se, em seguida, 6 mL de HNO₃ (65%, m/v), 1 mL de H₂O₂ (30%, v/v) e 4 mL de HF (40%, m/v). Após esta etapa, os tubos foram transferidos para o forno de microondas, sendo então feita a digestão.

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

3.18. Coeficiente de distribuição (K_d)

Este parâmetro fornece a relação entre a concentração do metal no material em suspensão (mg kg⁻¹) e a concentração do metal solúvel na água (mg L⁻¹).

O parâmetro K_d permite que os aspectos relacionados ao transporte e à partição do metal entre a água e os sólidos em suspensão sejam interpretados convenientemente.

3.19. Dureza

A dureza das amostras de água foi determinada pela fórmula:

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

descrita no Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998), em que as concentrações de cálcio e magnésio foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, conforme descrito no item anterior.

3.20. Especificação de metais em água

3.20.1. Purificação dos eletrólitos de suporte

A especificação de metais em água por DPASV foi feita utilizando-se como eletrólitos os tampões citrato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH $3,0 \pm 0,02$ e acetato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH $5,0 \pm 0,02$. Este para a determinação da fração metálica “lábil” (fracamente complexada), enquanto que o primeiro para a determinação das frações metálicas total e solúvel. Estas soluções foram previamente purificadas utilizando resina trocadora catiônica CHELEX-100.

Para tanto, foi feito o preparo da coluna, deixando a lã de vidro mergulhada em solução de HNO_3 2 mol L^{-1} por, aproximadamente, 10 minutos. Lavou-se bem a lã de vidro com água deionizada e, logo após, foi fixada no fundo da coluna. Passou-se água deionizada para retirar as bolhas de ar, quando presentes. Colocou-se a resina em um béquer e adicionou-se água deionizada, logo após verteu-se na coluna. Com o uso da resina, deve-se passar solução de HNO_3 2 mol L^{-1} para retirada de metais e lavar, em seguida, com bastante água deionizada. Condicionou-se a resina passando água deionizada, 50 mL de acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 7,0 e água deionizada, em sequência. Finalmente, as soluções dos eletrólitos foram passadas pela coluna por duas vezes, obtendo a purificação satisfatória (Apêndice C – Figuras 4 e 5).

3.20.2. Otimização dos parâmetros das análises voltamétricas

Foram realizadas diversas análises preliminares a fim de otimizar os parâmetros para a especificação dos metais nas amostras de água. Para isso, nestas análises, foram utilizadas como amostras água de diferentes pontos de coleta no Ribeirão Bartolomeu. Foram testados diferentes volumes de amostras, tais como 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 mL, bem como diferentes parâmetros do instrumento voltamétrico, em que o tempo de deposição assumiu valores de 60, 120 ou 180 segundos. Os resultados práticos de otimização não estão aqui apresentados.

3.20.3. Análise das amostras de água por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial

A especiação dos metais Cd, Cu, Pb e Zn foi realizada segundo o procedimento descrito por JORDÃO (1983), com algumas adaptações. Com esta finalidade, em cubas voltamétricas, foram adicionados 5 mL de eletrólito de suporte, previamente purificado, 0,1 mL de amostra de água (filtrada do grupo 2). As concentrações metálicas de Cu, Cd, Pb e Zn nas soluções foram determinadas por polarografia utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. A calibração foi feita com o uso do método de adição-padrão, em todos os casos, através de três adições de 0,05 mL de soluções-padrão dos metais com concentração de 2,5 mg L⁻¹.

Nas análises foram utilizados como parâmetros voltamétricos: tempo de desoxigenação inicial de 240 segundos, tempo de desoxigenação feita após cada nova adição de solução-padrão de 60 segundos, tempo de deposição de 120 segundos, tempo de equilíbrio de 5 segundos, altura do pulso foi de 20 mV, 2 mV de incremento de varredura, potencial de deposição inicial de -1,2 V, potencial de deposição final de 0,15 V e gota de mercúrio de tamanho médio (segundo instruções do manual do aparelho que permite gotas de três tamanhos: pequeno, médio e grande).

3.20.4. Aquisição e tratamento dos dados

No controle do instrumento voltamétrico e na aquisição dos dados utilizou-se um programa desenvolvido em linguagem VisualBasic 5.0 (CUSTÓDIO, 2001), com os dados armazenados no formato ASCII, e processados por programa gráfico, Microcal Origin, versão 6.1 da Microcal.

3.20.5. Desoxigenação dos eletrólitos de suporte

Segundo MAYRINK et al. (1999), o oxigênio pode ser removido mediante a passagem de uma corrente de um gás inerte (hidrogênio ou nitrogênio) através da solução. O gás deve passar por um frasco lavador contendo água antes de ser admitido na célula a fim de saturar-se previamente

com vapor d'água e, desta maneira, não provocar a evaporação de água na célula. O tempo requerido para completar a remoção do oxigênio depende da geometria da célula, do volume da solução e da velocidade da corrente gasosa; em média bastam 10 a 15 minutos de borbulhamento do gás através da solução. A passagem do gás através da solução deve ser interrompida durante a medida, pois a agitação da solução seria prejudicial ao desenvolvimento normal das gotas de mercúrio, afetando a corrente média.

O nitrogênio foi utilizado para a desoxigenação das soluções empregadas na voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Esse gás, antes de ser borbulhado na solução, foi purificado pela passagem através de um frasco de lavagem (Figura 3, frasco B) contendo solução redutora à base de cromo(II). Nesse frasco, acrescentou-se zinco granulado puro (isento de arsênio) previamente amalgamado (proporção 1:99, respectivamente, em Hg:Zn) e, então, juntaram-se, em seqüência, soluções de cloreto de cromo(III) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl 1 mol L^{-1} . Dois outros frascos completaram a montagem, sendo um deles cheio com água (frasco A) para evitar que vestígios da solução redutora de cromo cheguem, assim, à cela voltamétrica, enquanto o outro funciona como frasco de segurança (frasco C), evitando-se o retorno da solução ácida às válvulas reguladoras da pressão de N_2 .

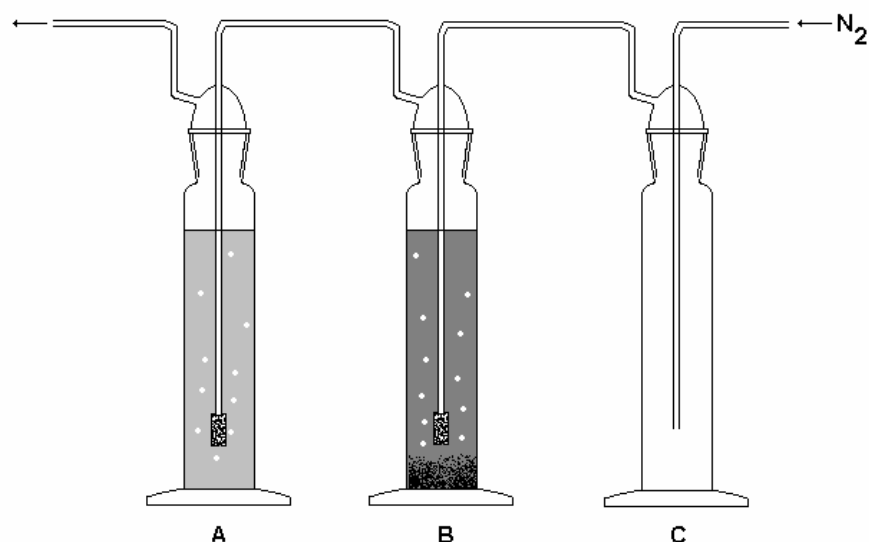


Figura 3 – Frascos lavadores para eliminar o oxigênio presente como impurezas contido no nitrogênio utilizado para desoxigenação das soluções a serem analisadas por voltametria. O frasco A contém água deionizada, o B solução redutora de cromo e o C frasco de segurança.

3.21. Instrumentos

3.21.1. Balança

Todas as pesagens foram feitas em balança analítica da marca SHIMADZU LIBROR AEX-200B, com precisão de 0,1 mg.

3.21.2. Bomba de vácuo

As amostras de água foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo da marca FABBE PRIMAR modelo 341.

3.21.3. Chapa aquecedora

A digestão das amostras de água foi feita utilizando chapa aquecedora da marca QUIMIS modelo 313A.21.

3.21.4. Espectrofotômetro de absorção atômica

Para a determinação das concentrações dos metais Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Ni, Cu, Pb e Zn, em amostras de água, foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica da Varian, modelo SpectrAA-200, equipado com corretor de absorção de fundo para determinações de Ca, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn. Os extratos foram aspirados diretamente em chama de ar-acetileno ou acetileno-óxido nitroso, conforme o caso.

3.21.5. Espectrofotômetro UV/VIS

Os íons nitrato e fosfato das amostras de água foram determinados em Espectrofotômetro UV/Visível, da marca HITACHI modelo U-2000.

3.21.6. Estufa

As vidrarias foram secas em estufa da marca FANEM modelo 315 SE.

3.21.7. Incubadora para DBO

Para a determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi utilizada incubadora para DBO da marca QUIMIS e modelo Q-315D.

3.21.8. Medidor de pH

Para a determinação de pH das soluções no laboratório foi utilizado o medidor de pH da TECNOW, modelo IRIS-7, digital, equipado com eletrodos combinados de vidro (indicador) e de prata/cloreto de prata (referência), com precisão de duas casas decimais. Este aparelho foi calibrado com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0.

3.21.9 Medidor portátil de oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido foi quantificado pelo uso de um medidor portátil à prova d'água, modelo HI-9142, fabricado pela HANNA INSTRUMENTS.

3.21.10. Medidor portátil de pH, temperatura e condutividade elétrica

As medições de pH, temperatura e condutividade elétrica das águas foram feitas utilizando um aparelho portátil da QUIMIS, modelo Q-410.

3.21.11. Microondas

A digestão dos filtros de membrana contendo o material particulado das amostras de água foi feita utilizando microondas MILESTONE, modelo Ethos Plus Microwave Labstation.

3.21.12. Microcomputador

O gerenciamento do instrumento voltamétrico e a aquisição de dados foram realizados por meio do interfaceamento com um microcomputador compatível com o padrão IBM-PC 586, 133 MHz, via interface serial padrão RS232C, e utilizando programa computacional na linguagem VisualBasic 5.0.

3.21.13. Polarógrafo

As determinações voltamétricas foram realizadas em analisador polarográfico PAR ("Princeton Applied Research"), modelo 384B, da EG&G, acoplado a uma cela polarográfica PAR modelo 303A. Essa cela é constituída de três eletrodos: eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE) como eletrodo de trabalho; eletrodo de prata / cloreto de prata, como eletrodo de referência; e um fio de platina como eletrodo auxiliar. A técnica voltamétrica empregada foi a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. A agitação da amostra foi feita com o uso do agitador modelo 305, da EG&G. Os

voltamogramas foram obtidos pelo interfaceamento com um microcomputador especificado no item 3.21.12.

A cela polarográfica 303A incorpora um reservatório de mercúrio e um capilar de vidro (120 μm de diâmetro interno), através do qual flui o mercúrio para formar a gota. Uma válvula interna permite que o fluxo de mercúrio cesse a intervalos de tempo selecionados, originando uma gota estacionária de tamanho uniforme, definido pelo usuário, em vez de uma gota crescente. As opções de tamanho da gota são: pequena, média e grande. A gota fica presa ao capilar por um período pré-determinado e é, então, dispensada mecanicamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fato de um trecho de rio estar enquadrado em determinada classe não significa, necessariamente, que ele esteja, atualmente, nessa condição, sendo um indicativo de classe a ser alcançada ou mantida, nesse curso d'água.

Os resultados obtidos neste trabalho refletiram uma situação momentânea da qualidade das águas do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo, pois foram relativos a uma amostragem de diferentes sítios destes cursos d'água. Estes resultados foram comparados com os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 20/86, para águas de Classe 3, e com dados disponíveis de outros rios, exceto aqueles obtidos pela análise das amostras coletadas nos sítios 3 e 4. Como referência de região não-contaminada, utilizaram-se dados citados por PEREIRA (2000) na Fonte do Rochedo (sítio Santo Amaro), no município de Araponga (MG).

Como mencionado no item 3.3., as amostras de água foram coletadas no período de estiagem. Neste período a vazão do Ribeirão São Bartolomeu encontrou-se muito reduzida ao longo de seu curso. Por este motivo, a montante das Quatro Pilastras, na Universidade Federal de Viçosa, as águas deste ribeirão ficaram, praticamente, retidas nas lagoas presentes no Campus desta universidade. Assim, a jusante deste local, abrangendo os sítios 3 e 4, o Ribeirão São Bartolomeu pode ser considerado como “esgoto a céu aberto”, pois suas águas são praticamente constituídas de esgotos domésticos.

4.1. A bacia do Rio Turvo Limpo

A bacia do Rio Turvo Limpo vem sofrendo crescente pressão pela ocupação urbana. Em diversas regiões, ao redor desta bacia, a evolução do uso do solo tem-se caracterizado pela substituição da vegetação natural devido a um processo de intensa urbanização como ocorre, por exemplo, no centro urbano da cidade de Viçosa. Apesar das condições físicas desfavoráveis (relevo acidentado, várzeas e fundo de vale), que acabam ocasionando problemas como erosão e assoreamento, a ocupação da área vem se acelerando, sobretudo nos últimos anos. Ao redor desta bacia, o uso do solo caracteriza-se pela presença de atividades de pecuária (criação de bovinos e caprinos, em áreas cobertas por pastagens, suinocultura e avicultura) e agrícola como, por exemplo, cultivo de café e de olerícolas.

Esta bacia possui o Ribeirão São Bartolomeu como um de seus afluentes. Em seu percurso, este ribeirão recebe em suas águas a contribuição dos esgotos sanitários de cerca de 80% da população de Viçosa. Esta contribuição corresponde à introdução de uma carga poluidora diária de 1.000.000 de litros de esgoto e 3 toneladas de matéria orgânica (DEC/SAAE, 1995, citado por SOUZA, 1997). As águas deste ribeirão, atualmente, são usadas para fins de abastecimento público, após tratamento, disposição de efluentes domésticos e comerciais e irrigação de plantações.

4.2. pH

O potencial hidrogeniônico, por definir o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução, deve ser considerado na caracterização de corpos d'água, pois os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, em consequência, alterações bruscas do pH de uma água podem acarretar a redução dos organismos presentes nesta. Valores fora das faixas recomendadas podem alterar o sabor da água e contribuir para a corrosão do sistema de distribuição de água, ocorrendo com isso uma possível extração de elementos como ferro, cobre, chumbo e zinco, dificultando, assim, a descontaminação das águas (CETESB, 2001).

Os valores de pH das amostras de água encontram-se apresentados no Quadro 7. No Ribeirão São Bartolomeu, a amostra de água do sítio 1 apresentou valor de pH 4,3 e, portanto, distante dos estabelecidos pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986) para águas de Classe 3. No sítio 1 (nascente do Ribeirão São Bartolomeu) a vazão do curso d'água é pequena e a água fica quase estagnada, sofrendo forte influência de atividades agropecuárias (plantações de cana-de-açúcar e café e criação de bovinos, eqüinos e suínos) próximas ao curso d'água. O sítio 2 localiza-se em frente a uma área de plantação e de um supermercado, situando-se nas proximidades dos locais de bombeamento de água das Estações de Tratamento de Água da cidade de Viçosa e da Universidade Federal de Viçosa. Neste sítio, o valor de pH da água apresentou-se em conformidade com os valores da referida Legislação. No entanto, no Rio Turvo Sujo, os valores de pH da água encontram-se próximos ao limite mínimo, enquanto que no Rio Turvo Limpo, os valores estão, em sua maioria, abaixo deste limite.

Os rios do Estado de São Paulo, utilizados para comparação, apresentam valores de pH concordantes com os da Legislação Brasileira (BRASIL, 1986). Por outro lado, a amostra de água de região não-contaminada (Fonte do Rochedo) apresentou valor de pH igual a 5,7, o que pode ser uma indicação do caráter ácido do solo da região onde foi coletada a amostra (em uma nascente) (PEREIRA, 2000).

JORDÃO et al. (1999_a) encontraram valores de pH iguais a 6,1 e 6,4, respectivamente, para as águas das nascentes do Ribeirão São Bartolomeu e do Ribeirão Espírito Santo (Belmiro Braga, MG). Nas águas do Ribeirão Ipanema, que cruza o Vale do Aço mineiro, os valores encontrados por JORDÃO et al. (1999) variaram entre 7,3 a 9,3. A FUNASA – Fundação Nacional de Saúde – (2001) encontrou valor de pH igual a 7,24 nas amostras de água da Estação de Tratamento de Água I (ETA I) localizada no Ribeirão São Bartolomeu. SOUZA (1999), durante o monitoramento da qualidade da água desta estação no período compreendido entre dezembro de 1997 e setembro de 1998, encontrou um valor médio de pH de 6,58.

Quadro 7 – Valores de pH das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

pH										
	LB ^a		FR ^b		RJM ^c		RP ^d		RPI ^e	
	6,0 – 9,0		5,7		6,5 ^f – 7,5 ^g		6,6 – 7,7		6,3 – 7,7	
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo			
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Valor	4,3	7,2	6,5	6,2	6,2	6,0	7,1	5,6	5,6	

^a LB: Valores estabelecidos pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. ^b Fonte do Rochedo, Araponga (MG) (PEREIRA, 2000). ^{c, d, e} Respectivamente, Rios Jundiá Mirim, Piracicaba e Pirai (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 1999), ^f Menor valor. ^g Maior valor.

4.3. 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.

A elevação anormal da temperatura em um corpo d'água geralmente é provocada por despejos industriais (indústrias canavieiras, por exemplo) e usinas termoeletricas.

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

O efeito da temperatura na solubilidade dos gases em água é mais importante no caso do oxigênio dissolvido. A solubilidade do oxigênio em água, para uma mesma altitude e salinidade de água, reduz de 14,74 mg L⁻¹ a 0 °C para 7,03 mg L⁻¹ a 35 °C. Em elevadas temperaturas, a redução da concentração de oxigênio dissolvido associada com o aumento da respiração de organismos aquáticos, freqüentemente, causa condições favoráveis à elevação da DBO e severa depleção de oxigênio na água (MANAHAN, 1995).

Os valores de temperatura obtidos nas amostras de água encontram-se apresentados no Quadro 8. 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 diferentes períodos do dia.

Quadro 8 – Valores de temperatura das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Temperatura(°C)										
	FR ^a				RJM ^b		RP ^c		RPI ^d	
	17,7				14,9 – 26,0		16,0 – 27,9		16,0 – 27,9	
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo			
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Valor	16,6	17,5	20,1	23,0	18,1	19,5	21,2	21,7	23,2	

^a Fonte do Rochedo, Araponga (MG) (PEREIRA, 2000). ^{b, c, d} Rios Jundiá Mirim, Piracicaba e Pirai, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 1999).

4.4. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é uma expressão numérica da capacidade da água conduzir a corrente elétrica. A condutividade da água depende de suas concentrações iônicas e da temperatura. Ela é boa indicadora das modificações na composição da água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade específica da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água. A condutividade indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, além de variações de pH e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes (CETESB, 2001).

Os dados obtidos de condutividade elétrica nos sítios amostrados encontram-se apresentados no Quadro 9. Apenas nas amostras de água coletadas nos sítios 3 e 4, localizados no Ribeirão São Bartolomeu, e nos sítios 8 e 9, localizados no Rio Turvo Limpo, foram obtidos valores de condutividade elétrica muito elevados em relação às faixas observadas nos cursos d'água não-contaminados, selecionados para comparação (cursos d'água da Amazônia), bem como na amostra de água 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. Possivelmente, este aumento pode ser devido à presença de esgotos domésticos, os quais podem apresentar elevadas concentrações de íons, como, por exemplo, o cloreto, constituinte comum da alimentação humana e animal.

Assim, os sítios supracitados apresentaram-se altamente impactados pelo lançamento de esgotos doméstico, sem tratamento, principalmente os sítios 3 e 4 que, como já mencionado, encontraram-se em locais de “esgoto a céu aberto”. Observa-se também que o Ribeirão São Bartolomeu não contribuiu para a elevação da condutividade elétrica nas amostras de água do sítio 6 no Rio Turvo Sujo, provavelmente, devido ao efeito diluidor (maior volume d'água deste corpo hídrico). Condutividade elétrica superior a 400 S cm^{-1} foi observada em água de rio que corre próximo à estação de beneficiamento de caulim em Vermelho Novo, MG (PEREIRA, 2000).

Quadro 9 – Valores de condutividade elétrica das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)									
	FR ^a				AM ^b		RN ^c		
	10				5 ^d – 10 ^e		8,8 – 28,6		
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo		
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	12	17	144	128	15	10	34	106	101

^a Fonte do Rochado, Araponga (MG) (PEREIRA, 2000). ^b Cursos d'água da Amazônia Central (ESTEVES, 1998). ^c Rio Negro (AM), respectivamente (KUCHLER et al., 1999). ^d Menor valor. ^e Maior valor.

Valores de condutividade entre 199 e 909 S cm^{-1} foram encontrados nas águas do Ribeirão Timotinho, que corre em região industrializada de Minas Gerais (PIRES, 2000). SOUZA (1999), durante o monitoramento da qualidade da água da Estação de Tratamento de Água I (ETA I), localizada no Ribeirão São Bartolomeu, no período compreendido entre dezembro de 1997 e setembro de 1998, encontrou um valor médio de condutividade elétrica de 0,061.

4.5. Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido é um dos parâmetros mais importantes de que se dispõe no campo do monitoramento e avaliação da poluição das águas, pois permite verificar as condições aeróbicas em um curso d'água receptor de material poluente. A medida da concentração de oxigênio dissolvido em águas possibilita prever e estudar fenômenos de fotossíntese e corrosividade. A solubilidade do oxigênio é uma função da temperatura e da altitude local (CETESB, 2001).

Os níveis de oxigênio dissolvido têm papel determinante na capacidade de um corpo d'água natural manter a vida aquática. Uma adequada provisão de oxigênio dissolvido é essencial para a manutenção dos processos naturais de autodepuração em sistemas aquáticos e estações de tratamento de esgotos. Por meio da medição do teor de oxigênio dissolvido, podem ser avaliados os efeitos dos resíduos oxidáveis sobre as águas receptoras e sobre a eficiência do tratamento dos esgotos, durante o processo de oxidação bioquímica (CETESB, 2001).

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

As concentrações de oxigênio dissolvido obtidas nas amostras de água encontram-se apresentadas no Quadro 10. Os valores listados neste quadro 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 ($8,1 \text{ mg L}^{-1}$). 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 (PEREIRA, 2000). As pequenas concentrações de oxigênio dissolvido nos rios de São Paulo podem ser atribuídas às descargas de caráter redutor, tanto de origem industrial quanto doméstica. Entre os 9 sítios de amostragem analisados, 4 apresentaram valores de oxigênio dissolvido nas águas abaixo do mínimo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3 (sítios 1, 3, 4 e 6). Ressalta-se que as amostras coletadas nos sítios 3 e 4 são, praticamente, esgoto bruto e, portanto, apresentaram valores de OD iguais a zero.

As baixas concentrações de oxigênio dissolvido nas amostras de água coletadas nestes sítios, com exceção do sítio 1, podem ser atribuídas ao fato de que estes locais de amostragem situam-se a jusante de descargas de esgotos não-tratados contendo, portanto, maior concentração de material orgânico em suspensão. O elevado nível de oxigênio dissolvido ($7,7 \text{ mg L}^{-1}$) encontrado no sítio 2, deve-se às condições de represamento da água para abastecimento público, que possibilita o desenvolvimento de algas que, por sua vez, promovem a introdução de oxigênio na água durante o dia. O sítio 5, embora esteja também próximo a uma região de elevada concentração de residências, apresentou concentração relativamente alta de oxigênio dissolvido ($9,1 \text{ mg L}^{-1}$) na água. Isto pode ser explicado pelo fato de que este sítio situa-se em uma região com muita correnteza e, portanto, com elevado grau de difusão de oxigênio na massa líquida. A baixa concentração de oxigênio dissolvido nas amostras de água do sítio 6 do Rio Turvo Sujo indica, certamente, que o Ribeirão São Bartolomeu está contribuindo para aumentar a carga orgânica biodegradável daquele rio. Este fato foi confirmado por SANTOS (2001) ao analisar amostras de água em diferentes sítios localizados no Ribeirão São Bartolomeu e Rio Turvo Sujo. Segundo este autor, as descargas de efluentes

domésticos e comerciais do município de Viçosa nas águas do Ribeirão São Bartolomeu foram responsáveis pela depleção do oxigênio dissolvido, cuja concentração foi de 2,04 mg L⁻¹. A concentração de OD nas águas do Rio Turvo Sujo, a montante do ponto de confluência com o Ribeirão São Bartolomeu, foi de 7,23 mg L⁻¹. Por outro lado, a jusante deste ponto, esta concentração reduziu para 5,23 mg L⁻¹. Analogamente, pode-se atribuir ao Rio Turvo Sujo a degradação da qualidade da água do Rio Turvo Limpo, visto que o sítio 9 apresenta menor concentração de oxigênio dissolvido na água do que o sítio 8.

No período compreendido entre dezembro de 1997 e setembro de 1998, SOUZA (1999), encontrou um valor médio de OD de 5,44 mg L⁻¹, durante o monitoramento da qualidade da água da Estação de Tratamento de Água I (ETA I), localizada no Ribeirão São Bartolomeu.

O impacto causado por descargas contínuas de águas residuárias de abatedouros no Rio Ikpoba (Nigéria), foi avaliado por MO e OO (1995), que relataram decréscimo de valor de oxigênio dissolvido de 7,2 para 2,4 mg L⁻¹. Concentrações tão baixas de oxigênio dissolvido quanto 0,66 e 1,18 mg L⁻¹ foram observadas no Rio Pimenta (TANAKA et al., 1997) e no Rio Poxim (SANTOS FILHA, 1999), respectivamente. Estes valores foram atribuídos à matéria orgânica em suas águas, provavelmente, devido a esgoto ou outros resíduos biodegradáveis que conduzem ao rápido decréscimo na disponibilidade de oxigênio dissolvido.

Como pode ser observado, ainda no Quadro 10, no sítio 1 (nascente do Ribeirão São Bartolomeu), a concentração de oxigênio dissolvido na água foi de 3,6 mg L⁻¹, o que deve ser devido, provavelmente, à baixíssima vazão de fluxo de água, associado ao fato da região ser utilizada para pastagem com o uso da água para a dessedentação do gado.

Concentrações elevadas de oxigênio dissolvido foram encontradas em rios brasileiros, tais como o Ribeirão Timotinho (PIRES, 2000), Rio Tubarão (KLUG et al., 1999) e Rio Camanducaia (CETESB, 1999), cujos valores de oxigênio dissolvido, em mg L⁻¹, foram 9,3; 9,6 e 8,2, respectivamente. Situação crítica de concentração de oxigênio dissolvido foi observada no Rio Chao Phraya, na Tailândia, que recebe resíduos líquidos e sólidos provenientes de grande variedade de atividades humanas (MUTTAMARA e SALES, 1994).

Quadro 10 – Concentração de oxigênio dissolvido das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)										
	LB ^a				FR ^b		RJ ^c		RJU ^d	RC ^e
	> 4				8,1		1,2 ^f – 9,6 ^g		0,8 – 10	0,5 – 8,2
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo			
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Valor	3,6	7,7	0,0	0,0	9,1	0,9	12,7	7,7	4,1	

^a LB: Valor mínimo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. ^b Fonte do Rochado, Araponga (MG) (PEREIRA, 2000).
^{c, d, e} Rios Jaguari, Jundiá e Capivari, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 1999), ^f Menor valor. ^g Maior valor.

4.6. Potencial de oxirredução

Os fenômenos de oxirredução são altamente significantes na química ambiental de águas naturais e águas residuárias. O potencial de oxirredução em águas está diretamente relacionado, entre outros fatores, com a concentração de oxigênio dissolvido (OD) e com o pH do meio. Níveis mais elevados de OD e pH do meio elevam o potencial de oxirredução, o que implica em condições oxidantes, enquanto que níveis mais baixos de OD e pH implicam em condições redutoras.

Os dados obtidos do potencial de oxirredução nas águas dos sítios avaliados encontram-se apresentados no Quadro 11. Nos sítios 3 e 4, os valores negativos de potencial de oxirredução da água indicam condições redutoras do meio, concordantes com a ausência total de oxigênio dissolvido (Quadro 10), confirmando que as amostras coletadas nestes sítios eram, praticamente, esgoto bruto. Nos demais sítios, os valores de potencial de oxirredução indicam condições oxidantes, em virtude de mais elevadas concentrações de OD.

Quadro 11 – Valores de potencial de oxirredução das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Potencial de oxirredução (mV)									
Sítio	1	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo	
		2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	65	93	-94	-43	104	73	129	107	124

4.7. Demanda bioquímica de oxigênio

A DBO de uma amostra de água é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável. A DBO é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante determinado período de tempo, em temperatura de incubação específica (normalmente 5 dias a 20 °C, DBO₅). Os maiores acréscimos em termos de DBO, em um corpo d'água, são provocados por despejos de origem orgânica. A presença de alto teor de matéria orgânica pode induzir à completa extinção do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática. Elevado valor da DBO pode indicar incremento da micro-flora presente e interferir no equilíbrio da vida aquática, além de produzir sabores e odores desagradáveis, como ainda, obstruir filtros de areia utilizados nas estações de tratamento de água. Pelo fato da DBO somente medir a quantidade de oxigênio consumido em um teste padronizado, o teste não indica a presença de matéria não-biodegradável, e não considera o efeito tóxico ou inibidor de materiais sobre a atividade microbiana (CETESB, 2001).

Os resultados obtidos dos valores da determinação da DBO₅ estão apresentados no Quadro 12. A amostra de água coletada na Fonte do Rochedo apresentou valor de DBO abaixo do máximo estabelecido pela Legislação Brasileira de 10 mg L⁻¹ (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3, o que indica a ausência de poluentes orgânicos biodegradáveis (PEREIRA, 2000). Por outro lado, em dois dos três rios selecionados para comparação, os limites superiores da faixa de DBO apresentaram-se acima do máximo estabelecido legalmente pela referida legislação, destacando-se os rios Jundiá e Corumbataí. Os elevados valores de DBO podem ser justificados pelas descargas de esgotos domésticos, não-tratados.

Todos os sítios de amostragem analisados apresentaram valores de DBO das águas acima do máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para cursos d'água de Classe 3. As amostras provenientes dos sítios de amostragem do Ribeirão São Bartolomeu foram as que apresentaram maior consumo de oxigênio durante os testes. Em geral, os sítios poluídos, com relação à DBO, localizados no Rio Turvo Sujo e Rio Turvo

Limpo, apresentaram valores próximos aos relatados para os rios do Estado de São Paulo. Valores de DBO, variando entre 3,7 e 50,2 mg L⁻¹, foram encontrados no Rio Nilo (Egito) (ABDEALHAMID et al., 1992).

Os elevados valores de DBO nas águas coletadas nas nascentes (sítios 1 e 7) podem ser explicados pelo fato destes sítios estarem localizados em áreas destinadas à pastagem de bovinos, que podem atuar como fonte de matéria orgânica biodegradável para os cursos d'água em questão. O reduzido volume d'água do sítio 1 contribui, também, para a concentração do material orgânico e, conseqüentemente, para a elevação do valor de DBO. No sítio 7, a influência dos resíduos bovinos é maior que a da plantação de café, visto que a nascente encontra-se em área de pastagem.

O elevado valor de DBO encontrado no sítio 2 pode ser atribuído à grande quantidade de biomassa biodegradável (algas) presente na água, além das descargas de origem orgânica lançadas a montante do sítio. Entretanto, ressalta-se que este valor apresenta certa incongruência com a concentração de OD encontrada no mesmo sítio e que SOUZA (1999) registrou valores de DBO bem mais reduzidos. Nos sítios 3 e 4, as amostras de água apresentaram elevados valores de DBO por se tratarem, praticamente, de esgoto bruto não-tratado originado a partir de despejos de origem predominantemente orgânica, provenientes das descargas de efluentes domésticos e comerciais, contribuindo para a depleção de OD (Quadros 10 e 12). SANTOS (2001) encontrou valor de DBO de 163,1 mg L⁻¹ nas águas do Ribeirão São Bartolomeu, responsabilizando o despejo de resíduos orgânicos pelos elevados valores encontrados. A redução do valor de DBO nas amostras de água do sítio 4, em relação às do sítio 3, ocorreu, provavelmente, devido ao efeito diluidor ocasionado pela maior vazão de água corrente naquele local de amostragem e por uma possível autodepuração do curso d'água.

No Rio Turvo Sujo, observou-se maior concentração de DBO nas amostras de água coletadas no sítio 6 do que naquelas coletadas no sítio 5, indicando que o Ribeirão São Bartolomeu contribuiu para o aumento da matéria orgânica biodegradável e conseqüente degradação da qualidade da água daquele rio. O mesmo fato pode ser observado no sítio 9, em relação ao sítio 8, sugerindo que o Rio Turvo Sujo promoveu o despejo de material de origem predominantemente orgânica no Rio Turvo Limpo.

Quadro 12 – Valores de demanda bioquímica de oxigênio das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Demanda bioquímica de oxigênio (mg L ⁻¹) ^a									
	LB ^b				FR ^c		RJU ^e		RCO ^f
	< 10				0,9±0,1		1 ^g – 6 ^h		1 – 17
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo		
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	199±8	151±6	411±5	164±4	16,0±1,6	18,9±1,2	20,5±1,5	13,3±0,8	19±1

73 ^a Média de três subamostras ± desvio-padrão. ^b LB: Valor máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. ^c Fonte do Rochado, Araponga (MG) (PEREIRA, 2000). ^{d, e, f} Rios Jaguari, Jundiá e Corumbataí, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 1999). ^g Menor valor. ^h Maior valor.

4.8. Demanda química de oxigênio

A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica com uso de agente químico. Os valores da DQO são, normalmente, maiores que os da DBO, sendo o teste realizado em menor prazo e antecipadamente ao da DBO, cujos resultados servem de orientação para o teste da DBO. O aumento da concentração de DQO em um corpo d'água, em relação à DBO, deve-se, principalmente, a despejos de origem industrial (CETESB, 2001).

Os resultados das medidas da DQO encontram-se apresentados no Quadro 13. Conforme esperado, para as amostras de água de cada sítio examinado, os valores de DQO foram maiores do que os da DBO (Quadro 12), visto que esta última contempla somente a oxidação da matéria orgânica biodegradável.

A amostra de água da Fonte do Rochedo, em comparação com as dos rios do Estado de São Paulo, mostrou maior valor de DQO somente para o Rio Corumbataí. 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 (PEREIRA, 2000). As amostras de água dos sítios monitorados no Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo apresentaram valores de DQO próximos aos dos rios do Estado de São Paulo. Por outro lado, as amostras dos sítios de amostragem do Ribeirão São Bartolomeu mostraram valores de DQO muito elevados, indicando a presença de substâncias oxidáveis nas águas coletadas nos sítios monitorados.

No Ribeirão São Bartolomeu, a alta concentração de DQO encontrada nas águas coletadas no sítio 1 (nascente do ribeirão), ocorreu devido à baixa vazão de água, com a contribuição de ferro como redutor do dicromato de potássio. Explicação análoga pode ser feita em relação à nascente do Rio Turvo Limpo (sítio 7) para o valor de DQO. As amostras de água coletadas no sítio 2 apresentaram redução do valor de DQO, em relação àquelas coletadas no sítio 1, provavelmente, em razão do decréscimo de substâncias biodegradáveis presentes na água em função das razões já expostas no item

anterior. As amostras (esgoto bruto) coletadas no sítio 3 apresentaram aumento no valor de DQO, devido ao acréscimo de substâncias potencialmente oxidáveis pelo intenso lançamento de descargas de esgoto. O efeito diluidor ocorrido nas águas do sítio 4 contribuiu para a redução da concentração de DQO, tal como ocorreu para o valor de DBO, quando comparado ao das águas do sítio 3.

PIRES (2000) observou que no Ribeirão Timotinho, em Timóteo (MG), que corre nas proximidades de uma indústria siderúrgica, os valores de DQO encontraram-se acima do valor do efluente do emissário da mesma. A autora atribuiu este fato a compostos orgânicos, que agem como fonte de nutrientes para microrganismos, a compostos químicos redutores (nitrogênio oxidável como o NH_3) ou, ainda, a compostos orgânicos nitrogenados presentes na água. Assim, o incremento na concentração de compostos orgânicos assimiláveis leva ao maior consumo de oxigênio, o qual pode ser reduzido a níveis perigosos, proporcionando a morte da população aeróbia.

A demanda química de oxigênio no Rio Capivari (SP) atingiu 136 mg L^{-1} , tendo sido, tal valor, justificado pelo despejo de origem industrial ou, até mesmo, por elevada quantidade de matéria orgânica presente no meio (CETESB, 1999).

A Legislação Ambiental Brasileira (BRASIL, 1986) não estabelece valor de DQO para as diferentes Classes de cursos d'água.

Quadro 13 – Valores de demanda química de oxigênio das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Demanda química de oxigênio (mg L ⁻¹) ^a									
	FR ^b				RJ ^c		RJU ^c		RCO ^e
	2,0±0,9				3 ^f – 28 ^g		3 – 77		0,5 – 8,2
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo		
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	350±13	250±10	774±16	303±5	40±3	25±2	60±9	55±4	73±4

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão. ^b Fonte do Rochado, Araponga (MG) (PEREIRA, 2000). ^c ^d ^e Rios Jaguari, Jundiá e Corumbataí, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 1999). ^f Menor valor. ^g Maior valor.

4.9. Cloreto

Cloretos ocorrem em águas naturais devido a fontes naturais (dissolução mineral) e a atividades antropogênicas (von SPERLING, 1996).

O aumento no teor de cloretos na água é indicador de uma possível poluição por esgotos (por excreção de cloreto pela urina) ou por despejos industriais, o que pode acelerar processos de corrosão em tubulações de aço e de alumínio, além de alterar o sabor da água (CETESB, 2001).

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, dissolução mineral (PEREIRA, 2000). Por sua vez, todos os sítios de amostragem analisados também apresentaram concentração deste ânion abaixo do limite máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3 (Quadro 14).

Dentre as amostras de água analisadas, aquelas provenientes dos sítios 3, 4 e 5 apresentaram as maiores concentrações de cloreto, o que pode ser atribuído às descargas de esgotos domésticos, visto que se encontram em regiões cujas águas recebem grande parte dos esgotos da cidade de Viçosa. Ressalta-se que as amostras dos sítios 3 e 4 são, praticamente, esgoto bruto. A presença de cloreto nas águas coletadas no sítio 1 pode ser devida à contaminação das águas por urina de bovinos e caprinos que pastam na região. No sítio 7, a presença de cloreto na água pode ser devida ao uso de fertilizantes, tais como cloreto de amônio ou cloreto de potássio, pois, durante o preparo agrícola do solo, pode ocorrer transporte dos mesmos, por escoamento superficial, para as águas.

Após a coleta de amostras de água bruta da Estação de Tratamento de Água I (ETA I) localizada no Ribeirão São Bartolomeu, a FUNASA – Fundação Nacional de Saúde – (2001) encontrou concentração de cloreto igual a 9,22 mg L⁻¹. Segundo Campos e Bazzoli (1993), citados por MACÊDO (1995), o relatório da URCQA/MG, do ano de 1993, mostrou que a concentração de cloreto presente na água potável de 76 sistemas de tratamento convencional e 55 poços artesianos de diversas regiões do Estado de Minas Gerais foi, em média, de 7,5 mg L⁻¹.

Quadro 14 – Concentração de cloreto das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Cloreto (mg L ⁻¹) ^a									
	LB ^b				FR ^c		RJM ^d		RP ^e
	250				1,80±0,04		7,40		13,50
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo		
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	6,98±0,74	5,38±0,54	41,10±0,90	39,10±1,80	96,40±0,90	15,12±0,30	8,86± 0,05	7,15±0,042	5,66±0,05

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão. ^b LB: Valor máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. ^c Fonte do Rochedo, Araponga (MG) (PEREIRA, 2000). ^{d, e} Rios Jundiá Mirim e Piracicaba, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2001).

4.10. Fosfato total (expresso em fósforo)

Altas concentrações de fosfato total na água estão associadas com a eutrofização da mesma, provocando o desenvolvimento de algas ou outras plantas aquáticas, em reservatórios ou águas paradas (CETESB, 2001).

As concentrações de fosfato total obtidas nas amostras de águas examinadas encontram-se apresentadas no Quadro 15. Na amostra da Fonte do Rochedo, a concentração de fosfato total foi muito baixa, conforme esperado, apresentando-se com valor inferior ao limite de detecção ($0,012 \text{ mg P L}^{-1}$) da técnica espectrofotométrica empregada. Este resultado pode ser atribuído à ausência 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).

O Rio Piracicaba, utilizado neste trabalho como termo de comparação, e que corre em região industrializada no Estado de São Paulo, apresentou concentração de fosfato total quase 6 vezes superior àquela estabelecida pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. Amostras de água coletadas nos sítios 3-9 apresentaram concentrações de fosfato total mais elevadas que $0,025 \text{ mg L}^{-1}$. As concentrações de fosfato total nas águas coletadas nos sítios 5 e 8 apresentaram-se na faixa encontrada no Rio Piracicaba. As concentrações de fosfato total nas águas dos sítios 3, 4, 6 e 7 foram, respectivamente, cerca de 21, 15, 9 e 2 vezes mais elevadas que o maior valor encontrado no Rio Piracicaba, o que ressalta o grau de poluição nos corpos d'água estudados.

As maiores concentrações de fosfato total foram encontradas nas amostras de água coletadas nos sítios 3 e 4, pois estes sítios são receptores de elevadas cargas de esgotos domésticos, bem como de despejos provenientes de atividades agrícolas desenvolvidas às margens do Ribeirão São Bartolomeu. No Rio Turvo Sujo, a presença de concentração de fosfato total 9 vezes maior nas águas coletadas no sítio 6, do que às do sítio 5, indica que o Ribeirão São Bartolomeu está contribuindo, também, para o aumento do grau de poluição daquele rio. Semelhantemente, este fato também pode ser observado nas amostras dos sítios 8 e 9, tendo em vista que o sítio 8 encontra-se a montante do local de encontro do Rio Turvo Sujo com o Rio Turvo Limpo.

A elevada concentração de fósforo total nas águas coletadas no sítio 7 ocorreu, provavelmente, devido ao despejo de resíduos de atividades agrícolas.

SOUZA (1999) determinou a concentração de fosfato total em amostras de água coletadas no Ribeirão São Bartolomeu (próximo ao sítio 2), no ponto de captação da Estação de Tratamento de Água da UFV, durante o período compreendido entre dezembro de 1997 e setembro de 1998. O valor médio de fosfato total encontrado por este autor foi de $0,163 \text{ mg L}^{-1}$.

4.11. Nitrogênio

O nitrogênio pode ser encontrado nas águas em uma variedade de formas, incluindo nitrato (NO_3^-), nitrogênio amoniacal (NH_4^+) e nitrogênio orgânico (N_2).

4.11. 1. Nitrogênio amoniacal

O nitrogênio amoniacal é uma substância tóxica não persistente e não cumulativa e, sua concentração em águas, que normalmente é baixa, não causa nenhum dano fisiológico aos seres humanos e animais (CETESB, 2001).

As concentrações de nitrogênio amoniacal obtidas nas amostras de água encontram-se apresentadas no Quadro 16. Todos os sítios de amostragem analisados apresentaram concentrações de nitrogênio amoniacal em desacordo com os padrões de qualidade estabelecidos pela Legislação Ambiental Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3, isto é, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrogênio amoniacal.

A contaminação nas águas coletadas no sítio 1 pode ser atribuída à urina e às fezes de bovinos e caprinos. A presença de nitrogênio amoniacal em elevada concentração nas águas do sítio 7 deve-se, provavelmente, ao uso de fertilizantes à base de nitrato de amônio, sulfato de amônio ou similares. Nas amostras de água dos demais sítios verificaram-se elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal devido à contribuição de descargas de esgotos domésticos, visto que, se encontram em regiões cujas águas recebem grande parte dos esgotos da cidade de Viçosa e Paula Cândido.

Quadro 15 – Concentração de fosfato total (expresso em fósforo) das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Fosfato total (mg L ⁻¹) ^a									
LB ^b				FR ^c		RP ^d			
0,025				< 0,012 ^e		0,011 ^f – 0,146 ^g			
Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo			
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	< 0,012	< 0,012	3,00±0,01	2,17±0,23	0,137±0,003	1,249±0,133	0,24±0,019	0,040±0,002	0,28±0,02

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão. ^b LB: Valor máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. ^c Fonte do Rochedo, Araponga (MG) (PEREIRA, 2000). ^d Rio Piracicaba (região industrializada do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 1999). ^e Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. ^f Menor valor. ^g Maior valor.

Quadro 16 – Concentração de nitrogênio amoniacal das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹) ^a									
	LB ^b				RJM ^c		RP ^d		
	1,0				0,38		0,55		
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo		
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	7,5±0,4	6,5±0,3	28,0±0,1	23,0±0,1	5,60±0,05	2,80±0,05	8,4±0,4	5,60±0,05	5,0±0,2

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão. ^b LB: Valor máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. ^{c, d, e} Rios Jundiá Mirim e Piracicaba, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2001).

As amostras de água dos sítios avaliados mostraram concentrações de nitrogênio amoniacal cerca de 5 a 50 vezes mais elevada que aquela encontrada no Rio Piracicaba, o que ressalta o grau de poluição nos corpos d'água estudados.

A utilização de pequenos volumes (10 mL) das amostras de água pode, possivelmente, ter levado a erros na determinação das concentrações de nitrogênio amoniacal. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998) recomenda o uso de 250 mL de amostra quando a sua concentração de nitrogênio amoniacal varia entre 5 a 10 mg L⁻¹ (amostras de água dos sítios 1, 2, 5, 6, 7, 8 e 9) e de 50 mL de amostra quando esta concentração varia entre 20 a 50 mg L⁻¹ (amostras de água dos sítios 3 e 4).

SOUZA (1999) determinou a concentração de nitrogênio amoniacal em amostras de água coletadas no Ribeirão São Bartolomeu (próximo ao sítio 2), no ponto de captação da Estação de Tratamento de Água da UFV, durante o período compreendido entre dezembro de 1997 e setembro de 1998. O valor médio de nitrogênio amoniacal encontrado por este autor foi de 0,69 mg L⁻¹.

4.11.2. Nitrogênio total

O nitrogênio é constituinte essencial da proteína em todos os organismos vivos e está presente em muitos depósitos minerais na forma de nitrato. O nitrogênio na matéria orgânica sofre trocas do complexo protéico de aminoácidos para amônia, nitrito e nitrato. O nitrogênio total é a soma dos nitrogênios na forma de amônia, nitrato, nitrito e nitrogênio orgânico. A concentração total de nitrogênio é altamente importante considerando-se os aspectos tópicos do corpo d'água. Em grandes quantidades, o nitrogênio contribui como causa da metemoglobinemia infantil (CETESB, 2001).

Segundo BRANCO (1976), o nitrogênio é um componente normal dos esgotos domésticos e também de águas de drenagem de terrenos cultivados e adubados.

As concentrações de nitrogênio total obtidas nas amostras de água encontram-se apresentadas no Quadro 17. Nos sítios de amostragem analisados, as águas apresentaram concentrações em torno de 8 a 61 vezes superiores às aquelas encontradas no Rio Jundiá Mirim. Nos sítios 3 e 4, as

amostras de água coletadas apresentaram concentrações mais elevadas de nitrogênio total, pois são, praticamente, esgoto doméstico bruto. Além disso, a presença de atividade agrícola de pequeno porte (cultivo de alface e mandioca) próxima aos pontos de coleta pode estar contribuindo para o aumento da concentração de nitrogênio na água.

A influência do Ribeirão São Bartolomeu na qualidade da água do Rio Turvo Sujo pode ser observada pelos valores de nitrogênio total determinados nas águas coletadas nos sítios 5 e 6.

Entre dezembro de 1997 e setembro de 1998, SOUZA (1999) encontrou uma concentração média de $7,7 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrogênio total em amostras de água coletadas no Ribeirão São Bartolomeu (próximo ao sítio 2), no ponto de captação da Estação de Tratamento de Água da UFV.

4.11.3. Nitrato

O nitrato é a principal forma inorgânica de nitrogênio encontrada nas águas. Concentrações de nitrato superiores a 10 mg L^{-1} indicam condições sanitárias inadequadas, pois a principal fonte de nitrato são dejetos humanos e animais. Os nitratos estimulam o desenvolvimento de plantas e os organismos aquáticos, como algas, florescem na presença destes (CETESB, 2001).

Os dados obtidos referentes às análises de nitrato em águas encontram-se apresentados no Quadro 18. O limite de detecção da técnica foi calculado de acordo com o procedimento recomendado por ACS COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT (1980).

Todos os sítios amostrados apresentaram concentração de nitrato abaixo do valor máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3.

Em relação aos sítios 1 e 7, ocorreu incremento da concentração de nitrato, nas águas coletadas nos demais sítios examinados, podendo isto ser atribuído à matéria orgânica adicionada às águas com o lançamento 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).

Os valores de nitrato obtidos foram inferiores àqueles de nitrogênio

amoniaco (Quadros 16 e 18) nas águas dos sítios analisados. Tal fato indica que o nitrogênio encontrado nos cursos d'água avaliados é predominantemente oriundo de lançamentos recentes de dejetos, uma vez que não ocorreu oportunidade para maior mineralização do nitrogênio e formação de nitrato.

Amostras de água bruta da Estação de Tratamento de Água I (ETA I), localizada no Ribeirão São Bartolomeu, foram analisadas pela FUNASA – Fundação Nacional de Saúde – (2001), encontrando concentração de nitrato igual a 0,9 mg L⁻¹. Entre dezembro de 1997 e setembro de 1998, SOUZA (1999) encontrou uma concentração média de 0,53 mg L⁻¹ de nitrato em amostras de água coletadas no Ribeirão São Bartolomeu (próximo ao sítio 2), no ponto de captação da Estação de Tratamento de Água da UFV. Segundo Campos e Bazzoli (1993), citados por MACÊDO (1995), o relatório da URCQA/MG, do ano de 1993, mostrou que a concentração de nitrato presente na água potável de 76 sistemas de tratamento convencional e 55 poços artesianos de diversas regiões do Estado de Minas Gerais foi, em média, de 0,13 mg L⁻¹.

Segundo PIRES (2000), amostras de águas do Ribeirão Timotinho, coletadas nas proximidades de uma siderúrgica, apresentaram mais altas concentrações de nitrato a jusante do que a montante do sítio de descargas desta indústria. Tais resultados foram justificados pela emissão de resíduos de banho químico usado no processo de decapagem do aço, constituído de HNO₃/HF, para dar melhor acabamento à superfície do material processado.

No Rio Tubarão (SC), a concentração de nitrato variou de não-detectado a 0,051 mg L⁻¹. Isto ocorre em função da presença, na região, de áreas de mineração e depósitos de processamento de carvão. A baixa concentração de nitrato indica que este rio não se encontra contaminado com este poluente (KLUG et al., 1999). Em reservatórios de Minas Gerais, as concentrações de nitrato (mg L⁻¹) relatadas foram de 0,006 a 0,031 em Porto Colômbia, de 0,003 a 0,037 em Itumbiara, de 0,007 a 0,028 em Marimbondo e de 0,002 a 0,028 em Furnas (SÁ JÚNIOR, 1997).

A deterioração da qualidade das águas do Rio Warche (Bélgica) foi atribuída à descarga de esgotos e efluentes de indústrias de laticínios, elevando-se as concentrações de fosfato total, nitrito, nitrato e amônio no mesmo (MARNEFFE et al., 1996).

Quadro 17 – Concentração de nitrogênio total das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Nitrogênio total (mg L ⁻¹) ^a									
RJM ^b				RP ^c					
0,83				1,2					
Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo			
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	16±1	18,7±1,0	51,00±1,16	49,00±0,36	9,95±0,15	14,00±0,11	14,0±0,8	7,00±0,17	15,00±0,43

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão. ^{b, c} Rios Jundiá Mirim e Piracicaba, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2001).

Quadro 18 – Concentração de nitrato das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo

Nitrato (mg L^{-1}) ^a									
	LB ^b				FR ^c		RJM ^d		RP ^e
	10				2,20±0,02		1,417 ^f – 2,170 ^g		0,177 – 0,478
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo		
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	< 0,543 ^h	1,780±0,004	4,86±0,06	3,54±0,06	2,95±0,05	1,35±0,01	< 0,543	0,80±0,02	7,40±0,13

^a Média de três subamostras ± desvio-padrão. ^b LB: Valor máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. ^c Fonte do Rochado, Araponga (MG) (PEREIRA, 2000). ^{d, e} Rios Jundiá Mirim e Piracicaba, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2001). ^f Menor valor. ^g Maior valor. ^h Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

4.12. Coliformes totais e *E. coli*

A determinação da concentração dos coliformes assume importância como parâmetro indicador da possibilidade da existência de microrganismos patogênicos, responsáveis pela transmissão de doenças de veiculação hídrica, tais como febre tifóide, febre paratífóide, disenteria bacilar e cólera (CETESB, 2001). Dentre os organismos pesquisados, coliformes totais e *E. coli*, os primeiros têm seu significado sanitário questionável, principalmente na avaliação da qualidade da água de mananciais menos impactados, enquanto que a *E. coli* é considerada o indicador mais preciso de contaminação de origem fecal (BASTOS et al., 2000).

Os dados obtidos referentes às análises de coliformes totais e de *E. coli* em águas encontram-se apresentados nos Quadros 19 e 20, respectivamente. Nas amostras de águas coletadas em todos os sítios avaliados foi detectada a presença de coliformes totais, sendo que somente nas águas dos sítios 1, 2, 5, 6, 7 e 9 encontraram-se em conformidade com o padrão de qualidade legal para águas da Classe 3, ou seja, $2,0 \times 10^4$ NMP 100 mL⁻¹ (BRASIL, 1986). Nas amostras de águas dos outros sítios examinados os valores de coliformes totais encontrados foram mais elevados do que aqueles estabelecidos legalmente pela Legislação Ambiental Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. As amostras de águas coletadas nos sítios 3, 4 e 8 apresentaram valores de *E. coli* superiores ao padrão de qualidade legal para águas da Classe 3, ou seja, $4,0 \times 10^3$ NMP 100 mL⁻¹ para coliformes fecais (BRASIL, 1986). Ressalta-se que as amostras de águas coletadas nos sítios 3 e 4 são, praticamente, esgoto doméstico bruto. Segundo von SPERLING (1996), as concentrações (NMP 100 mL⁻¹) de coliformes totais e fecais presentes nos esgotos domésticos brutos variam de $10^6 - 10^9$ e $10^5 - 10^8$, respectivamente.

A amostra de água coletada no sítio 9, para análise de *E. coli*, demonstrou-se prejudicada impossibilitando a realização desta análise. A partir da análise dos valores de NMP de coliformes totais e de *E. coli* nas amostras de água dos sítios 5 e 6, comprovou-se expressiva contribuição de esgoto doméstico nas águas do Rio Turvo Sujo.

A presença, nas amostras de água coletadas no sítio 2, de coliformes

totais e de *E. coli* em números concordantes com a Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3, é uma indicação da boa qualidade da água bruta captada para abastecimento público neste local, após tratamento convencional.

Durante o período compreendido entre dezembro de 1997 e setembro de 1998, SOUZA (1999) encontrou um valor médio de $1,164 \times 10^4$ NMP 100 mL⁻¹ de coliformes totais em amostras de água coletadas no Ribeirão São Bartolomeu (próximo ao sítio 2), no ponto de captação da Estação de Tratamento de Água da UFV,.

CARVALHO (2001) relatou que as amostras de águas coletadas no Rio Turvo Sujo, nas proximidades do antigo lixão do município de Viçosa, apresentaram valores (NMP 100 mL⁻¹) de coliformes totais e de *E. coli* de $2,36 \times 10^5$ e $4,28 \times 10^4$, respectivamente. Estes valores encontram-se acima dos valores máximos estabelecidos (NMP 100 mL⁻¹) pela Legislação Ambiental Brasileira (BRASIL, 1986), para cursos d'água de Classe 3, ou seja, de $2,0 \times 10^4$ NMP 100 mL⁻¹ para coliformes totais e de $4,0 \times 10^3$ para coliformes fecais. O autor atribuiu este fato à contaminação do corpo d'água com chorume proveniente do antigo lixão do município de Viçosa. BASTOS et al. (2000) relataram que em 100 amostras de água coletadas no Ribeirão São Bartolomeu, ao nível do manancial de abastecimento do Serviço de Tratamento de Água da Universidade Federal de Viçosa, durante um período de, aproximadamente, 29 meses, os valores (NMP 100 mL⁻¹) de coliformes totais e de *E. coli* encontrados foram de $1,0 \times 10^3$ e $3,2 \times 10^2$, respectivamente.

Quadro 19 – Valores de coliformes totais das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Coliformes totais (NMP 100 mL ⁻¹)									
LB ^a									
2,0 x 10 ⁴									
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo		
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	4,22 x 10 ³	1,61 x 10 ³	5,21 x 10 ⁷	1,40 x 10 ⁷	2,01 x 10 ³	1,85 x 10 ⁴	7,23 x 10 ³	2,99 x 10 ⁴	1,789 x 10 ⁴

^aLB: Valor máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3.

Quadro 20 – Valores de *E. coli* das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Coliformes fecais (NMP 100 mL ⁻¹)									
LB ^a				RJM ^b		RP ^c			
4,0 x 10 ³				1,3 x 10 ⁴		4			
Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo			
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	1,0 x 10 ²	2,0 x 10 ²	1,73 x 10 ⁷	6,83 x 10 ⁶	1,61 x 10 ³	3,45 x 10 ³	< 1 ^d	7,4 x 10 ³	Amostra prejudicada

^a LB: Valor máximo estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. ^b Rios Jundiá Mirim e Piracicaba, respectivamente (regiões industrializadas do Estado de São Paulo) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>, 2001). ^d Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

4.13. Sólidos totais e sedimentáveis

Os sólidos podem causar danos aos peixes e à vida aquática. Eles podem se sedimentar no leito dos rios destruindo organismos que fornecem alimentos, ou também danificar os leitos de desova de peixes. Os sólidos podem reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, promovendo decomposição anaeróbia. Altas concentrações de sais minerais, particularmente sulfato e cloreto, estão associados à tendência de corrosão em sistemas de distribuição, além de conferir sabor às águas. A água com concentração de minerais dissolvidos demasiadamente elevada não é conveniente para certos usos. Contendo menos de 500 mg L⁻¹ de sólidos dissolvidos é, em geral, satisfatória para usos domésticos e para muitos fins industriais (CETESB, 2001).

Nos Quadros 21 e 22, respectivamente, estão apresentados os valores de sólidos totais e sedimentáveis das águas coletadas nos sítios selecionados. Observa-se que as maiores concentrações de sólidos totais e sedimentáveis ocorreram nas amostras de água coletadas nos sítios 1, 3 e 4, sendo superiores àqueles encontrados nos rios do Estado de São Paulo utilizados para comparação.

A menor velocidade da água, a erosão do solo, a deposição de materiais e a visualização de coloração amarelo-avermelhada na água, indicando a presença de óxido de ferro são fatores que podem ter contribuído para as elevadas concentrações de sólidos totais e sedimentáveis encontradas nas águas do sítio 1. As menores concentrações de sólidos totais e sedimentáveis nas águas coletadas no sítio 2, em relação àquelas encontradas nas amostras de águas coletadas nos demais sítios do Ribeirão São Bartolomeu, pode ser atribuída à presença de barragens que, formando grandes reservatórios de água, proporcionaram condições para a sedimentação destes sólidos. Nas amostras de água coletadas nos sítios 3 e 4, a presença de elevadas quantidades de sólidos totais e sedimentáveis é resultado do lançamento intermitente de esgotos “in natura”, bem como de lixo no Ribeirão São Bartolomeu. Nos rios Turvo Sujo e Turvo Limpo observaram-

se menores concentrações de sólidos totais devido ao efeito de diluição, uma vez que esses rios apresentam maiores volumes d'água.

SANTOS (2001) encontrou concentrações de sólidos totais (mg L^{-1}) no Rio Turvo Sujo (próximo ao sítio 5 deste trabalho) e Turvo Limpo (próximo ao sítio 9 deste trabalho) de 13 e de 16, respectivamente. Enquanto que, no Ribeirão São Bartolomeu (próximo ao sítio 4 deste trabalho), este autor encontrou 152 mg L^{-1} destes sólidos.

A FUNASA – Fundação Nacional de Saúde – (2001) encontrou concentração de sólidos totais igual a 43 mg L^{-1} nas amostras de água bruta da Estação de Tratamento de Água I (ETA I) localizada no Ribeirão São Bartolomeu.

4.14. Cor visual

É pouco freqüente a relação entre cor acentuada e risco sanitário nas águas coradas. O problema maior de coloração na água, em geral, é o estético já que causa um efeito repulsivo aos consumidores (CETESB, 2001).

No Quadro 23 estão apresentadas as cores, obtidas visualmente, das águas coletadas nos sítios selecionados. A presença de maior concentração de sólidos totais e sedimentáveis nas amostras de água coletadas nos sítios 1, 3 e 4 contribuiu para que as águas destes sítios desenvolvessem colorações mais pronunciadas, proporcionando a deterioração da qualidade estética.

As águas dos sítios 3 e 4 apresentaram coloração cinza e forte odor, característicos da presença de esgoto lançado recentemente. Os dados referentes às concentrações de OD, DBO, DQO e nitrogênio amoniacal (Quadros 10, 12, 13 e 16) confirmam a degradação destes cursos d'água por despejos orgânicos.

Quadro 21 – Concentração de sólidos totais das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Sólidos totais (mg L ⁻¹)									
RJM ^a						RP ^b			
167						148			
Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo			
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	230	21	495	198	56	11	11	71	4

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

Quadro 22 – Concentração de sólidos sedimentáveis das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Sólidos sedimentáveis (mL L ⁻¹)									
Sítio	1	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo	
		2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	2,5	< 0,1	5,0	1,8	0,2	0,2	0,3	0,2	< 0,1

Quadro 23 – Cor visual das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Sítio	Cor								
	RJM ^a							RP ^b	
	Amarela							Amarela	
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo			Rio Turvo Limpo	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Amarelo- avermelhada	translúcida	acinzentada	acinzentada	amarela	amarela	amarela	translúcida	amarela

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

4.15. Metais

As concentrações totais de Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Ni, Cu, Pb e Zn, nas amostras de águas coletadas nos sítios monitorados encontram-se apresentadas no Quadro 24. As amostras de água coletadas nos sítios avaliados apresentaram concentrações de alumínio acima do estabelecido como limite máximo pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para águas de Classe 3, com exceção das águas do sítio 2 e o da Fonte do Rochedo. A contribuição dos solos ácidos da bacia de drenagem do Ribeirão São Bartolomeu, além do lançamento de esgotos domésticos devem ser considerados.

No sítio 4, a elevada concentração de alumínio encontrada nas amostras de água pode também ser atribuída à percolação de chorume proveniente de depósito de lixo urbano, próximo a este sítio de amostragem. A contaminação neste local pode, ainda, ser devida aos depósitos de resíduos de construção civil e sucata metálica. Em área de beneficiamento de caulim, em Minas Gerais, as concentrações de Al em águas de rios variaram de 53 g L⁻¹ a 303 g L⁻¹, sendo os maiores valores encontrados próximos às descargas de efluentes dessas indústrias, já que este elemento é um constituinte deste mineral (PEREIRA, 2000). JORDÃO et al. (1996) encontraram concentração de Al de 381 g L⁻¹ nas águas do Rio Doce, o qual drena o Vale do Aço mineiro. Concentração mais elevada deste elemento (10300 g L⁻¹) foi observada no Rio Muriaé, sendo atribuída às atividades de processamento de caulim (PEREIRA, 2000).

A relativamente baixa concentração de Al nas águas coletadas no sítio 2 (10 g L⁻¹), pode ser atribuída à presença de barragens que, formando grandes reservatórios de água, proporcionaram condições para a sedimentação de metais. Igual concentração de Al foi encontrada pela FUNASA – Fundação Nacional de Saúde – (2001) nas amostras de água bruta coletadas da Estação de Tratamento de Água I (ETA I) localizada no Ribeirão São Bartolomeu. As amostras de água coletadas no sítio 2 apresentaram menores concentrações de metais pesados (Cu, Fe, Ni, Pb e Zn) do que aquelas coletadas no sítio 1, localizado a montante. A mesma razão

apresentada para o Al pode ser usada para explicar o ocorrido com os referidos metais.

As elevadas concentrações de Ca e Mg nas águas dos sítios 3, 6 e 9 podem ser atribuídas ao carregamento desses nutrientes, presentes em corretivos da acidez do solo na região. Nas proximidades destes sítios de amostragem foram observadas atividades agrícolas como, por exemplo, plantação de leguminosas (feijão) e de olerícolas (alface).

As relativamente altas concentrações de Fe nas águas da maioria dos sítios examinados devem-se aos óxidos de ferro presentes nos próprios solos drenados por estes corpos d'água. A mais alta concentração de Fe foi encontrada nas amostras de água coletadas no sítio 7, isto é, na nascente do Rio Turvo Limpo, sendo quase 50 vezes maior que o valor encontrado na Fonte do Rochedo.

JORDÃO et al. (2000) encontraram 843 g L^{-1} de Fe em uma das nascentes do Ribeirão São Bartolomeu. Concentrações deste elemento em águas do Rio Paraíba do Sul (RJ), altamente contaminado por vários metais, atingiu 1400 g L^{-1} . O íon Fe^{3+} pode manchar roupas e cerâmicas, além de causar corrosão em tubulações na presença de microrganismos (GENTIL, 1970).

As concentrações de Cr, Ni, Pb e Zn nas águas de todos os sítios examinados estão abaixo dos limites estabelecidos pela Legislação Ambiental Brasileira (1986), para águas da Classe 3.

A concentração de Zn nas águas do sítio 6 indica que este valor aproxima-se dos valores observados em áreas industrializadas, por exemplo, 380 g L^{-1} no Rio Muriaé, MG (PEREIRA, 2000). Tal fato ocorreu, provavelmente, devido à contribuição do chorume proveniente do lixão localizado na Barrinha. Para comparação concentrações comuns deste elemento em águas de rios na Alemanha variaram entre 4 e 10 g L^{-1} e nos rios do País de Gales variaram entre 100 a 4900 g L^{-1} (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981), enquanto que no Rio Mississippi, EUA, foi de 100 g L^{-1} (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984).

Quadro 24 – Concentração total de metais em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Sítio	Média ± desvio-padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a								
	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
FR ^b	210±53	480±46	< 6	< 1	62,0±21,0	440±41	< 1	<10	13,0±2,9
LB ^c	100	—	50	500	—	—	25	50	5000
Ribeirão São Bartolomeu									
1	310±14	1120±118	13,0±0,3	0,7±0,2	598±4	514±4	15,5±2,5	22,5±0,0	10,5±2,5
2	10,0±0,5	1970±70	22,5±2,1	< 0,5	127±6	1100±90	7,8±0,2	< 3	< 1
3	104±6	8130±210	38,6±1,9	4,8±0,0	1800±140	3410±150	13,0±1,5	14,2±5,0	34,1±4,3
4	1480±3	800±3	7,6±1,1	4,2±0,3	2550±20	2280±50	7,1±0,3	7,0±0,2	27,5±0,3
Rio Turvo Sujo									
5	137±30	1610±1	< 2	< 0,5	551±42	980±80	< 1	< 3	< 1
6	111±9	5530±260	3,5±0,5	1,00±0,05	1240±70	1370±30	6,0±0,2	3,8±1	300±8
Rio Turvo Limpo									
7	459±45	940±84	< 2	< 0,5	3040±180	590±60	< 1	< 3	1,4±0,3
8	111±11	1270±60	3,3±0,5	< 0,5	589±8	678±16	3,4±0,1	< 3	4,8±0,8
9	480±50	4290±60	2,6±0,2	2,7±0,3	1340±60	1290±30	10,4±0,4	4,0±0,3	7,4±0,3

^a Média de três subamostras. ^b Fonte Rochedo, Araponga, MG (PEREIRA, 2000). ^c LB: Valor máximo estabelecido pela legislação brasileira (BRASIL, 1986), para águas da Classe 3. ^d Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

SOLOMONS e FÖRSTNER (1984) relataram concentração de Pb igual a 57 g L^{-1} no Rio Reno, que é considerado altamente poluído. JORDÃO et al. (1999) encontraram 32800 g L^{-1} de Cr na água do Ribeirão Ubá, MG, e atribuíram este alto valor às descargas de efluentes de indústria de curtume. Os compostos de Cr são utilizados, normalmente, neste tipo de indústria visando a melhoria da qualidade do couro, como resistência, elasticidade e espessura.

CARVALHO (2001) analisou amostras de água de um trecho do Rio Turvo Sujo que corre próximo ao antigo lixão de Viçosa e encontrou concentrações (g L^{-1}) de Cu, Cd, Pb e Zn iguais a 1; < 7 (não-detectado pela técnica); 27 e 2, respectivamente.

Dois exemplos de cursos d'água não-poluídos são o Rio Amazonas e o Rio Skeleto (EUA). Enquanto o primeiro apresentou concentração média de Cr igual a 2 g L^{-1} (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981), o segundo mostrou valores entre $0,3$ a $3,5 \text{ g L}^{-1}$ (NAMMINGA e WILHM, 1977).

4.16. Material em suspensão

Em cursos d'água, a concentração e a análise qualitativa dos sólidos em suspensão é importante, pois fornece informações sobre a quantidade de material transportado ao longo da trajetória dos mesmos, podendo fornecer indicativos da contaminação por metais e substâncias tóxicas (MORRISON e WHEI, 1991).

As concentrações dos metais examinados no material em suspensão, provenientes do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo encontram-se apresentadas no Quadro 25. As concentrações de Cu e Zn presente no material em suspensão das águas coletadas nos sítios 3, 4 e 6 encontram-se acima da média mundial (MARTIN e MEYBECK, 1979). A maioria das amostras de material em suspensão mostrou concentrações de Pb e Cr mais elevadas que a média mundial.

Em geral, o material em suspensão coletado das águas apresentou concentrações mais altas de metais nos sítios localizados a jusante das descargas de esgotos domésticos. As amostras de água coletadas no sítio 4 apresentaram elevadas concentrações de metais em suspensão devido,

provavelmente, à contaminação com chorume proveniente do lixão da Barrinha (CARVALHO, 2001).

O material em suspensão nas amostras de água coletadas no sítio 6 apresentou maiores concentrações de metais do que no do sítio 5, o qual encontra-se a montante da junção do Ribeirão São Bartolomeu com o Rio Turvo Sujo.

Observando-se os valores de concentração de Al, Cr, Fe, Pb e Zn no material em suspensão (Quadro 25), verifica-se que praticamente todos os sítios apresentaram elevado conteúdo destes metais em relação àqueles do Ribeirão da Passagem e do Rio Ventura, que correm em regiões de mineração e refinamento de metais, em Minas Gerais (PEREIRA, 2000).

MALM et al. (1988) indicaram que o transporte de metais, tais como Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, no material em suspensão nos rios Guandu e Paraíba do Sul, RJ, que correm em áreas industrializadas, é maior que em áreas não-industrializadas. O transporte de elementos de transição, nos rios Amazonas e Yukon, foi relatado por GIBBS (1977), onde verificou que o material em suspensão pode transportar de 65 a 92% de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. Concentrações elevadas de Cr, entre 41 a 3400 mg kg⁻¹, foram encontradas no material em suspensão na foz do Rio Besós e nas tubulações da estação de tratamento de águas residuárias de Barcelona-Besós, Espanha (PALANQUES, 1994). A maioria dos metais examinados no Rio Amazonas e no Rio Yokon (Alaska) foram transportados, principalmente, na fase sólida, o que indica que o transporte de metais em solução é de secundária importância (GIBBS, 1977).

Quadro 25 – Concentração de metais no material em suspensão em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Média ± desvio-padrão (mg kg ⁻¹ , massa seca) ^a									
	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
RP ^b	4252	—	—	11	48802	—	90	8	107
RVL ^c	2386	—	136	26	31	—	112	< 0,5	187
MM ^d	—	—	100	100	—	—	—	150	350
Sítio	Ribeirão São Bartolomeu								
1	231100±180 0	52320±2200	80±1	4,71±0,3	82300±4900	1830±100	< 0,5	450±30	< 4,6
2	421600±210 0	148600±100	130±2	9,03±0,9	38800±600	2530±120	76±0	< 0,5	< 4,6
3	514000±330 0	155600±420 0	51,7±0,2	144±7	59000±2500	2090±30	86±1	220±8	1390±20
4	1929000±65 00	500000±280 0	830±13	2020±100	111100±350 0	8820±220	572±12	3590±150	6640±760
	Rio Turvo Sujo								
5	40440±570	90700±2900	219±15	21±1	26700±600	2420±230	68,6±1,4	73,5±3,0	246±26
6	53800±3200	149000±193 0	321±29	125±9	240800±250 0	7720±270	161±11	890±60	15350±200
	Rio Turvo Limpo								
7	6780±740	7240±910	22,4±8,0	< 0,2	20170±70	530±40	13,00±0,11	31,6±1,6	7,5±0,1
8	7770±220	51300±3100	20560±130	33±2	20560±120	910±70	113±5	189±13	211±8
9	52400±4100	21170±340	13,7±1,9	< 0,2	13960±50	180±20	< 0,5	< 0,5	< 4,6

^a Média de três subamostras. ^b Ribeirão da Passagem, Ouro Branco, MG (PEREIRA, 2000). ^c Rio Ventura Luís, Conselheiro Lafaiete, MG (PEREIRA, 2000). ^d Média Mundial (MARTIN e MEYBECK, 1979). ^e Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

4.17. Coeficiente de distribuição (K_d)

No Quadro 26 estão apresentados os valores de K_d obtidos para os sítios amostrados. Em todos os sítios, o coeficiente de distribuição apresentou, para um mesmo metal, grandes variações. Isto deve ser devido à complexidade do quadro de contaminação dos ecossistemas aquáticos avaliados. A influência de descargas intermitentes de esgotos “in natura” deve ser considerada.

Uma situação de igual partição do metal entre o material em suspensão e em solução na água é observada quando o valor de K_d é igual à unidade. No entanto, os valores calculados de K_d ficaram muito maiores do que a unidade, o que reflete a importância do material em suspensão no transporte de espécies metálicas nos cursos d'água. Para alguns sítios, não foi possível calcular os valores de K_d em virtude das concentrações metálicas na fração solúvel e/ou particulada estarem abaixo do limite de detecção da técnica utilizada.

Os valores de K_d para o Zn variaram entre não-determinado (valores de concentração abaixo do limite de detecção) até 572400 L kg⁻¹. Em regiões de Minas Gerais que beneficiam caulim, utilizando no processo de tratamento o zinco metálico, têm sido observados valores de K_d para este metal em águas de rios entre 3,9 a 662286 L kg⁻¹.

Os altos valores de K_d de Al, Ca, Fe e Mg, podem ser atribuídos à presença destes elementos como constituintes da fração mineral de solos e sedimentos de corrente, tais como caolinita, gibsit, goethita, hematita, etc. A ocorrência de Ca e Mg pode ser decorrente do transporte de partículas de calcário, de aplicação comum em áreas agrícolas.

Valores de K_d para Cr entre 309 a 15538 L kg⁻¹ foram encontrados na região do Vale do Aço mineiro, enquanto que no presente trabalho variaram entre 1390 a 3217500 L kg⁻¹. O Cr, Fe, Zn e Pb tendem a concentrar-se mais fortemente no material em suspensão que na fração solúvel (EINAX e GEIB, 1994).

Quadro 26 – Valores do coeficiente de distribuição (K_d) em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Sítio	Média $\pm$ desvio-padrão ($L\ Kg^{-1}$) ^a								
	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
Ribeirão São Bartolomeu									
1	66300 $\pm$ 2610	200800 $\pm$ 1750	6840 $\pm$ 220	6510 $\pm$ 250	109200 $\pm$ 5500	3780 $\pm$ 230	ND ^b	29800 $\pm$ 820	ND
2	121700 $\pm$ 3240	199200 $\pm$ 1780	6070 $\pm$ 700	ND	201500 $\pm$ 19400	2350 $\pm$ 120	10600 $\pm$ 300	ND	ND
3	36980 $\pm$ 730	40000 $\pm$ 1420	1390 $\pm$ 76	163600 $\pm$ 1540	305700 $\pm$ 20800	623 $\pm$ 35	8070 $\pm$ 120	26800 $\pm$ 1580	370600 $\pm$ 3160
4	614300 $\pm$ 1170	1256300 $\pm$ 6830	148000 $\pm$ 1430	315630 $\pm$ 2620	48600 $\pm$ 1600	3900 $\pm$ 130	99800 $\pm$ 5600	326360 $\pm$ 3100	572400 $\pm$ 3500
Rio Turvo Sujo									
5	73570 $\pm$ 1170	1333800 $\pm$ 5920	ND	ND	275000 $\pm$ 2550	2580 $\pm$ 330	ND	ND	ND
6	384300 $\pm$ 2290	30800 $\pm$ 1900	160500 $\pm$ 1430	131600 $\pm$ 9000	2075900 $\pm$ 1480	5790 $\pm$ 490	27760 $\pm$ 2100	254280 $\pm$ 1340	67300 $\pm$ 2400
Rio Turvo Limpo									
7	260200 $\pm$ 840	60000 $\pm$ 8800	ND	ND	258900 $\pm$ 1670	9890 $\pm$ 70	ND	ND	40900 $\pm$ 2200
8	292800 $\pm$ 1620	141100 $\pm$ 7500	3217500 $\pm$ 7750	ND	3720 $\pm$ 20	1380 $\pm$ 110	33900 $\pm$ 3200	ND	197200 $\pm$ 7700
9	220900 $\pm$ 2130	67400 $\pm$ 300	75700 $\pm$ 1150	ND	239300 $\pm$ 3900	1400 $\pm$ 0	ND	ND	ND

^a Média de três subamostras $\pm$ desvio-padrão. ^b Não-determinado (concentrações metálicas inferiores aos limites de detecção da técnica utilizada).

4.18. Dureza

No Quadro 27, estão apresentados os valores da dureza das águas coletadas nos sítios selecionados. As águas de todos os sítios, bem como na Fonte do Rochedo, em Araponga (MG), classificam-se como água mole, com dureza inferior a $50 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. Estas águas de rios apresentaram-se com valores de dureza abaixo do valor estabelecido como dureza máxima ($500 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) para água potável (BRASIL, 2000).

Segundo MACÊDO (2001), quando o pH da água encontra-se entre 4,4 e 8,4 a sua alcalinidade é determinada apenas por íons bicarbonatos, sendo impossível a coexistência de bicarbonatos e carbonatos na mesma amostra. Assim, a dureza das amostras de águas de todos os sítios analisados classifica-se como temporária em função do pH das mesmas (Quadro 7), pois este tipo de dureza ocorre devido à presença de sais de cálcio e magnésio na forma de bicarbonatos.

A FUNASA – Fundação Nacional de Saúde – (2001) encontrou valor de dureza igual a $25,58 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ nas amostras de água bruta da Estação de Tratamento de Água I (ETA I), localizada no Ribeirão São Bartolomeu.

4.19. Especificação de metais

As concentrações das diferentes espécies metálicas de Cd, Pb, Cu e Zn nas amostras de água dos sítios estudados encontram-se apresentadas nos Quadros 28, 29, 30 e 31, respectivamente. A determinação da concentração total desses metais foi realizada tanto por espectrometria de absorção atômica (EAA), exceto para o Cd, como por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV), para termos de comparação, apresentando valores concordantes entre as determinações. Os limites de detecção foram determinados de acordo com o procedimento recomendado por ACS COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT (1980).

As concentrações de Cd na fração insolúvel (calculadas pela diferença entre a total e a solúvel) foram superiores às da fração solúvel em todos os sítios onde foi detectável a sua presença, ou seja, em 66,6% dos sítios avaliados. SILVA et al. (1999) observaram que este elemento foi

preferencialmente transportado no material em suspensão no Ribeirão Ubá, o qual corre próximo a uma indústria de galvanoplastia. O Cd na fração lábil esteve presente somente nas amostras de água coletadas nos sítios 3 e 4, visto que na maioria das amostras dos demais sítios este elemento não foi detectável. A fração lábil inclui o metal livre, complexo inorgânicos simples e, possivelmente, complexos orgânicos fracos (FLORENCE, 1977). Dentre os sítios examinados, apenas as amostras de água dos sítios 4 e 8 apresentaram concentração total de Cd acima daquela estabelecida como limite máximo pela Legislação Brasileira, 10 g L^{-1} , para águas da Classe 3 (BRASIL, 1986). A elevada concentração de Cd encontrada nas amostras de água do sítio 4 pode ser atribuída à percolação de chorume proveniente de depósito de lixo urbano, próximo a este sítio de amostragem. A contaminação neste local pode, ainda, ser devida aos depósitos de resíduos de construção civil e sucata metálica. Tendo em vista que a concentração total de Cd nas amostras de água do sítio 8 apresentou-se muito próxima ao limite máximo estabelecido pela referida Legislação Ambiental Brasileira, não se pode atribuir contaminação pelo Cd neste local.

O Pb foi detectável na maioria das amostras de água coletadas nos sítios examinados, sendo que em 50% das mesmas este elemento foi encontrado na fração solúvel.

A concentração de Cu insolúvel mostrou-se superior à da fração solúvel em 55% dos casos. Foi possível detectar a presença de Cu solúvel em 88% das amostras de água dos sítios amostrados. Por outro lado, 55% das amostras dos sítios apresentaram concentração de Cu não-lábil superior à concentração de Cu lábil. XUE et al. (2000) encontraram em regiões agrícolas do Rio Kleine elevada concentração de Cu no material particulado insolúvel. RIBOLZI et al. (2002), ao analisarem as águas do Rio Hérault, região mediterrânea da França, observaram que a maior parte do Cu presente nesta águas encontrou-se associada ao material particulado insolúvel.

O Zn apresentou comportamento diferente, em relação aos demais metais analisados, pois em apenas 44% das amostras de água dos sítios amostrados a concentração da forma insolúvel foi superior à concentração da forma solúvel. A concentração de Zn na fração lábil superou aquela presente na fração não-lábil em 55% dos casos. FLORENCE (1977), ao analisar águas

naturais da Austrália, concluiu que o Zn existe predominantemente na fração solúvel como íons livres e complexos lábeis, apresentando pequena porção ligada ao material coloidal ou, ainda, fortemente associado a agentes quelantes. HART e DAVIES (1977), relataram que em águas poluídas do rio Yana River, na Austrália, 50% do Zn estava predominantemente na fração solúvel.

Os fenômenos de precipitação, coprecipitação, adsorção e a grande quantidade de material em suspensão podem ter contribuído para o predomínio da presença de Cd, Cu e Pb na fração metálica insolúvel. A maior concentração desses metais presente na fração não-lábil ocorreu, provavelmente, em função da presença de substâncias húmicas e oxi-hidróxidos de ferro que complexam e adsorvem fortemente metais. Segundo BAKER (1994), a concentração de carbono orgânico dissolvido em águas de rios é de 5 mg L^{-1} , e cerca de 80% da matéria orgânica presente em águas naturais consiste de substâncias húmicas com elevado poder de complexação, que são, predominantemente, formadas por ácidos fúlvicos.

Os resultados obtidos neste trabalho são concordantes com outros publicados sobre a especiação de metais em águas. KLAVINS et al. (2000), analisaram amostras de água de rios poluídos na Latvia e relataram que apenas pequena porção do total de Cd, Cu e Pb estava prontamente disponível (solúvel em água). Estes autores afirmaram que a proporção de metais solúveis aumenta à medida que reduzem as fontes de poluição, sendo que, nos sítios mais poluídos, são elevadas as concentrações de metais ligados à matéria orgânica e a oxi-hidróxidos de ferro. A maior porção de Cd, Pb e Cu encontrou-se na forma insolúvel, sendo que na forma solúvel destacou-se a fração não-lábil (Quadros 28 – 31). FIGURA (1980), encontrou porcentagens significativas de Cu e Pb não-lábeis em amostras de água poluída com esgotos no Rio Hudson, Nova York (EUA).

KOZELKA e BRULAND (1997) analisaram águas naturais previamente filtradas em membrana, com porosidade de $0,2 \mu\text{m}$, e concluíram que Cd, Pb e Cu encontraram-se predominantemente na fração fortemente ligada (não-lábil) a quelantes orgânicos.

Quadro 27 – Valores da dureza das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Dureza ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$) ^a									
FR ^b									
3,0±0,06									
	Ribeirão São Bartolomeu				Rio Turvo Sujo		Rio Turvo Limpo		
Sítio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Valor	2,64±0,06	6,31±0,08	23,53±0,26	10,30±0,04	4,04±0,17	17,57±0,29	0,62±0,04	3,63±0,14	1,310±0,001

Quadro 28 – Concentração das diferentes espécies metálicas de cádmio analisadas nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Espécie metálica	Média ± desvio-padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a		
	DPASV ^b		
	Total	Solúvel	Lábil
Sítio	Ribeirão São Bartolomeu		
1	0,34±0,03	< 0,03 ^c	< 0,03
2	2,74±0,08	< 0,03	< 0,03
3	8,04±0,60	1,61±0,05	0,58±0,03
4	14,32±0,93	4,92±0,15	2,68±0,33
	Rio Turvo Sujo		
5	1,05±0,09	< 0,03	< 0,03
6	< 0,03	< 0,03	< 0,03
	Rio Turvo Limpo		
7	< 0,03	< 0,03	< 0,03
8	10,72±0,07	2,75±0,15	< 0,03
9	< 0,03	< 0,03	< 0,03

^a Média de três subamostras. ^b Voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. ^c Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 29 – Concentração das diferentes espécies metálicas de chumbo analisadas nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Técnica	EAA ^b	Média ± desvio-padrão (µg L ⁻¹) ^a		
		DPASV ^c		
Espécie metálica	Total	Total	Solúvel	Lábil
Sítio		Ribeirão São Bartolomeu		
1	22,5±0,0	23,0±0,7	12,60±0,16	5,00±0,23
2	< 3 ^d	< 0,02	< 0,02	< 0,02
3	14,2±5,0	15,5±1,7	5,5±0,2	1,60±0,05
4	7,0±0,2	6,60±0,38	1,90±0,07	1,30±0,06
		Rio Turvo Sujo		
5	< 3	2,30±0,38	3,90±0,1	1,00±0,09
6	3,8±1	3,60±0,17	0,90±0,03	0,40±0,03
		Rio Turvo Limpo		
7	< 3	1,40±0,05	< 0,02	< 0,02
8	< 3	1,20±0,09	0,70±0,04	0,20±0,01
9	4,0±0,3	4,20±0,13	3,60±0,23	1,30±0,38

^a Média de três subamostras. ^{b, c} Espectrometria de absorção atômica e voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, respectivamente. ^d Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 30 – Concentração das diferentes espécies metálicas de cobre analisadas nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Técnica	EAA ^b	Média ± desvio-padrão (µg L ⁻¹) ^a		
		DPASV ^c		
Espécie metálica	Total	Total	Solúvel	Lábil
Sítio		Ribeirão São Bartolomeu		
1	0,7±0,2	0,70±0,04	0,40±0,02	0,20±0,01
2	< 0,5 ^d	0,50±0,02	< 0,06	< 0,06
3	4,8±0,0	4,40±0,02	3,10±0,07	0,60±0,03
4	4,2±0,3	4,30±0,05	3,70±0,19	< 0,06
		Rio Turvo Sujo		
5	< 0,5	0,40±0,01	0,20±0,01	0,1±0,0
6	1,00±0,05	1,00±0,03	0,80±0,03	0,50±0,02
		Rio Turvo Limpo		
7	< 0,5	0,30±0,02	0,1±0,0	0,1±0,0
8	< 0,5	0,50±0,02	0,20±0,02	0,06±0,00
9	2,7±0,3	2,8±0,1	1,20±0,05	0,70±0,03

^a Média de três subamostras. ^{b, c} Espectrometria de absorção atômica e voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, respectivamente. ^d Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quadro 31 – Concentração das diferentes espécies metálicas de zinco analisadas nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo

Técnica	EAA ^b	Média ± desvio-padrão (µg L ⁻¹) ^a		
		DPASV ^c		
Espécie metálica	Total	Total	Solúvel	Lábil
Sítio		Ribeirão São Bartolomeu		
1	10,5±2,5	11,10±0,06	7,00±0,32	2,20±0,10
2	< 1 ^d	0,70±0,02	0,20±0,01	< 0,03
3	34,1±4,3	34,70±0,92	16,4±0,9	3,70±0,52
4	27,5±0,3	28,20±0,70	16,7±0,7	11,40±0,56
		Rio Turvo Sujo		
5	< 1 ^d	0,70±0,01	0,50±0,02	0,30±0,03
6	300±8	294±11	168±10	144,9±4,5
		Rio Turvo Limpo		
7	1,4±0,3	1,40±0,16	1,00±0,09	0,60±0,04
8	4,8±0,8	4,80±0,18	2,40±0,1	1,10±0,05
9	7,4±0,3	7,50±0,74	1,40±0,06	1,30±0,05

^a Média de três subamostras. ^{b, c} Espectrometria de absorção atômica e voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, respectivamente. ^d

Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

4.20. Análise espacial dos parâmetros de qualidade das águas dos sítios analisados

Para melhor avaliação do comportamento dos parâmetros de qualidade das águas nos sítios situados ao longo dos cursos d'água examinados, tendo como referência os padrões de qualidade da Resolução CONAMA 20/86, para águas Classe 3, foi realizada a análise espacial. Esta análise permitiu identificar os pontos mais críticos, isto é, onde a qualidade encontrou-se significativamente comprometida. Para tanto, consideraram-se somente os parâmetros de qualidade que se apresentaram em desacordo com a Legislação Ambiental Brasileira (BRASIL, 1986), para águas de Classe 3. Por representar o perfil espacial de cada parâmetro selecionado, ao longo do corpo d'água, foram utilizados gráficos de colunas, indicando os valores estabelecidos na referida legislação.

Os indicadores oxigênio dissolvido e DBO (Gráficos 2 e 3) indicaram o comprometimento da qualidade das águas dos cursos d'água monitorados.

Outros indicadores, tais como fosfato total, coliformes totais e *E. coli* (Gráficos 4, 5 e 6, respectivamente), também se mostraram superiores aos valores dos padrões de qualidade. Tais poluentes estão associados aos lançamentos de esgotos domésticos, indicando a necessidade de tratamento destes despejos.

As elevadas concentrações detectadas para o Al (Gráfico 7) estão associadas a fenômenos de erosão, uma vez que este elemento é constituinte típico dos solos da região.

Não foi observada a contaminação por metais pesados nos cursos d'água analisados, exceto para o Cd (Gráfico 8). A contaminação por este elemento ocorreu no sítio 4, localizado no Ribeirão São Bartolomeu, e pode ser atribuída à percolação de chorume proveniente de depósito de lixo urbano e à presença depósitos de resíduos de construção civil e sucata metálica, próximo a este sítio de amostragem.

Como estes recursos hídricos são utilizados para diversos fins, tais como, abastecimento público, irrigação de plantações, recreação e pesca, torna-se necessário o desenvolvimento de ações de controle com vista à implantação de sistemas de tratamento de esgotos no município de Viçosa.

A partir do conhecimento deste quadro, o Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa e o Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Viçosa (SAAE) estão viabilizando um projeto de engenharia sanitária (projeto Plano Diretor). Este projeto consiste no direcionamento de todos os esgotos domésticos para um interceptor de esgotos, até unidades de tratamento. Até o momento, foram construídos 1.100 metros de interceptor, além de obras de contenção de margens, tendo um custo aproximado de 600 mil reais. Toda a obra terá 17 Km de extensão, com custo total de 10 milhões de reais e previsão de término em 8 anos.

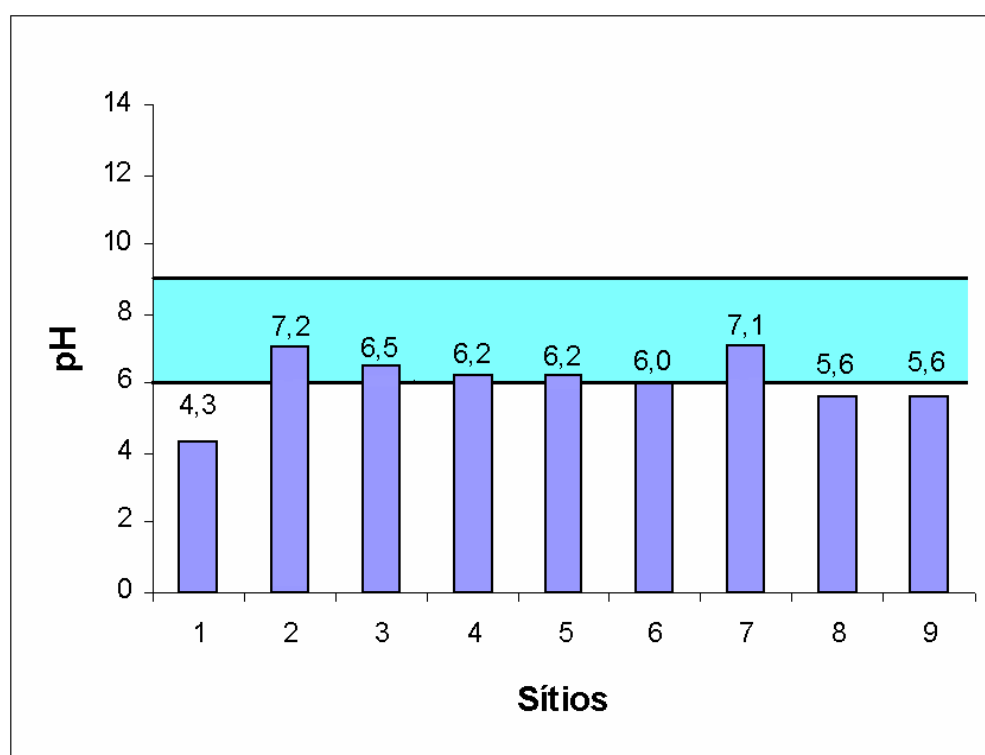


Gráfico 1 – pH das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo.

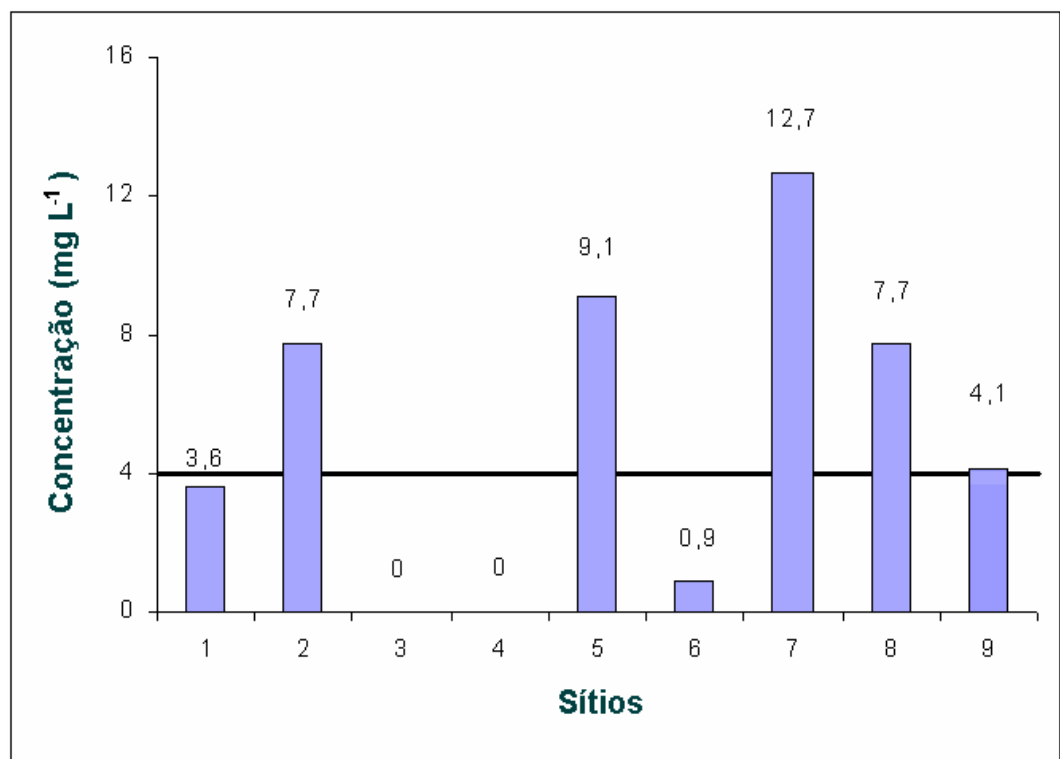


Gráfico 2 – Concentração de oxigênio dissolvido das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo.

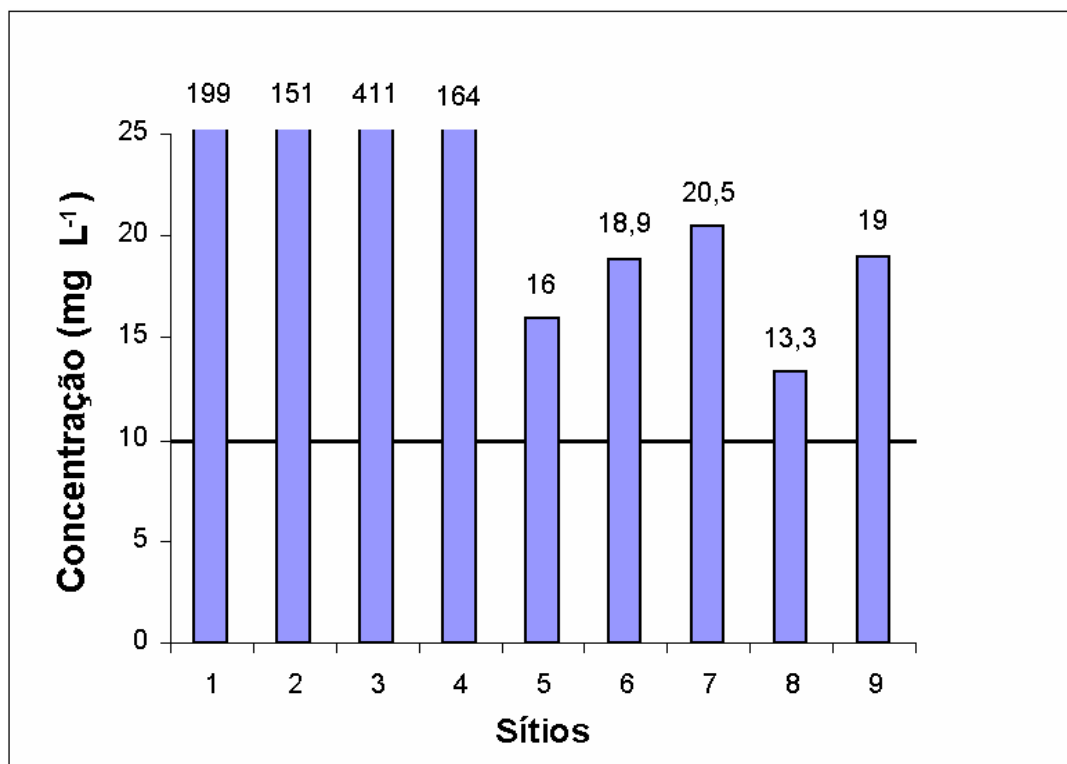


Gráfico 3 – Demanda bioquímica de oxigênio das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo.

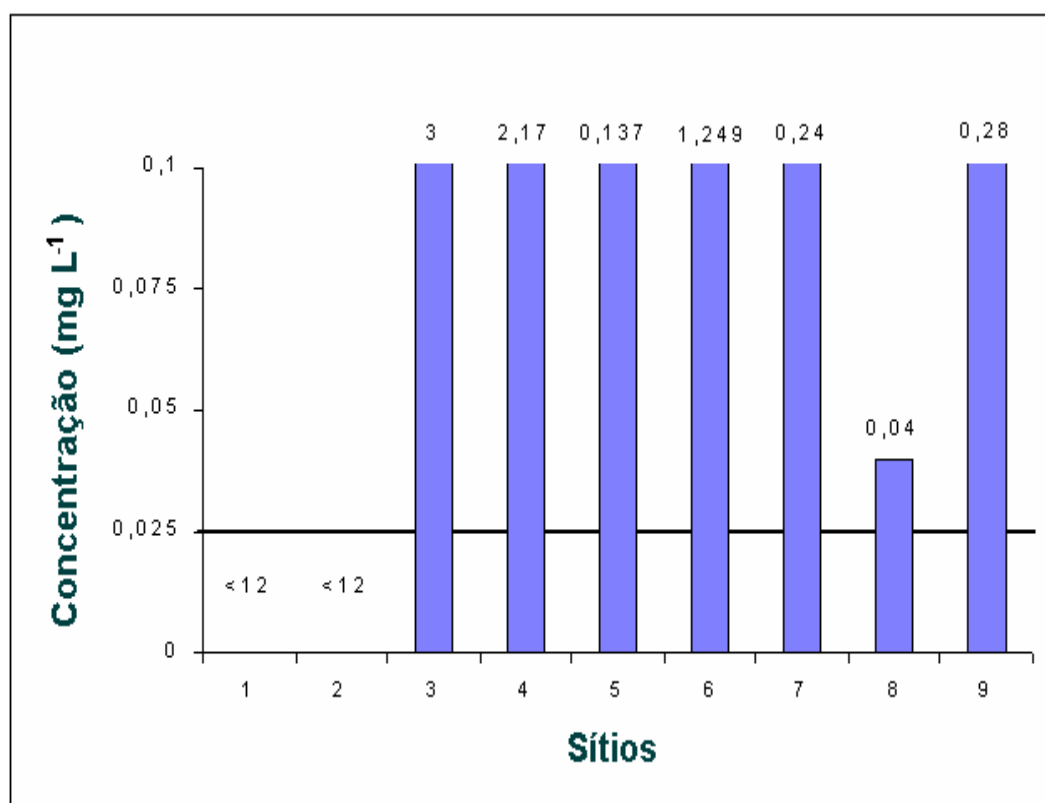


Gráfico 4 – Concentração de fosfato total (expresso em fósforo) das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo.

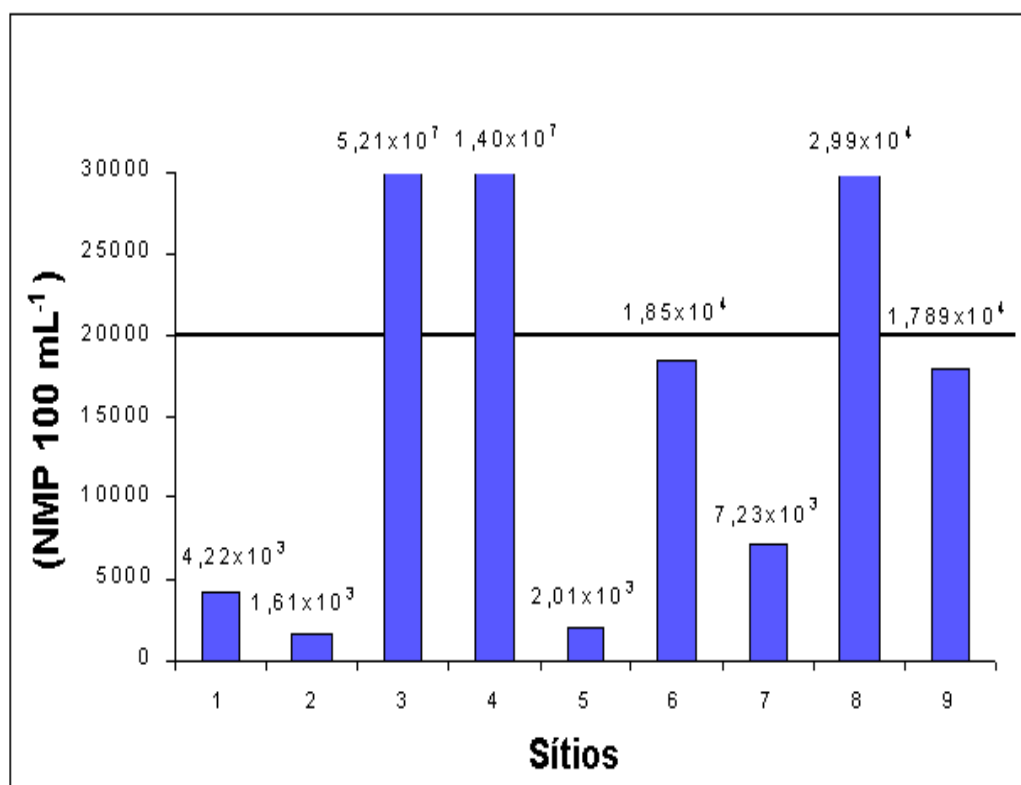


Gráfico 5 – Número mais provável de coliformes totais nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo.

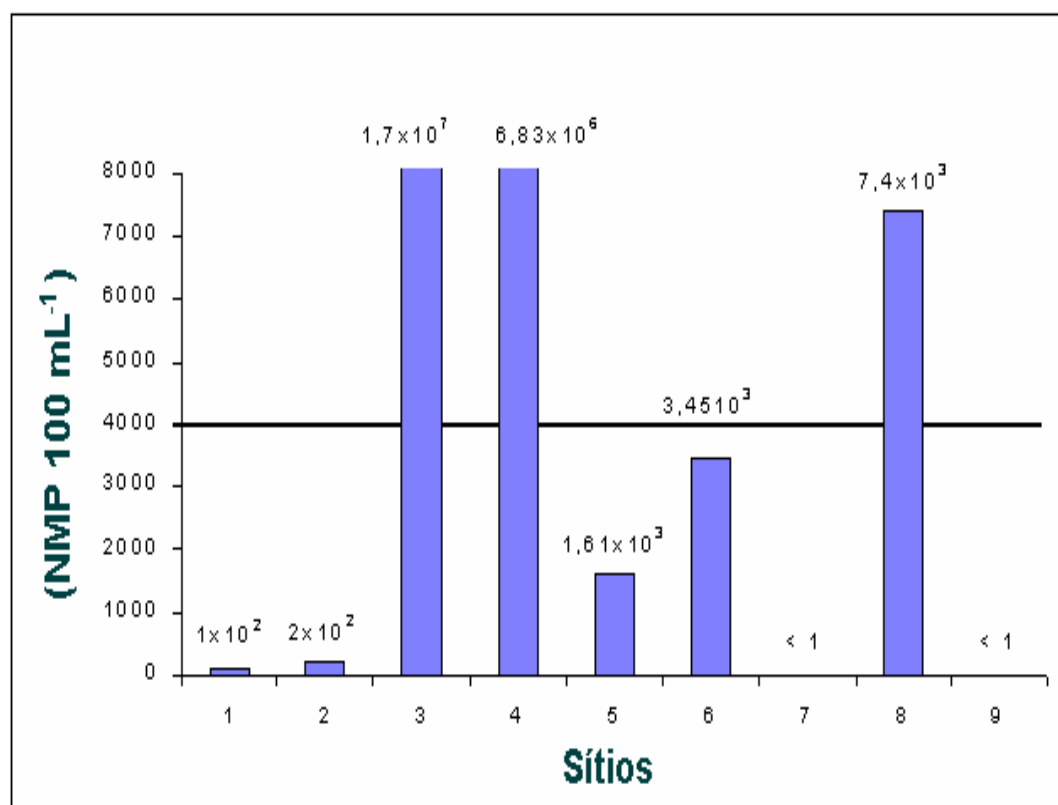


Gráfico 6 – Número mais provável de *E. coli* nas amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo.

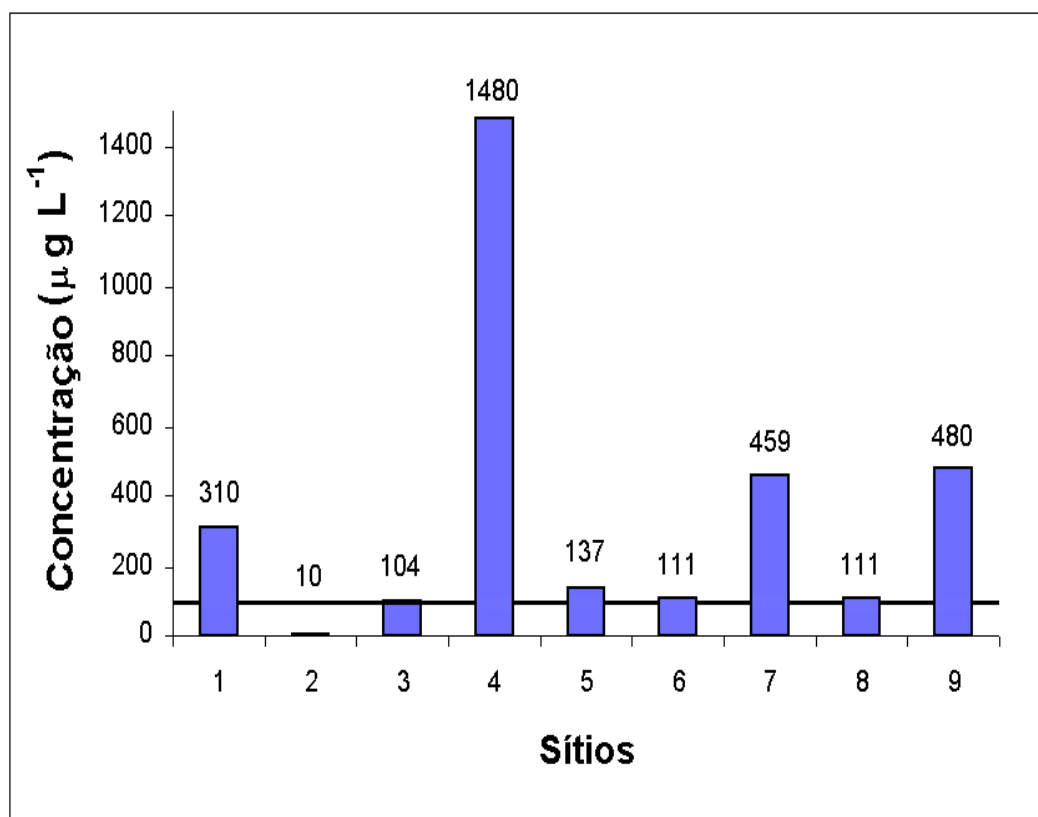


Gráfico 7 – Concentração total de Al em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo.

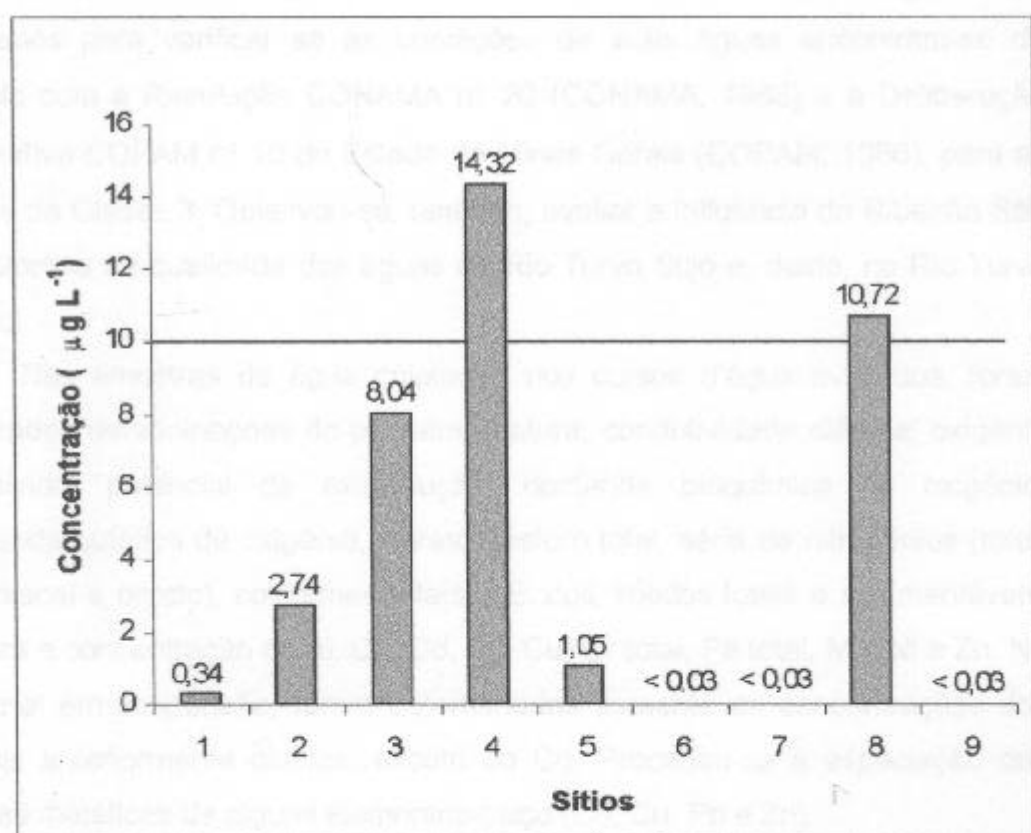


Gráfico 8 – Concentração total de Cd em amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu, Rio Turvo Sujo e Rio Turvo Limpo.

5. RESUMO E CONCLUSÃO

Os cursos d'água analisados neste trabalho foram o Ribeirão São Bartolomeu, o Rio Turvo Sujo e o Rio Turvo Limpo, localizados nas regiões de Viçosa e Paula Cândido (MG). Diferentes trechos destes corpos d'água foram avaliados para verificar se as condições de suas águas encontram-se de acordo com a Resolução CONAMA nº 20 (CONAMA, 1986) e a Deliberação Normativa COPAM nº 10 do Estado de Minas Gerais (COPAM, 1986), para as águas da Classe 3. Objetivou-se, também, avaliar a influência do Ribeirão São Bartolomeu na qualidade das águas do Rio Turvo Sujo e, deste, no Rio Turvo Limpo.

Nas amostras de água coletadas nos cursos d'água avaliados, foram realizadas determinações de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, potencial de oxirredução, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, cloreto, fósforo total, série de nitrogênios (total, amoniacal e nitrato), coliformes totais e *E. coli*, sólidos totais e sedimentáveis, dureza e concentração de Al, Ca, Cd, Pb, Cu, Cr total, Fe total, Mg, Ni e Zn. No material em suspensão, foram determinadas somente as concentrações dos metais anteriormente citados, exceto do Cd. Procedeu-se a especiação das formas metálicas de alguns elementos-traço (Cd, Cu, Pb e Zn).

De modo geral, a qualidade dos cursos d'água analisados mostrou-se comprometida pelo lançamento de águas residuárias. Tal fato pode ser constatado pela análise dos parâmetros examinados, que se encontraram em desacordo com os valores estabelecidos pela Legislação Ambiental Brasileira

(1986), para águas de Classe 3, como, por exemplo, fósforo total, *E. coli*, DBO e OD. Assim, os corpos d'água monitorados encontraram-se, em alguns trechos, em condições bastante precárias, fazendo-se necessário o enquadramento destes cursos d'água pelas autoridades competentes, frente à classificação estabelecida pela Resolução CONAMA 20/86.

Analisando-se os indicadores associados ao lançamento de esgotos domésticos "in natura", notou-se que a qualidade da água do Ribeirão São Bartolomeu tornou-se mais crítica a partir dos sítios situados à jusante dos pontos de descarga de esgotos domésticos. Estes despejos provêm do município de Viçosa, tendo em vista a sua densidade populacional associada à ausência de tratamento de seus esgotos, nos níveis mínimos necessários para preservar a qualidade das águas do corpo receptor. O Ribeirão São Bartolomeu, sendo um afluente do Rio Turvo Sujo, transporta uma carga poluidora significativa para esse rio, contribuindo assim para a sua degradação. Analogamente, o Rio Turvo Sujo favoreceu a degradação da qualidade das águas do Rio Turvo Limpo. Outro fator agravante observado é que o Ribeirão São Bartolomeu mostrou-se com vazão reduzida e carga poluidora relativamente alta. Além disso, ao redor da microbacia deste ribeirão e, principalmente em suas margens, é comum práticas agrícolas desprovidas de técnicas de manejo e uso adequado do solo, além da utilização indiscriminada de fertilizantes e agrotóxicos. Esse quadro contribui para a degradação ambiental dos recursos hídricos examinados, colocando em risco a saúde pública, pela veiculação de doenças por água contaminada com material fecal.

Com relação à presença de metais pesados nos corpos d'água analisados, observou-se a contaminação com Cd nas amostras de água coletadas em apenas um sítio avaliado. Os resultados obtidos da especiação de Cd, Cu, Pb e Zn mostraram que os três primeiros encontraram-se predominantemente na fração insolúvel, ou seja, associada ao material em suspensão. O elemento Zn predominou na fração solúvel, ocorrendo principalmente na fração lábil.

Ressalta-se que a discussão e as conclusões em torno dos resultados obtidos devem ser relativizados, em função de ter sido realizado apenas um evento de amostragem em cada sítio e, reconhecidamente, a qualidade da água é um evento dinâmico no tempo e no espaço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEALHAMID, M. I., SHAABANDESSOUKI, S. A., SKULBERG, O. M. Water-quality of the River Nile in Egypt. 1. Physical and Chemical Characteristics. **Arch. Hydrobiol.** 3, 283 – 310, 1992.
- ACS COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in Environmental Chemistry. **Anal. Chem.**, 52, 2242 – 2249, 1980.
- ALLEN, H. E., HANSEN, D. J. The importance of chemical speciation to water quality criteria. **Water Environ. Res.**, 68, 42 – 54, 1996.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York, John Wiley e Sons, 1993. 339p.
- ALLOWAY, B. J., AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. London: Blackie A & P, 1994. 304p.
- ALVES FILHO, F. País sujo. **Isto É**, nº 1696, 2002. 98 p.
- AMARAL, A. S. **Liberção de Zn, Fe, Mn, Cd e Pb de quatro corretivos da acidez do solo e absorção por plantas de alface, em dois solos de**

- diferentes texturas.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1993. 87 p.
- ANDERSON, R. A. Essentiality of chromium in humans. **Sci. Tot. Environ.**, 86, 75 – 81, 1989.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 20. ed., v. 1. Washington: APHA, AWWA, WEF, 1998. Paginação irregular.
- AZEVEDO NETTO, J. M. **Técnica de abastecimento e tratamento de água.** 2. ed., São Paulo: CETESB / ASCETESB, 1987. 549 p.
- BACAN, N., ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S. **Química Analítica Elementar**, 2. ed., Campinas: Editora da Unicamp, 1985. 259p.
- BAETA, C. Antes que seja tarde. **Revista Estado de Minas**, nº 46, 16 – 19, 2002.
- BAKER, L. A. Environmental Chemistry of lakes and reservoirs. **Amer. Chem. Soc.**, 1994. 527 p.
- BARUQUI, F. M. **Inter-relações solo-pastagens nas regiões da Mata e Rio Doce do Estado de Minas Gerais.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, MG, 1982. 119 p.
- BASTOS, M. E. P., NEFUSSI, N. Aspectos toxicológicos de agentes químicos. **Program nacional de seguridad de las substâncias químicas.** México, Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud, 1986. 138 p.
- BASTOS, K. X. R., BEVILACQUA, P. D., NASCIMENTO, L. E., CARVALHO, G. R. M., SILVA, C. V. Coliformes como indicadores da qualidade da água: alcance e limitações. In: **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia**

Sanitária e Ambiental. Porto Alegre,2000. Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro: ABES,2000.

BAYER, Meio Ambiente, **Seminário de Meio Ambiente II**, Bayer S. A., 1994. 54 p.

BIO. Saneamento em números: Água. **Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente**, 17, 2001. 65p.

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, 1986. 120 p.

BRANCO, S. M. Análise de alguns aspectos e soluções prováveis para o lago Paranoá. **Revista DAE-SABESP.** Ano XXXV. No. 103, 38 – 45, 1976.

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 julho de 1986. Estabelecer a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. CONAMA. **Resoluções CONAMA – 1984/86.** Brasília, DF, 72 – 86, 1986.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. **Normas de qualidade da água para o consumo humano.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, nº 14-E, Seção 1, 2000.

BRASILEIRO FILHO, G. **Bogliolo Patologia.** 6. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000. 1328 p.

BUTLER, B. I., SCHOONEN, M. A. A., RICKARD, D. T. Removal of dissolved oxygen from water: A comparison of four common techniques. **Talanta**, 41, 211 – 215, 1994.

CARTER, R. J., HOXEY A., VERHEYEN, T. V. Complexation capacity of sediment humic acids as a function of extraction technique. **The Sci. Tot. Environ.**, 125, 25 – 31, 1992.

CARVALHO, A. L. **Contaminação de águas subsuperficiais em área de deposição de resíduos sólidos urbanos – o caso do antigo Lixão de Viçosa (MG)**. Dissertação de Doutorado, Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001. 122 p.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Dados de perfil sanitário**. São Paulo, [03/06/99]. (www.cetesb.com.br).

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2000**. São Paulo, 2001. 215 p.

COKER, E.G., MATTHEWS, P. J. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. **Wat. Sci. Technol.**, 15, 209 – 225, 1983.

COMBASB – Conselho Municipal de Desenvolvimento da Bacia do São Bartolomeu – **Projeto: Gerenciamento integrado da bacia hidrográfica do Ribeirão São Bartolomeu em Viçosa – MG**. (Relatório Interno). 1994. 21p.

COPAM – Comissão de Política Ambiental. Deliberação Normativa COPAM nº 10, de 16 de dezembro de 1986. Estabelecer normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nas coleções das águas, e dá outras providências. **Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios**. v. 5, 1998. 201 p.

COPASA MG – COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS.
Normas técnicas da Companhia de Saneamento de Minas Gerais.
Minas Gerais, 1997. 190 p.

COSTA, E. D. **Adsorção e competição de alguns metais por ácidos húmicos extraídos de latossolo húmico da Região de Araponga, Minas Gerais.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1991. 70 p.

CROSMUN, S. T., DEAN, J. A., STOKELY, J. R. Pulsed anodic stripping voltammetry of zinc, cadmium and lead with a mercury-coated wax-impregnated graphite electrode. **Anal. Chem. Acta**, 75, 421 – 430, 1975.

CUSTÓDIO, G. **Determinação voltamétrica da capacidade de complexação das águas do Ribeirão São Bartolomeu.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001. 165 p.

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

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. 130 p.

DAVEY, E. W., MORGAN, M. J., ERICKSON, S. J. Biological measurement of copper complexation capacity of seawater. **Limnol. Oceanogr.**, 18, 993 – 997, 1973.

DIRCEU, J. S., **Análise de Alimentos – Métodos Químicos e Biológicos,** Imprensa Universitária da UFV, Viçosa, Brasil, 1990. 75 p.

EG&G PARC, Deaeration: Why and How, **Application Note D-2.** 1980. 6 p.

- ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p.
- EINAX, J., GEIB, S. Chemometric investigations on the differentiated evaluation of element trace analysis in river waters. **Fresenius J. Anal. Chem.**, 350,14 – 17, 1994.
- FERGUSON, J. E. **The heavy elements - chemistry, impact and health effects**. 5. ed., Oxford: Pergamon Press, 1990. 614 p.
- FIGURA, P., MCDUFFIE, B. Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and Chelex and batch methods. **Anal. Chem.**, 52, 1433 – 1439, 1980.
- FLORENCE, T. M., BATLEY, G. E. Determination of chemical forms of trace-metals in natural-waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. **Talanta**, 24, 151 – 158, 1977.
- FLORENCE, T. M. Trace element speciation and aquatic toxicology, **Anal. Chem.** , 2, 345 – 344, 1982_a.
- FLORENCE, T. M. The speciation of trace elements in waters. **Talanta**, 29, 345 – 364, 1982_b.
- FOLHA DA MATA. São Bartolomeu: uma questão de sobrevivência. **Jornal Folha da Mata**, Viçosa, MG, 02/06/2001.
- FÖRSTNER, U., WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2. ed., New York: Springer-Verlag, 1981. 486 p.
- FUNASA – FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Laudo de análise físico-química**. Unidade Regional de Controle de Qualidade da Água, Ministério da Saúde, Minas Gerais, 2001. 1 p.

- GAD, C. S. Acute and chronic systemic chromium toxicity. **The Sci. Tot. Environ.**, 86, 149 – 157, 1989.
- GARCIA, C., HERNANDEZ, T., COSTA, F. The influence of composting and naturation process on the heavy metal extractability from some organic wastes. **Biol. Wast.**, 31, 291 – 301, 1990.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Publicações Almeida Neves – Editores Ltda. Rio de Janeiro, 1970. 453 p.
- GIBBS, R. Transport phase of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. **Geol. Soc. Am. Bull.**, 88, 829 – 843, 1977.
- HART, B. T., DAVIES, S. H. R. New dialysis-ion exchange technique for determining forms of trace-metals in water. **Australian J. Mar. Fres. Res.**, 28, 105 – 112, 1977.
- HEYROVSKY, M., VAVRICKA, S. Electroreduction of molecular oxygen in one 4-electron step on mercury. **J. Electroanal. Chem.**, 353, 335 – 340, 1993.
- HIRAIDE, M. Heavy metals complexed with humic substances in fresh water. **Anal. Sci.**, 8, 453 – 459, 1992.
- IBGE - **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Brasil, [03/02/02]. (www.ibge.gov.br/cidades).
- IMHOFF, K., IMHOFF, K. R. **Manual de tratamento de águas residuárias**. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 1998. 224 p.
- INSTRUTÉCNICA, Indústria Comércio e Representações Ltda. Apostila: **A Polarografia**. São Paulo, sd. 63p.
- JARDIM, W. F. Metais pesados um dano irreparável. **R. Bras. Tecnol.**, 14, 41 – 45, 1983.

- JORDÃO, C. P. **Chemical availability of heavy metals in aquatic environments**. Dissertação de Doutorado. University of Bristol, Bristol, 1983. 226 p.
- JORDÃO, C. P. Interação de Cd, Cu, Pb e Zn com ácidos húmicos extraídos de turfa. **Revista Ceres**, 37, 72 – 84, 1990.
- JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. C., BRUNE, W., PEREIRA, J. L., BRAATHEN, P. C. Heavy metal dispersion from industrial wastes in the Vale do Aço, Minas Gerais, Brazil. **Environ. Technol.**, 17, 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 Sci. Tot. Environ.**, 207, 1 – 11, 1997.
- JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., SILVA, A. C., BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, 22, 47 – 52, 1999.
- JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., JHAN, G. N., BELLATO, C. R. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. **Environ. Technol.**, 20, 489 – 498. 1999_a.
- JORDÃO, C. P., PEREIRA, M. G., PEREIRA, J. L., BELLATO, C. R. Heavy metals inputs to river systems near smelters in Brazil, **Anais Assoc. Bras. Quím.**, 49, 31 – 37, 2000.
- KLAVINS, M., BRIEDE, A., RODINOV, V., KOKORITE, I., PARELE, E., KLAVINA, I. Heavy metals in rivers of Latvia. **The Sci. Tot. Environ.**, 262, 175 – 183, 2000.
- KLUG, M., LIMA, M. C., GOTARDO, H., BORTOLUZZI, I. P., DALMÔNICO, A. L., MARTINS, A. **Determinação dos principais parâmetros físico-químicos para a avaliação da qualidade da água do Rio Tubarão**, 22^a

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais, 3, AB-047, 1999.

KOTAS, J., STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environment Pollution**, 107, 263 – 283, 2000.

KOZELKA, P. B., BRULAND, K. W. Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island. **Marine Chemistry**, 60, 267 – 282, 1997.

KROSS, B. C., HALLBERG, D. R. B., CHERRYHOLMES, K., JOHNSON, J. K. The nitrate contamination of private of private well water in Iowa. **Amer. J. Public Health**, 83, 270 – 272, 1993.

KUCHLER, I. L., MIEKELEY, N., FORSBERG, B. **Análise de fatores aplicada a amostras do Rio Negro (AM) e seus afluentes**. 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais. v. 3, AB-046, 1999.

LAMIN, S. S. M. **Caracterização de vermicomposto de esterco bovino e estudo da adsorção competitiva de cádmio, cobre, chumbo e zinco**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995. 121 p.

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

LERMAN, A., CHILDS, C.W., Metal-Organic complexes in natural waters: control of distribution by thermodynamic, kinetic and physical factors, in trace metals and metal-organic interactions in natural waters, Singer, P.C. (Ed.), **Ann Arbor Science Publishers**, Inc. Michigan, 123 – 127, 1973.

LÉON, S. G. **Tratamiento y uso de aguas residuales**. CEPIS – OPS – OMS, Lima, Peru, 1996. 110 p.

- LOCATELLI, C.; ASTARA, A.; VASCA E. e CAMPANELLA, V. Voltametric and spectroscopic determination of toxic metals in sediments and sea water of Salerno Gulf. **Environ. Monitoring and Assessment**, 58, 23 – 37, 1999.
- LUBAL, P., FETSCH, D., IROKÝ, D., LUBALOVÁ, M., ENKÝR, J. e HAVEL, J. Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids. **Talanta**, 51, 977 – 991, 2000.
- MACÊDO, J. A. B. **Sistema especialista para controle e tratamento de água na indústria de alimentos**. Tese de Mestrado, Departamento de Ciências e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 1995. 93 p.
- MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas – Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas**. Juiz de Fora, Minas Gerais, 2000, 302 p.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153 p.
- MALM, O., PFEIFFER, W. C., FISZMAN, M., ACZUE, J. M. Transport and availability of heavy metals in the Paraíba do Sul-Guandu rivers system, Rio de Janeiro state, Brazil. **The Sci. Tot. Environ.**, 75, 201 – 209, 1988.
- MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 6. ed., Lewis Publishers, 1994, 810 p.
- MARNEFEE, Y., COMBLIN, S., BUSSERS, J. C., THOME, J. P. Biomonitoring of the water quality in the River Warche (Belgium): Impact of tributaries and sewage effluent. **Netherland J. Zool.**, 46, 337 – 350, 1996.
- MARTIN, J. M., MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by

major world rivers. **Marine Chemistry**, 7, 173 – 206, 1979.

MAYRINK, M. I. C. B. **Avaliação voltamétrica de metais pesados através de calibração multivariada**. Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 1999. 133 p.

MENDONÇA, S. R., KÖNIG, A., CEBALLOS, B. S. O., SOUTO, R. C. **Lagoas de estabilização e aeradas mecanicamente: novos conceitos**. João Pessoa: Editora da Universidade Federal da Paraíba, 1990, 388 p.

METCALF, EDDY. **Wastewater engineering treatment disposal reuse**, 3.ed., New York: McGraw-Hill, 1991. 1334 p.

MO, B., OO, O. Effect of slaughterhouse wastes on the water-quality of Ikpoba River, Nigéria. **Bioresource Technology**, 52, 5 – 12, 1995.

MONTEIRO, E. C. **Autodepuração dos corpos d'água**. Curso por correspondência de poluição das águas. CETESB, São Paulo (SP). 1975. Cap. 6.

MORRISON, G. M., WHEI, M. C. Electroanalysis of metal speciation on its relevance ecotoxicology. **Anal. Proc.**, 28, 70 – 71, 1991.

MURTA, P. H., CEMBRANELLI, E., LAICINI, Z. M., MIGUEL, O. **Estudo sobre o cádmio como contaminante de alimentos, com enfoque prioritário para laticínios**. Revista Higiene Alimentar, 11, 49 - 53, 1997.

MUTTAMARA, S., SALES, C. S. Water quality menegement of the Chao Phraya River (a case study). **Environ. Technol.**, 15, 501 – 516, 1994.

NAMMINGA, H., WILHM, J. Heavy metals in water, sediment, and chironomids, **J. Water Pollut. Control. Fed.**, 49, 1725 – 1731, 1977.

NASCENTES, C. C. **Efeitos do composto de lixo urbano na disponibilidade e absorção de metais pesados em alface.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 1998. 71 p.

NASCIMENTO, R. A. **Desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo utilizando efluentes líquidos de indústria alimentícia.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1996. 110 p.

NICOLA, S. H. A. **Determinação de cobre, chumbo, cádmio e zinco por voltametria de redissolução anódica - pulso diferencial: estudo de uma metodologia visando a aplicação em amostra de solo.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 1992. 96 p.

NÜRNBERG, H. W. Investigations on heavy metal speciation in natural waters by voltammetric procedures. **Fresenius Z. Analyt. Chem.**, 316, 557 – 565, 1983.

PALANQUES, A. Distribution and heavy metal pollution of the suspended particulate matter on the Barcelona continental shelf (North-western Mediterranean). **Environ, Monit. Assess.**, 85, 205 – 215, 1994.

PEREIRA, M. G. **Contaminação ambiental pelas indústrias de beneficiamento de caulim e avaliação do emprego de vermicomposto no tratamento de efluentes contendo metais.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2000. 147 p.

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

- PIRES, C. K. **Avaliação da Contaminação por Nitrito, Nitrato e Metais no Ribeirão Timotinho e em Efluentes de Indústria Siderúrgica de Minas Gerais**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2000. 121 p.
- PRESA, M. J. R., CATOGGIO, J. A., POSADAS, D., TUCCERI, R. I. Determination of the complexation capacity. Electrochemical lability in the absence of excess of ligand. **J. Electroanal. Chem.**, 432, 229 – 235, 1997.
- RIBOLZI, O., VALLES, V., GOMEZ, L., VOLTZ, M. Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a Mediterranean vineyard catchment. **Environmental Pollution**, 117, 261 – 271, 2002.
- RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blucher, 1991. 332 p.
- ROUSSEAUX, P. D. **Les métaux lourds dans les ordures menageres: origines, formes, chimiques, tenures**. Villeurbanne: LCPAE/ANRED/ME, 1988. 123 p.
- ROZAN, T. F., BENOIT G. Geochemical factors controlling free Cu ion concentrations in river water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 63, 3311 – 3319, 1999.
- SÁ JÚNIOR, W. P. **Estação de hidrologia e piscicultura de Furnas**. DRM. O, São João da Barra, 1997.
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. **Metals in the hidrocycle**. Springer-Verlag, Berlin, 1984. 349 p.
- SANTOS, A. R. **Caracterização morfológica, hidrológica e ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Turvo Sujo, Viçosa, MG**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001. 141 p.

SANTOS FILHA, M. M., FREITAS, S. S., CARVALHO, J. **Nutrientes como Parâmetro de Avaliação da Qualidade da Água do Estuário do Rio Poxim (SE).** 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais, 3, AB-048, 1999.

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

SEIGNEUR, C., CONSTANTINOU, E. Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. **Environ. Sci. Technol.**, 29, 222 – 231, 1995.

SENAI/PR. Centro de Tecnologia em Saneamento Básico e Ambiental. **Curso Técnico de Saneamento.** Análise de Água. Curitiba, Paraná, 1994. 125 p.

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

SILVA, A. C., JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., VIANA, R. F. Determinação de Fe, Zn e Cd em um ecossistema aquático situado próximo a uma beneficiadora de caulim. **Revista Escola de Minas de Ouro Preto**, 52, 94 – 99, 1999.

SINKO, I., DOLEZAL, J. Simultaneous determination of copper, cadmium, lead and zinc in water by anodic stripping polarography. **J. Eletroanal. Chem.**, 25, 299 – 305, 1970.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. **Fundamentals of analytical chemistry.** 7. ed., Saunders College Publishing, Orlando, Flórida, E.U.A. 1996. 676 p.

SMIES, M. Biological aspects of trace element speciation in the aquatic environment. **Trace element speciation in surface waters** (Edited by Leppard G. G.), N. Y., 177 – 194, 1983.

- SOUZA, H. N. **Determinação da tratabilidade e toxicidade dos efluentes produzidos na UFV**. Relatório Anual de Pesquisa, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997. 51 p.
- SOUZA, H. N. **A saúde dos lagos da UFV**. Monografia, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999. 64 p.
- TANAKA, S. M. C., SOARES, J. P., FERREIRA, P. C., LOPES, M. C. A., RAPOSO, E. S., BARBOSA, L. P. **Variações dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} no Rio Pimenta nos períodos de estiagem e chuvoso**. 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Livro de Resumos... Poços de Caldas: SBQ, 3, AB-38, 1997,.
- TAVARES, T. M., CARVALHO, F. M. **Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano**. Química Nova, 15, 147 – 154, 1992.
- URE, A. M., DAVIDSON, C. M. **Chemical speciation in the environment**. Blackie Academic & Professional, 1. ed., 1995. 408 p.
- van HAANDEL, A., LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos - um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Guerreiro e Catunda, 1994. 125 p.
- VEILLON, C., REAMER, D. C. Preparation of high-purity volatile acids and bases by isothermal distillation. **Anal. Chem.**, 53, 549 – 550, 1981.
- VILELA, M. **Uso de diferentes métodos de retificação geométrica e classificação digital de uma imagem TM/LANDSAT – 5**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 1998. 118 p.

von SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 243p.

XUE, H., SIGG, L., GÄCHTER, R. Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment. **Wat. Res.**, 34, 2558 – 2568, 2000.

WANG, J. **Stripping analysis principles, instrumentation and applications**. Flórida, USA, 1985, 160 p.

WITTER, A. E., MABURY, S. A., JONES, A. D. Copper (II) complexation in northern California rice field waters: an investigation using differential pulse anodic and cathodic stripping voltammetry. **The Sci. Tot. Environ.**, 212, 21 – 37, 1998.

ZIRINO, A., HEALY, M. L. Ph-controlled differential voltammetry of certain trace transition-elements in natural waters. **Environ. Sci. Technol.**, 6, 243 – 247, 1972.

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 Na_2SO_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 25 mL de solução de inóculo.

2.1. Solução-tampão de fosfatos pH 7,2

Dissolveram-se 8,5 g de KH_2PO_4 , 21,75 g de K_2HPO_4 e 1,7 g de NH_4Cl 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 0,12 mol L⁻¹

Dissolveram-se 29,67 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em um litro de água destilada.

2.3. Solução de cloreto férrico 0,00092 mol L⁻¹

Dissolveu-se 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em um litro de água destilada.

2.4. Solução de cloreto de cálcio 0,25 mol L⁻¹

Dissolveram-se 27,5 g de CaCl_2 em um litro de água destilada.

2.5. Solução de 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 de 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_3 .

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⁻¹

Foi preparada pela dissolução de 6,205 g de Na₂S₂O₃.5H₂O e 0,4 g de NaOH em água deionizada, com posterior aferição para um litro.

6. Solução-padrão de dicromato de potássio 0,00417 mol L⁻¹

Foi dissolvido 1,2259 g de K₂Cr₂O₇, previamente seco em estufa a 105 °C, por 2 horas, em de água destilada, com posterior aferição para um litro.

7. Solução de ácido sulfúrico – sulfato de prata

Foi preparada pela adição de 10 g de Ag₂SO₄, p.a, em 1.000 mL de H₂SO₄ concentrado. Misturou-se e aguardou-se 2 dias até a completa dissolução do Ag₂SO₄.

8. Solução indicadora de ferroína

Dissolveu-se 1,485 g de 1-10 fenantrolina monohidratada, juntamente com 0,695 g de FeSO₄.7H₂O, em água destilada com posterior aferição para 100 mL.

9. Solução-padrão de sulfato ferroso amoniacal 0,025 mol L⁻¹

Dissolveram-se 9,8 g de Fe(NH₄).2(SO₄)₂.6H₂O em água destilada. Acrescentaram-se 20 mL de H₂SO₄ concentrado, esfriou-se e aferiu-se para um litro com água destilada. Esta solução foi devidamente padronizada com solução-padrão de K₂Cr₂O₇ 0,00417 mol L⁻¹.

10. Solução de nitrato de prata 0,0141 mol L⁻¹

Foi preparada pela dissolução de 2,3970 g de AgNO₃ em um litro de água deionizada. Após o preparo, esta solução foi armazenada em frasco âmbar.

11. Solução-padrão de cloreto de sódio 0,0141 mol L⁻¹

Foi dissolvido 0,2060 g de NaCl, previamente seco em estufa a 140 °C, por 24 horas, em 250 mL de água destilada.

12. Solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹

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

13. Solução de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹

Dissolveram-se 14,1 mL de H₂SO₄ concentrado em 250 mL de água deionizada.

14. Solução de cromato de potássio a 5% (m/v)

Foram dissolvidos 5,00 g de K₂CrO₄ em 100 mL de água deionizada.

15. Solução-estoque de nitrato 1.000 mg L⁻¹

Dissolveu-se 1,6306 g de KNO₃, previamente seco em estufa a 105 °C, por 24 horas, em um litro de água deionizada.

16. Solução de trabalho de nitrato 100 mg L⁻¹

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

17. Solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹

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

18. Construção da curva de calibração espectrofotométrica de nitrato

Preparou-se a curva de calibração contendo as seguintes concentrações (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 mg L^{-1}) para balões volumétricos de 100 L. Antes de avolumar os balões com água deionizada, foi adicionado 1 mL de solução de HCl 1 mol L^{-1} .

19. Solução de hidróxido de sódio 50% (m/v)

Dissolveram-se 50 g de NaOH em 100 mL de água deionizada. Após o preparo, esta solução foi armazenada em frasco de polietileno.

20. Solução de tiosulfato de sódio 2,5% (m/v)

Foi preparada pela dissolução de 2,5000 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,1611 g de NaOH em água deionizada, com posterior aferição para 100 mL.

21. Solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Dissolveram-se 1,41 mL de H_2SO_4 concentrado em 250 mL de água deionizada.

22. Solução indicadora de vermelho de metila 0,2% (m/v)

Dissolveram-se 200 mg de vermelho de metila em álcool a 95% (v/v) e completou-se para 100 mL com água deionizada.

23. Solução indicadora de azul de metileno 0,2% (m/v)

Dissolveram-se 200 mg de vermelho de metila em álcool a 95% (v/v) e completou-se para 100 mL com água deionizada.

24. Solução de indicador misto

Para cada dois volumes da solução 0,2% de vermelho de metila, tomou-se um volume da solução 0,2% de azul de metileno.

25. Solução indicadora de ácido bórico 2% (m/v)

Dissolveram-se 20 g de H_3BO_3 em água destilada. Adicionaram-se 10 mL do indicador misto e completou-se para um litro com água deionizada.

26. Solução-tampão fosfato 0,5 mol L⁻¹

Dissolveram-se 14,3 g de KH_2PO_4 e 68,8 g de K_2HPO_4 em água deionizada e diluiu-se para um litro.

27. Solução de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹

Dissolveram-se 14,1 mL de H_2SO_4 concentrado em 250 mL de água deionizada.

28. 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 subcarbamato de bismuto. Em seguida, adicionaram-se 14 mL de ácido sulfúrico concentrado.

29. Solução de ácido ascórbico 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.

30. Solução-estoque de fósforo 1.000 mg L⁻¹

Dissolveram-se 4,3900 g de KH₂PO₄, previamente seco em estufa a 100 °C, por 24 horas, em um litro de água deionizada.

31. Solução de trabalho de fósforo 100 mg L⁻¹

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

32. Construção da curva de calibração espectrofotométrica de fósforo

Preparou-se a curva de calibração contendo as seguintes concentrações (mg L⁻¹) de fósforo: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8e 1,6. Para isso, pipetaram-se os seguintes volumes (em mL): 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8e 1,6 da solução de trabalho (100 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).

33. Solução-tampão de citrato de amônio 0,2 mol L⁻¹ pH 3,0

Dissolveram-se 4,2 g de ácido cítrico em 80 mL de água deionizada, ajustou-se o pH desta solução para pH 3,0±0,02 com NH₄OH purificado por destilação isotérmica (Apêndice D). Dilui-se para 100 mL com água deionizada e ajustou-se novamente o pH.

34. Solução de acetato de amônio 0,2 mol L⁻¹

Dissolveram-se 15,42 g de acetato de amônio em cerca de 600 mL de água deionizada, transferiu-se para balão de um litro e avolumou-se com água deionizada.

35. Solução de ácido acético 0,2 mol L⁻¹

Dissolveram-se 5,72 mL de ácido acético concentrado em cerca de 300 mL de água deionizada, transferiu-se para balão de 500 mL e avolumou-se com água deionizada.

36. Solução-tampão de ácido acético/acetato de amônio 0,2 mol L⁻¹ pH 5,0

Transferiram-se 365 mL de solução de ácido acético 0,2 mol L⁻¹ para béquer de um litro, adicionaram-se 635 mL da solução de acetato de amônio 0,2 mol L⁻¹ e homogeneizou-se.

37. Solução de ácido nítrico 2 mol L⁻¹

Dissolveram-se 14 mL de HNO₃ concentrado em 100 mL de água deionizada.

38. Solução de acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 7,0

Dissolveram-se 7,72 g de acetato de amônio em cerca de 60 mL de água deionizada, transferiu-se para balão de 100 mL e avolumou-se com água deionizada.

39. Solução-estoque de chumbo (II) 1.000 mg L⁻¹

Foi preparada pela dissolução de 1,6162 g de Pb(NO₃)₂ em um litro de ácido nítrico 0,001 mol L⁻¹ e padronizada por titulação complexométrica com EDTA em tampão pH 10 de NH₃/NH₄Cl, usando-se Negro de Eriocromo-T como indicador, segundo FLASCHKA (1967).

40. Solução-estoque de cádmio (II) 1.000 mg L⁻¹

Foi preparada pela dissolução de 2,7721 g de Cd(NO₃)₂.4 H₂O em um litro de ácido nítrico 0,001 mol L⁻¹ e padronizada por titulação complexométrica

com EDTA em tampão pH 10 de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, usando-se Negro de Eriocromo-T como indicador, segundo FLASCHKA (1967).

41. Solução-estoque de cobre (II) 1.000 mg L⁻¹

Foi preparada pela dissolução de 4,0091 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ em um litro de ácido nítrico 0,001 mol L⁻¹ e padronizada por titulação complexométrica com EDTA em tampão pH 10 de $\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{Cl}$, usando-se Murexida como indicador, segundo FLASCHKA (1967).

42. Solução-estoque de zinco (II) 1.000 mg L⁻¹

Foi preparada pela dissolução de 2,7453 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em um litro de ácido nítrico 0,001 mol L⁻¹ e padronizada por titulação complexométrica com EDTA em tampão pH 10 de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, usando-se Negro de Eriocromo-T como indicador, segundo FLASCHKA (1967).

43. Solução de ácido nítrico 0,001 mol L⁻¹

Dissolveram-se 0,07 mL de HNO_3 concentrado em um balão de 1 L, aferindo-se o volume com água deionizada.

44. Solução-padrão de cádmio (II), chumbo (II), cobre (II) e zinco (II) 2,5 mg L⁻¹

Para o preparo desta solução, pipetaram-se os seguintes volumes (em mL): 0,67; 0,63; 0,62 e 0,63 das soluções-estoque, previamente padronizadas, de Cd (II), Pb (II), Cu (II) e Zn (II) para balão volumétrico de 250 mL. A seguir, o balão foi avolumado com HNO_3 0,001 mol L⁻¹.

APÊNDICE B

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 (λ 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 a 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 Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1998), 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 de nitrato a 220 nm não deverá ser aplicado, visto que as diferenças entre as absorbâncias em 220 nm e em 275 nm não foram superiores a 10%.

APÊNDICE C

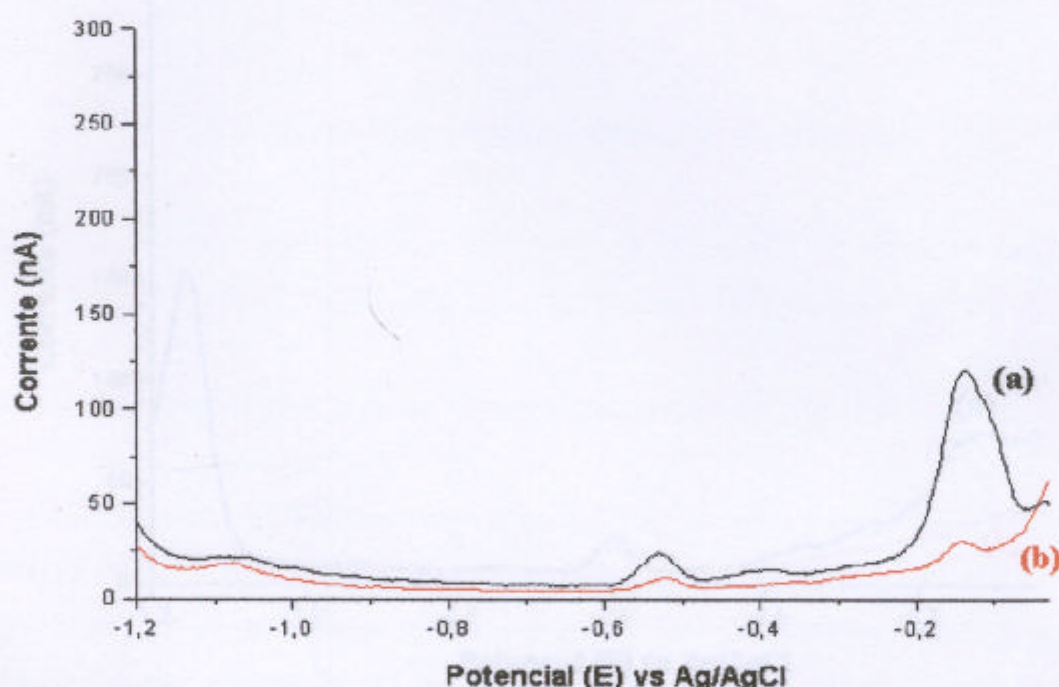


Figura 4 – Voltamogramas do eletrólito de suporte citrato de amônio, pH 3,0; pela técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial; faixa de potencial = - 1,200 a 0,150 V; tempo de desoxigenação = 240 s; tempo de equilíbrio = 5 s; tempo de deposição = 120 s; amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial de 2 mV (a) antes do processo de purificação do eletrólito de suporte e (b) após a purificação utilizando resina de troca catiônica CHELEX 100.

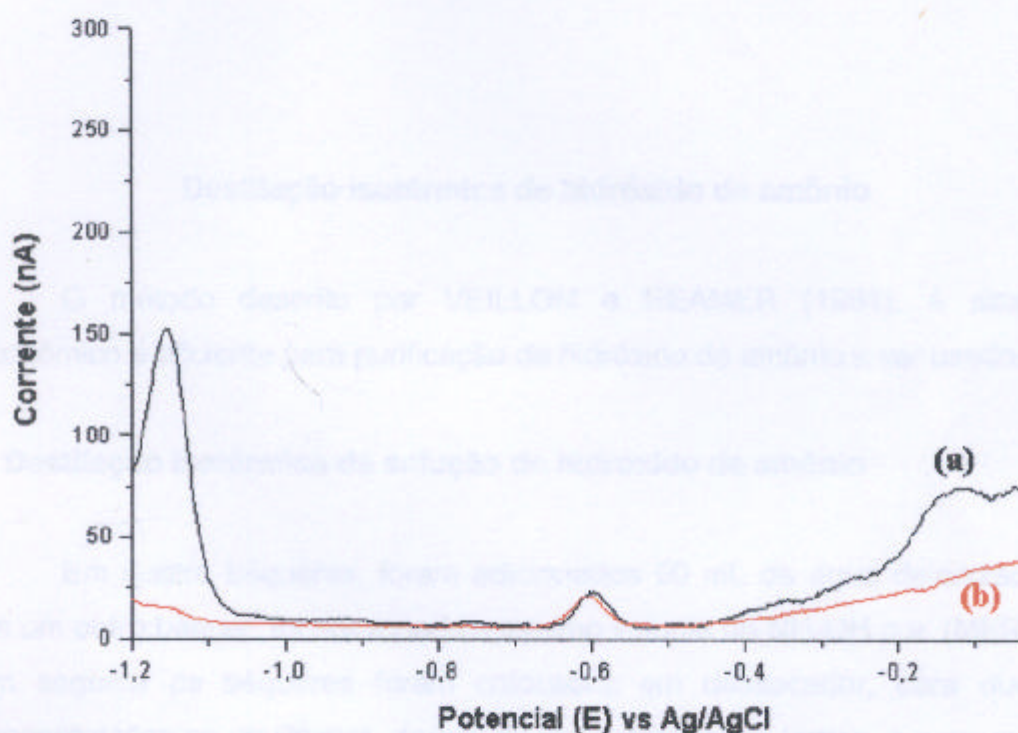


Figura 5 – Voltamogramas do eletrólito de suporte $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$, pH 5,0; pela técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial; faixa de potencial = - 1,200 a 0,150 V; tempo de desoxigenação = 240 s; tempo de equilíbrio = 5 s; tempo de deposição = 120 s; amplitude de pulso = 20 mV; incremento de potencial de 2 mV (a) antes do processo de purificação do eletrólito de suporte e (b) após a purificação utilizando resina de troca catiônica CHELEX 100.

APÊNDICE D

Destilação isotérmica de hidróxido de amônio

O método descrito por VEILLON e REAMER (1981), é simples, econômico e eficiente para purificação de hidróxido de amônio a ser usado.

1. Destilação Isotérmica da solução de hidróxido de amônio

Em quatro béqueres, foram adicionados 50 mL de água deionizada e, em um outro béquer, foi adicionado o mesmo volume de NH_4OH p.a. (MERCK). Em seguida os béqueres foram colocados em dessecador, para que as concentrações se equilibrem, depois de um determinado tempo, e para que as impurezas existentes no reagente p.a. fiquem retidas no béquer onde o mesmo está contido. Depois de aproximadamente 2 semanas, este reagente foi trocado por outros 50 mL, da mesma marca e, o conteúdo, que estava anteriormente no béquer foi colocado em um frasco de polietileno.

Uma alíquota de 10 mL do béquer que continha a água foi titulada com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, padronizado com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de se obter a concentração de amônia.