

## ELEMENTOS-TRAÇO EM ÁGUAS, SEDIMENTOS E SOLOS DA BACIA DO RIO DAS MORTES, MINAS GERAIS

D. Q. Zuliani<sup>1</sup>, L. B. Abreu, N. Curi<sup>2</sup>, G. S. Carvalho<sup>2</sup>, A. M. Costa<sup>3</sup>, J. J. Marques<sup>4</sup>

<sup>1,4</sup>Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, <sup>2</sup>Universidade Federal de Lavras, <sup>3</sup>Universidade Federal de Minas Gerais  
danielaqzuliani@unilab.edu.br

Submetido 11/12/2016 - Aceito 28/07/2017

DOI: 10.15628/holos.2017.5451

### RESUMO

A Bacia do Rio das Mortes é uma região do Estado de Minas Gerais caracterizada por vários empreendimentos de mineração, atividades metalúrgicas, industrialização e curtimento de couro. O objetivo deste estudo foi determinar os teores de elementos-traço em solos de planícies de inundação e em sedimentos de fundo de rios para identificar áreas contaminadas por esses elementos comparando os teores obtidos em locais com e sem interferência antrópica. Foram amostradas águas superficiais, sedimentos e solos em 80 locais na Bacia do Rio das Mortes, em Minas Gerais, para determinação de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Mn e Zn. Das 80 amostras, 40 localizavam-se

em locais suspeitos de contaminação e 40 em locais-controlados, denominados "locais naturais". Os resultados mostraram que, na Bacia do Rio das Mortes, a agricultura não constitui um fator relevante de incremento dos elementos-traço estudados. Porém, verifica-se grande influência de centros urbanos, industrializados ou não, na dispersão de elementos-traço para o ambiente. Foi verificada contaminação nos solos das planícies de inundação por Pb nos Municípios de Dolores de Campos e Prados, Cu, Cr, Ni, Pb e Mn em Nazareno e São Tiago, Cr e Ni em São João Del Rei e Cu em Barbacena.

**PALAVRAS-CHAVE:** valores referência, contaminação, matrizes ambientais

## TRACE ELEMENTS IN WATER, SEDIMENTS AND SOILS OF THE RIO DAS MORTES BASIN, MINAS GERAIS

### ABSTRACT

The Rio das Mortes basin is a region of Minas Gerais State characterized by several mining, metallurgical activities, industrialization and leather processing. The aim of this study was to determine the contents of trace elements in floodplain soils and in river-bottom sediments and also to identify sites contaminated by trace elements. Waters, river-bottom sediments, and soils in floodplains were sampled at 80 sites in the Rio das Mortes Basin, State of Minas Gerais, Brazil, for the determination of Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Mn, and Zn contents.

The results showed that in this basin agriculture is not a relevant source of trace element contamination. However, a major influence of urban centers, industrial or otherwise, is verified regarding trace elements contamination. Contamination in floodplain soils was detected at several municipalities: by Pb (in Dolores de Campos and in Prados), Cu, Cr, Ni, Pb, and Mn (in Nazareno and in São Tiago), Cr and Ni (in São João Del Rei), and Cu (in Barbacena).

**KEYWORDS:** trace elements, soil contamination, environmental pollution

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental tem sido tema de destaque na atualidade, devido às sérias consequências à natureza e à saúde humana. Essa preocupação é crescente, visto que existem inúmeras formas de contaminação e poluição ambiental. Isso vem fazendo com que órgãos ambientais sejam criados tanto em esferas municipais, estaduais e federais quanto internacionais. Estes órgãos, governamentais ou não, têm estudado e determinado, para cada compartimento ou situação, padrões de qualidade. Estes padrões de qualidade visam identificar valores a partir dos quais determinada substância passa a ser prejudicial não só à saúde e à vida humana, mas a todos os organismos existentes.

Vários trabalhos científicos (ANDRADE et al., 2009; PIERANGELI et al., 2015) têm-se dedicado a estudar a contaminação do ambiente por metais. Nesses trabalhos, é comum serem encontrados os termos “metal pesado” e “metal tóxico” associando os efeitos adversos destes elementos à biota e à saúde humana. Esses termos não são precisos, uma vez que o termo “pesado” se refere à densidade do elemento e esta não define sua toxicidade. Por outro lado, o termo tóxico é relativo à concentração do elemento e à resposta dos organismos, neste caso, prejudicados no seu desenvolvimento em função de algumas desordens (IUPAC, 2002). O termo “metais traço” tem sido utilizado para se referir aos elementos encontrados em baixas concentrações, teores em torno de partes por milhão ( $\text{mg kg}^{-1}$  ou  $\text{mmol kg}^{-1}$ ), ou ainda menores ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  ou  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ), em substratos como solo, planta, água subterrânea e outros. Alguns autores utilizam a terminologia “elemento-traço” para designar elementos químicos que ocorrem no solo em concentrações abaixo de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , o que Hooda (2010) considera mais útil, pois engloba metais, metalóides e não metais. Entretanto, esta é passível de se tornar uma definição vaga quando inclui qualquer elemento independente de sua função química. O termo elemento-traço, portanto, está relacionado à baixa concentração em que os metais são detectados no ambiente. Pierzynski, Sims e Vance (1994) e Sparks (1995) preferem usar esse termo para definir metais catiônicos e aniônicos que estão presentes em baixas concentrações no ambiente, normalmente menores que  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Muitos elementos químicos são tóxicos; porém, em condições naturais não chegam à água ou mesmo ao solo em concentrações capazes de causar dano. Todavia, a demanda crescente de materiais para o consumo humano aumenta a sua exploração e industrialização. Os elementos metálicos principalmente são os mais utilizados desde a antiguidade, para a fabricação de vários utensílios domésticos, oriundos do elemento purificado ou de ligas de vários elementos diferentes. Isto faz com que cada vez mais estas substâncias sejam dispersas no ambiente, através dos rejeitos de minerações, pelos processos de beneficiamento que geram resíduos sólidos e líquidos e pelo descarte inadequado. Desta forma, muitos ambientes se mostram enriquecidos artificialmente por diversos elementos-traço.

O Estado de Minas Gerais é conhecido desde a época colonial por suas reservas minerais e a Bacia do Rio das Mortes foi um grande centro de mineração aurífera nos séculos passados. Mesmo atualmente, esta região ainda é reconhecida por suas diversas atividades de mineração, indústrias químicas, metalúrgicas e têxteis, curtimento e fabricação de artigos em couro,

cimenteiras, além de artesanato com diversos materiais, entre eles o latão. Além destes empreendimentos, a maior parte dos municípios não tem tratamento de esgotos, o mesmo acontecendo com algumas indústrias que não fazem o tratamento adequado de seus resíduos.

O monitoramento realizado pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas, em todo o Estado de Minas Gerais, classifica o Rio das Mortes, em alguns dos seus trechos, como contaminado ou com índice de qualidade de água “ruim”. Se há contaminantes sendo despejados nas águas dos rios, estes estão, conseqüentemente, sendo dispersos no ambiente e depositados em algum outro compartimento, como sedimentos, solos e organismos. Não há ainda informações detalhadas sobre o nível de contaminação existente nesta bacia; portanto, é importante determinar a concentração dos elementos-traço em áreas sob interferência antrópica e compará-la com os níveis naturais, em áreas não sujeitas a esta interferência.

Com técnicas analíticas cada vez mais sensíveis é possível determinar quantidades muito baixas de elementos em várias matrizes, como água, sedimento, solo, tecidos animais e vegetais. Portanto, este trabalho, é uma contribuição para aumentar as informações sobre os níveis naturais de elementos-traço nos diversos compartimentos, bem como nos que podem ser considerados contaminados.

Objetivou-se com este trabalho: (i) avaliar o grau de contaminação por elementos-traço nessa bacia, (ii) identificar os locais contaminados e (iii) estabelecer níveis naturais (concentração “background”) por meio do teor de elementos presentes em áreas com pouca ou nenhuma ação antropogênica contaminante.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma bacia hidrográfica tem certas características essenciais que a torna uma unidade muito bem caracterizada e permite a integração multidisciplinar entre diferentes sistemas de gerenciamento, estudo e atividade ambiental. A delimitação de grandes áreas em bacias ou microbacias hidrográficas auxilia o conhecimento das condições locais e a identificação dos problemas que afetam tanto a produtividade quanto o equilíbrio natural, indicando maneiras de minimizar e solucionar os problemas que são encontrados para cada situação específica, tais como degradação do solo e da água. As microbacias, portanto, tornam-se unidades territoriais que possibilitam a implantação de práticas a serem adotadas para que se obtenha uma produção sustentável.

A bacia do Rio das Mortes pertence à bacia do Alto Rio Grande, a qual situa-se no sul do Estado de Minas Gerais e abrange, total ou parcialmente, 64 municípios mineiros e ocupa uma área de 15 mil km<sup>2</sup>. O Estado de Minas Gerais é conhecido desde a época colonial por suas reservas minerais e a Bacia do Rio das Mortes foi um grande centro de mineração aurífera em séculos passados. Atualmente, essa região possui, além de diversas atividades de mineração, diversas indústrias químicas, metalúrgicas e têxteis, curtumes, fabricação de artigos em couro, e usinas de cimento; além disso, a maior parte dos municípios da Bacia do Rio das Mortes não tem tratamento de esgotos. Esses fatores podem contribuir de maneira significativa para a contaminação do solo, sedimento e água por elementos-traço.

Os elementos-traço (ETs) são alguns metais e oxiníons normalmente encontrados em baixas concentrações (menor que  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) no ambiente (SPARKS, 1995). Os ETs ou, mais coloquialmente, os “metais pesados”, são onipresentes em solos, sedimentos e sistemas aquáticos (GUILHERME et al., 2005). Segundo esses autores, esses elementos podem ser adicionados ao ecossistema, tanto pelas ações naturais, quanto antropogênicas. As ações naturais compreendem o intemperismo de rochas e minerais, as emissões vulcânicas e outras, e as ações antropogênicas, os aterros sanitários, as atividades industriais e de mineração, as aplicações de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas e resíduos orgânicos oriundos das cidades, indústrias e áreas agrícolas, dentre outros.

A concentração de ETs no solo, sem adição antropogênica, é, geralmente, aceita como benigna, ou de pouco risco, porque o crescimento de plantas ou a qualidade da água não são afetados negativamente. Entretanto, há locais onde, mesmo sem adição antropogênica de materiais contendo ETs, sua concentração excede os limites admissíveis para solos (CONAMA, 2009; FEAM, 2010), por causa de processos naturais de enriquecimento com ETs ou de fatores de formação do solo, como o material de origem. Nestes locais, os ETs podem estar presentes em formas muito móveis no solo, podendo vir a ser biodisponíveis, aumentando o risco gerado pela presença desses elementos (GUILHERME et al., 2005). Assim, esses elementos se tornam importantes agentes de impacto ambiental e ganham relevância nos estudos e monitoramento de áreas impactadas, pois, em certas concentrações podem comprometer a sanidade dos ecossistemas em geral.

A contaminação da água por elementos-traço é facilitada pela dispersão de materiais particulados no ambiente. Esses elementos, uma vez no ar ou no solo, são facilmente carreados para corpos d'água, podendo ficar disponíveis ou retidos nos sedimentos. A afinidade dos elementos-traço pelas partículas sólidas, as quais tendem a se sedimentar através da coluna d'água, controla o tempo de residência e a concentração desses na água (STUMM & MORGAN, 1996).

Sedimentos de rios e lagos funcionam como drenos de elementos-traço de diversas origens, refletindo a composição do solo das áreas em torno deles, bem como atividades antropogênicas. Assim, a concentração de elementos-traço em sedimentos constitui-se num indicador mais adequado para estimativas da contaminação das águas por esses elementos. Por esse motivo, para avaliar a extensão da contaminação com metais pesados em águas é essencial que amostras dos sedimentos, sejam também analisadas, junto com a análise de água.

De fundamental importância para verificação da existência de contaminação ambiental por elementos-traço é a determinação desses elementos, os quais tipicamente ocorrem em concentrações bastante baixas tornando sua determinação um autêntico desafio analítico. No Brasil, as determinações de elementos-traço em solos já têm sido realizadas por diversos autores (CAMPOS *et al.*, 2003; COTTA *et al.*, 2006; FADIGAS *et al.*, 2006; MARQUES *et al.*, 2002; PIERANGELI *et al.*, 2001; REZENDE, 2009; SILVA *et al.*, 2000; SILVA; REZENDE, 2002; TOMAZELLI, 2003).

Guilherme *et al.* (2005) apresentam uma ampla revisão sobre elementos-traço em solos, sedimentos e água, considerando desde sua ocorrência natural e antropogênica até os seus efeitos deletérios e fatores que afetam sua dinâmica no ambiente. Na região do Cerrado, Marques *et al.* (2004) estabeleceram concentrações naturais de vários elementos-traço para as

principais classes de solos da região. Segundo esses autores, tais informações podem ser utilizadas para estimar se os outros solos da região dos Cerrados são contaminados ou não. Abreu *et al.* (2012) determinaram os teores de elementos traços em solos sob plantio de eucalipto no Rio Grande do Sul e puderam estipular valores referência para essa situação.

Estudos realizados pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM, 2001) indicaram uma elevada ocorrência de “contaminação alta” por diversos elementos e substâncias na Bacia do Rio Grande, particularmente no seu afluente o Rio das Mortes. O monitoramento realizado pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM, 2005), em todo o Estado de Minas Gerais, classifica o Rio das Mortes, em alguns dos seus trechos, como “contaminado” e/ou com índice de qualidade de água “ruim”.

Se há contaminantes nas águas da Bacia do Rio das Mortes, esses consequentemente também estarão dispersos no ambiente e depositados em algum outro compartimento, como sedimentos e solos. Com técnicas analíticas adequadas é possível determinar quantidades muito baixas de elementos em várias matrizes, como água, sedimentos, solos, tecidos animais e vegetais. Este trabalho é uma contribuição sobre os níveis naturais de elementos-traço nos diversos compartimentos, bem como naqueles que podem ser considerados contaminados.

### 3 METODOLOGIA

Foram selecionados aqueles municípios, situados na Bacia do Rio das Mortes, que apresentavam maior probabilidade de se encontrar contaminação por elementos-traço e aqueles com menor probabilidade de se encontrar contaminação. Os primeiros foram chamados por este trabalho de “locais suspeitos de contaminação” (LSC) e os últimos de “locais naturais” (LN). Foram consideradas como LSC aquelas áreas cujo histórico de uso propiciou evidências de ocorrência de algum tipo de contaminação por elementos-traço; como exemplo: grandes lixões, centros urbanos, distritos industriais, zonas de mineração e siderurgia. Utilizou-se nesse levantamento a base de dados da FEAM. Por outro lado, para seleção dos LN, foram procurados aqueles locais sob vegetação nativa e distantes de potenciais fontes de contaminantes.

Foram coletados 40 pontos em LSC e 40 pontos em LN. Em cada ponto foram amostrados, num raio de no máximo 40 m, água, solos (principalmente Neossolos Flúvicos Tb distróficos típicos, conforme EMBRAPA, 2006) e sedimentos. Assim, em cada ponto foram coletadas amostras de três matrizes (água, solos e sedimentos). A localização da Bacia do Rio das Mortes no Estado de Minas de Gerais, juntamente com os 80 pontos de coleta e seus respectivos municípios encontram-se indicados nas Figuras 1 e 2.

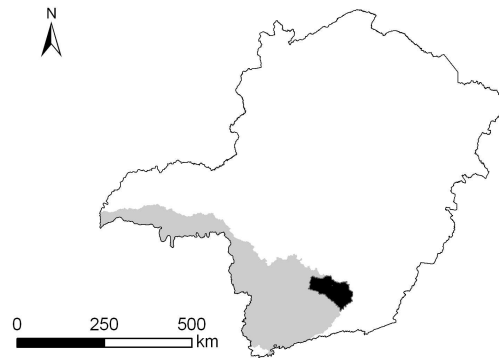


Figura 1: Localização da Bacia do Rio das Mortes, em cor escura, no Estado de Minas Gerais. A área cinza representa a porção mineira da Bacia do Rio Grande do qual o Rio das Mortes é afluente. A delimitação foi feita pelos autores a partir de cartas topográficas do IBGE.

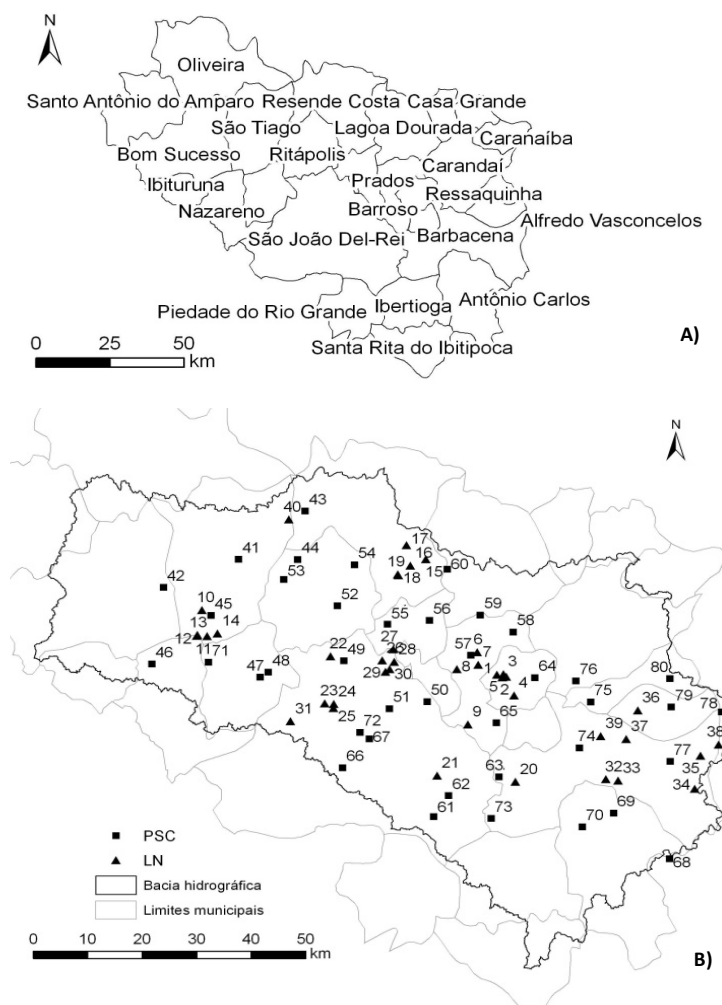


Figura 2: Mapa da Bacia do Rio das Mortes destacando: A) os municípios abrangidos por essa bacia (limites municipais e nomes das principais localidades estão conforme o IBGE); e B) a distribuição dos pontos de amostragem em locais suspeitos de contaminação (LSC) e locais naturais (LN), conforme dados obtidos pelos autores.

As amostras de água foram coletadas em frascos de polietileno de 1 L, devidamente identificados e previamente descontaminados, e imediatamente após coleta foram acidificadas a

pH < 2 com HNO<sub>3</sub> concentrado e refrigeradas a aproximadamente 4°C. Antes da determinação analítica, essas amostras foram filtradas a vácuo em membranas de 0,45 µm.

As amostras de sedimento foram coletadas com pás de polietileno, quando a profundidade do curso d'água era inferior a 0,5 m, ou com draga quando necessário. As amostras de solo foram coletadas com trado. Em ambos, solos e sedimentos, a profundidade de amostragem foi 0–0,2 m, quando o leito rochoso o permitia. Em cada ponto de amostragem, cinco subamostras foram colocadas no mesmo recipiente de polietileno e misturadas, formando então uma única amostra composta, depois transferida para sacos devidamente etiquetados. Tal procedimento foi adotado tanto para solos quanto para sedimentos. As amostras foram secas ao ar, posteriormente destorroadas e passadas em peneira de nylon de 2 mm de malha.

Para solos e sedimentos, os elementos-traço Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foram extraídos utilizando-se o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998). A determinação dos elementos-traço nas três matrizes (água, solo e sedimento) foi feita através de espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (Perkin Elmer AAnalyst 800). A fim de garantir a qualidade dos resultados, amostras-controle e amostras em branco foram incluídas em cada grupo de amostras processadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Elementos-traço em água

A Tabela 1 mostra os valores de referência para qualidade de águas superficiais em vigor no Brasil (Resolução CONAMA 357/2005) e os resultados médios obtidos neste estudo. Os valores médios obtidos neste estudo estão de acordo com IGAM (2005) que classificou os rios dessa bacia como pertencendo à classe 2. Não obstante, nota-se claramente que os LSC apresentaram teores mais altos que aquelas amostras oriundas de locais onde a influência antrópica é menor (LN). Isso demonstra claramente que as atividades humanas na Bacia do Rio das Mortes aumentam o teor de elementos-traço nas águas dessa bacia, ainda que o padrão de qualidade não tenha sido ultrapassado. Isso caracteriza uma situação de contaminação (isto é, teores acima do natural), mas não de poluição (isto é, teores elevados a ponto de serem tóxicos).

**Tabela 1: Valores referência para elementos-traço em águas de classe 2 (CONAMA, 2005) e teores médios (n = 40) encontrados pelos autores nas águas da Bacia do Rio das Mortes**

	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
	µg L <sup>-1</sup>						
CONAMA 357/05	1	9	50	100	25	10	180
Locais Suspeitos de contaminação	0,1	4	2	34	16	6	139
Locais Naturais	0,2	3	1	28	16	3	57

Percebe-se que a jusante das cidades mais industrializadas da bacia, as águas apresentam-se, em alguns pontos, com concentrações acima do que é normalmente encontrado em águas superficiais sem interferência antrópica. Isto pode ser confirmado, por exemplo, quando se observam as concentrações médias de Pb nas águas amostradas em LN e compara-se com os valores médios dos LSC (Tabela 1). Os pontos que excederam o limite permitido para a classe 2 para o Pb localizam-se principalmente a jusante das cidades mais industrializadas da bacia: São João Del Rei (pontos 26 a 30) e Barbacena (pontos 37 e 39). Um dos pontos amostrados em São João Del Rei (ponto 30) mostrou-se particularmente rico em Pb, com teor cinco vezes maior que o permitido ( $55 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Para o Cu, entre os pontos que superaram o valor limite estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 (pontos 7, 11, 22, 23, 58 e 78), destacam-se dois pontos (22 e 23), em locais suspeitos de contaminação no município de São João Del Rei que apresentaram concentrações de Cu mais de duas vezes acima do permitido ( $23$  e  $22 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente) e o ponto 58 ( $26 \mu\text{g L}^{-1}$ ) localizado em Prados, paradoxalmente um “LN”.

Para o elemento Cd, o ponto 22 ( $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ), localizado em São João Del Rei, a jusante do povoado de Caburu, ultrapassou o limite para águas de classe 2 da resolução CONAMA 357/2005 ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Nas proximidades desse ponto, porém, não há indícios claros de interferência antrópica intensa, como mineração ou indústrias. O mesmo aconteceu em outros pontos coletados em LN nos Municípios de Barbacena (ponto 77, com  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Alfredo Vasconcelos/Barbacena (ponto 78, com  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Ressaquinha (ponto 80, com  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Todos esses eram amostras de águas coletadas próximas às nascentes que formam o Rio das Mortes e esperavam-se baixos teores. Em um estudo semelhante a este, nas águas da Bacia do Rio Piracicaba, região com alta intervenção antrópica, principalmente indústrias, alta densidade populacional e cultivo de cana-de-açúcar, o teor de Cd chegou  $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (FALÓTICO, 2001). A Bacia do Rio das Mortes não apresenta tal intensidade de interferência antrópica mas possivelmente a deposição de elementos-traço via deposição atmosférica atinge mesmo as áreas mais isoladas da bacia, aumentando o teor de elementos-traço mesmo em locais originalmente insuspeitos de contaminação.

A concentração de Cr nas águas de todos os pontos amostrados esteve sempre abaixo do estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005. Em vários locais sem interferência antrópica, não chegou mesmo ao limite de detecção do método ( $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ); porém, em águas que drenam zonas urbanas e industrializadas, a concentração desse elemento apresentou tendência a ser mais alta. As águas que apresentaram concentração de Cr mais elevadas foram precisamente as sob influência presumível de curtumes – em Dores de Campos (pontos 1 e 2) e Prados (ponto 6) – e as águas que drenam zonas urbanas, e áreas mineradas em São João Del Rei (pontos 26, 28, 30 e 31), Barbacena (pontos 32 a 35, 37 e 39) e Alfredo de Vasconcelos (ponto 36). Nos “LN”, o maior teor de Cr determinado foi de  $33 \mu\text{g L}^{-1}$ , em Município de Ritópolis (ponto 53).

Quanto ao Ni, o valor estabelecido para águas de classe 2 ( $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ) só foi superado, em “LSC”, em São João Del Rei (ponto 29 -  $34 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e, nos “LN”, em Coronel Xavier Chaves (ponto 55 -  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Resende Costa/Lagoa Dourada ( $60 - 45 \mu\text{g L}^{-1}$ ). No ponto 29, localizado no Ribeirão Água Limpa, poucos metros antes de desaguar no Rio das Mortes, é visível a presença de esgoto. Já os outros dois pontos (55 e 60), pertencentes a “LN”, a água foi coletada em trechos de riachos bastante preservados, com presença de mata ciliar. Dessa forma, é possível que esses valores



sejam naturais e normais dessa região, possivelmente em virtude da presença de rochas ricas em Ni como os serpentinitos.

A concentração de Mn determinada nos rios amostrados na Bacia do Rio das Mortes só ultrapassou o valor máximo permitido para águas de classe 2 ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em São Tiago (ponto 14 -  $102 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e São João Del Rei (ponto 26 -  $119 \mu\text{g L}^{-1}$ ) ambos em LSC. O teor de Zn em alguns pontos dos Municípios de Dolores de Campos (pontos 3 e 5), Prados (ponto 9), São Tiago/Nazareno (ponto 13), São Tiago (ponto 14 e 41), Resende Costa (pontos 17, 18 e 19) e São João Del Rei (pontos 21, 22 e 61) foi superior ao permitido pela resolução CONAMA 357/05 ( $180 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Destacam-se os pontos, em “LSC”, em São João Del Rei (ponto 21 –  $1168 \mu\text{g L}^{-1}$  e ponto 22 –  $954 \mu\text{g L}^{-1}$ ) que apresentaram mais de cinco vezes o nível estabelecido para a classe 2. O teor de Zn nas águas analisadas neste estudo foi muito superior à encontrada nas áreas afetadas por atividades antrópicas em São Paulo ( $66 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (FALÓTICO, 2001) e no Distrito Federal ( $28 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (CARMO *et al.*, 2005), sem contudo ultrapassar o limite da classe 2, conforme já observado por IGAM (2005).

#### 4.2 Elementos-traço em sedimento

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, em sua resolução nº 344 de 2004 (CONAMA, 2004), estabelece valores orientadores para elementos-traço em sedimentos, além dos níveis de classificação do material a ser dragado. Para efeito de classificação, são definidos critérios de qualidade a partir de dois níveis: nível 1 – limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; e nível 2 – limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota (Tabela 2). Além dessa, outras referências (SPARKS, 1995; e USEPA, 2003) serão utilizadas para comparar os níveis de elementos-traço encontrados na Bacia do Rio das Mortes (Tabela 2).

**Tabela 2: Valores referência para elementos-traço ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em sedimentos de acordo resolução CONAMA 344/04, Sparks (1995) e USEPA (2003), e teores médios encontrados pelos autores na Bacia do Rio das Mortes**

Referência	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
CONAMA 344/2004							
Nível 1	0,6	36	37	-	18	35	123
Nível 2	3,5	197	90	-	36	91	315
Sparks (1995)							
Média mundial	0,2	33	72	770	52	19	95
USEPA (2003)							
Efeitos biológicos adversos pouco prováveis	0,7	19	53	-	16	30	124
Efeitos biológicos adversos prováveis	4,2	108	160	-	43	112	271
Bacia do Rio das Mortes							
“Locais suspeitos de contaminação”	$0,1 \pm 0,2$	$19 \pm 33$	$32 \pm 56$	$1.355 \pm 4.745$	$20 \pm 51$	$14 \pm 10$	$22 \pm 43$
“Locais naturais”	$0,1 \pm 0,1$	$11 \pm 8$	$20 \pm 16$	$345 \pm 361$	$9 \pm 6$	$10 \pm 7$	$13 \pm 8$

Os teores de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Mn e Zn encontrados nos sedimentos da Bacia do Rio das Mortes, em quase todos os pontos amostrados, ficaram abaixo do que é estabelecido pela resolução CONAMA 344/2004 e do que é normalmente encontrados em sedimentos do mundo (SPARKS, 1995), e do sugerido pela legislação norte americana (USEPA, 2003). Isso significa que não devem ser esperados efeitos adversos à biota oriundos de ETs em sedimentos. A provável explicação para os baixos teores observados está ligada à sua granulometria. Nos sedimentos encontrados no fundo dos rios e ribeirões da Bacia do Rio das Mortes, predomina a fração areia (teor médio = 825 g kg<sup>-1</sup>), cuja capacidade de retenção de elementos-traço é baixa em função da pequena área superficial, o que se reflete nos baixos teores encontrados. Por ser uma região de topografia movimentada, os rios e ribeirões dessa bacia apresentam altas velocidades, não acumulando em seu fundo material fino. Assim, ao contrário do que acontece em muitos outros locais, sedimentos não são uma matriz adequada para estudos de contaminação na Bacia do Rio das Mortes.

O Cu foi um dos únicos elementos-traço que apresentou teor elevado em maior número de pontos. Os sedimentos dos Municípios de Prados (ponto 7 – 42 mg kg<sup>-1</sup> e ponto 57 – 45 mg kg<sup>-1</sup>), São Tiago/Nazareno (ponto 11 – 152 mg kg<sup>-1</sup>), São João Del Rei (ponto 31 – 45 mg kg<sup>-1</sup>) e São Tiago (ponto 14 – 159 mg kg<sup>-1</sup>) apresentaram teor de Cu maior do que o estabelecido pelo CONAMA 344/2004 para sedimentos de nível 1 (36 mg kg<sup>-1</sup>), sendo que os pontos 11 e 14 superaram o limite da legislação norte americana (USEPA, 2003) a partir do qual efeitos biológicos adversos na comunidade aquática são estatisticamente prováveis.

A concentração de Cu nos sedimentos estudados é semelhante à dos sedimentos do Rio Betari, em domínio do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR), no Estado de São Paulo, que variou de 27 a 133 mg kg<sup>-1</sup> (COTTA *et al.*, 2006), e à dos sedimentos do Rio Piracicaba, que possui média igual 41 mg kg<sup>-1</sup> de Cu (FALÓTICO, 2001). As concentrações médias de Cu nos LSC e nos LN foram de 19 e 11 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 2).

Diferentes municípios também extrapolaram a concentração de Cr estabelecida para sedimentos de nível 1 (CONAMA, 2004), são eles: Prados (ponto 6 - 51 mg kg<sup>-1</sup>, ponto 57 – 44 mg kg<sup>-1</sup> e ponto 58 – 53 mg kg<sup>-1</sup>), São Tiago/Nazareno (ponto 11 – 54 mg kg<sup>-1</sup>), São João Del Rei (ponto 72 – 38 mg kg<sup>-1</sup>), São Tiago (ponto 14 – 86 mg kg<sup>-1</sup>), Barbacena (ponto 37 - 39 mg kg<sup>-1</sup>), Conceição da Barra de Minas (ponto 47 – 43 mg kg<sup>-1</sup>) e Ressaquinha (ponto 80 – 79 mg kg<sup>-1</sup>). Outros dois pontos, localizados em Dolores de Campos (ponto 1 – 131 mg kg<sup>-1</sup>) e São João Del Rei (ponto 31 – 341 mg kg<sup>-1</sup>), ultrapassaram a concentração para o nível 2, o qual é considerado causador de efeitos biológicos adversos à biota.

Não foram estabelecidos pelas agências ambientais concentração máxima permitida nem valores de referência relativos ao Mn em sedimentos. Portanto, adotou-se neste trabalho como referência o valor 770 mg kg<sup>-1</sup> (SPARKS, 1995). Os pontos localizados em Prados (ponto 7 – 1.662 mg kg<sup>-1</sup>), São Tiago/Nazareno (ponto 11 – 19.869 mg kg<sup>-1</sup>), São Tiago (ponto 14 – 23.456 mg kg<sup>-1</sup> e ponto 45 – 2.221 mg kg<sup>-1</sup>) e São João Del Rei (ponto 26 – 1.149 mg kg<sup>-1</sup>) mostraram-se com valores mais altos que essa média, sendo os pontos localizados em São Tiago/Nazareno e São Tiago (pontos 11 e 14) pertencentes a uma área de mineração desativada.

O teor de Ni em São Tiago (ponto 14 – 122 mg kg<sup>-1</sup>) e em São Tiago/Nazareno (ponto 11 – 310 mg kg<sup>-1</sup>) chegou a ser oito vezes maior que o valor referência para sedimentos de nível 2; ressaltando-se que esses pontos localizam-se em uma zona de mineração desativada, o que

explica os altos valores. Já outros quatro pontos, situados em Prados (ponto 6 – 35 mg kg<sup>-1</sup> e ponto 65 – 29 mg kg<sup>-1</sup>) e São João Del Rei (ponto 31 – 27 mg kg<sup>-1</sup> e ponto 49 – 21 mg kg<sup>-1</sup>), superaram o valor estabelecido para sedimentos de nível 1 (CONAMA, 2004), onde há baixa probabilidade de efeitos adversos à biota. O ponto localizado em São Tiago (ponto 14 – 282 mg kg<sup>-1</sup> de Zn) também excedeu o valor de referência para o Zn em sedimentos de nível 1 (123 mg kg<sup>-1</sup>).

Comparando os valores encontrados em sedimentos do Parque Estadual Turístico Alto Ribeira, no Estado de São Paulo (máximo de 41 e 5.497 mg kg<sup>-1</sup> de Ni e de Zn, respectivamente), sob influência de rejeitos de mineração e alta atividade antrópica (COTTA *et al.*, 2006), observa-se que os teores de Ni nos sedimentos da Bacia do Rio das Mortes nos Municípios de São Tiago e São Tiago/Nazareno (pontos 11 e 14) superaram o encontrado naquelas áreas, o mesmo não acontecendo para Zn. Portanto, as atividades mineradoras dos Municípios de São Tiago e Nazareno podem ter sido fontes de Ni para o ambiente.

### 4.3 Elementos-traço em solos

O Estado de São Paulo foi pioneiro em adotar valores orientadores para elementos-traço em solos (CETESB, 2005). De forma geral, esses valores são divididos em valores de referência de qualidade, de alerta e de intervenção. Assim, vários estudos demonstram que muitos solos brasileiros apresentam teores naturais iguais ou acima do valor de referência de qualidade estabelecidos pela CETESB (2005); alguns até mesmo ultrapassam o valor de prevenção (CAMPOS *et al.*, 2003; FADIGAS *et al.*, 2006; MARQUES *et al.*, 2002).

Para o Estado de Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM, 2011), estabeleceu valores orientadores de referência de qualidade para elementos-traço em solos e água subterrânea os quais, assim como na CETESB, são divididos em valores de referência de qualidade, de alerta e de intervenção (Tabela 3).

Os pontos que ultrapassaram o valor de referência de qualidade e o valor de prevenção estipulados para o Cu localizam-se em Prados (ponto 7 – 100 mg kg<sup>-1</sup>), São Tiago/Nazareno (ponto 11 – 97 mg kg<sup>-1</sup> e ponto 13 – 70 mg kg<sup>-1</sup>) e São Tiago (ponto 14 – 118 mg kg<sup>-1</sup>), os quais estão numa área conhecida por várias atividades mineradoras. O ponto amostrado a jusante da cidade de Prados (ponto 7) também mostrou concentrações mais altas de Cu na água e no sedimento.

Tabela 3: Valores referência para elementos-traço ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em solos de acordo com COPAM (2011) e Sparks (1995) e teores médios encontrados pelos autores para a bacia do Rio das Mortes

Referência	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
COPAM (2011)							
Valor de referência de qualidade	<0,4	49	75	-	21,5	19,5	46,5
Valor de prevenção	1,3	60	75	-	30	72	300
Valor de intervenção agrícola	3	200	150	-	70	180	450
Valores de intervenção residencial	8	400	300	-	100	300	1.000
Valor de intervenção industrial	20	600	400	-	130	900	2.000
Sparks (1995)							
Média mundial	0,35	30	70	1.000	50	35	90
Bacia do Rio das Mortes							
Locais suspeitos de contaminação	$0,1 \pm 1$	$30 \pm 27$	$49 \pm 53$	$722 \pm 1020$	$18 \pm 15$	$22 \pm 22$	$28 \pm 25$
Locais naturais	$0,1 \pm 0,1$	$17 \pm 14$	$30 \pm 26$	$343 \pm 307$	$11 \pm 6$	$15 \pm 8$	$24 \pm 28$

O teor de Cr nos solos dos Municípios de Dolores de Campos (ponto 1 –  $184 \text{ mg kg}^{-1}$  e ponto 3 –  $84 \text{ mg kg}^{-1}$ ), São João Del Rei (ponto 23 –  $201 \text{ mg kg}^{-1}$  e ponto 31 –  $257 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Antônio Carlos (ponto 70 –  $157 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ultrapassou a valor de referência de qualidade estabelecido pelo COPAM (2011). Sendo que esses, à exceção do ponto 3, localizado em Dolores de Campos, também extrapolaram o valor de intervenção agrícola. Comparando os resultados desses locais com os de outros estudos (COTTA, 2003; MOURA *et al.*, 2006), os níveis de Cr nos solos mostraram-se superiores, indicando uma tendência à contaminação por Cr em alguns solos aluviais da Bacia do Rio das Mortes.

Em Prados (ponto 6 –  $28 \text{ mg kg}^{-1}$ ), São João Del Rei (ponto 23 –  $28 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Barbacena (ponto 37 –  $24 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Nazareno (ponto 46 –  $24 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Antônio Carlos (ponto 69 –  $24 \text{ mg kg}^{-1}$ ) o teor de Ni nos solos excedeu o valor de referência de qualidade. Já em alguns pontos situados nos Municípios de Prados (ponto 7 –  $46 \text{ mg kg}^{-1}$ ), São Tiago/Nazareno (ponto 11 –  $34 \text{ mg kg}^{-1}$  e ponto 13 –  $72 \text{ mg kg}^{-1}$ ), São Tiago (ponto 14 –  $64 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e São João Del Rei (ponto 31 –  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ ) até o valor de prevenção foi extrapolado. O ponto 13, localizado na divisa dos Municípios de São Tiago e Nazareno chegou mesmo a ultrapassar o valor de intervenção agrícola para o Ni.

O Pb foi elemento que apresentou maior porcentagem (35 %) de locais que ultrapassaram o valor de referência de qualidade estabelecido pelo COPAM (2011), com destaque para o ponto 14 ( $156 \text{ mg kg}^{-1}$ ), localizado em São Tiago, que excedeu até mesmo o valor de prevenção. Observa-se que mesmo os locais que não ultrapassaram o valor de referência de qualidade, apresentaram seus teores de Pb elevados e bem próximos a esse valor, podendo-se deduzir que os valores estabelecidos pelo COPAM (2011) talvez não sejam tão adequados para fins comparativos à região, visto que aqueles valores parecem ser naturais à região.

Na Bacia do Rio das Mortes, à exceção de dois pontos, um em São Tiago (ponto 14 – 3,85 mg kg<sup>-1</sup>) e o outro em Barbacena (ponto 39 – 0,64 mg kg<sup>-1</sup>), os teores de Cd ficaram sempre bem abaixo do valor de referência de qualidade. O ponto localizado em São Tiago (14), o qual superou o valor de intervenção agrícola, era um local onde havia processamento de minério, já desativado na época da amostragem; já o ponto localizado em Barbacena (39), o qual superou o valor de referência de qualidade, está localizado a jusante de uma fábrica de fertilizantes e de uma indústria metálica ainda ativos.

Da mesma forma que para os sedimentos, não há valores orientadores para Mn em solos. Por isso, foi usado como referência o valor 1.000 mg kg<sup>-1</sup> (SPARKS, 1995). Os municípios que apresentaram pontos com teor de Mn acima de 1.000 mg kg<sup>-1</sup> foram: São Tiago/Nazareno (ponto 11 – 2.916 mg kg<sup>-1</sup>), São Tiago (pontos 14 – 3.797 mg kg<sup>-1</sup> e 45 – 1.632 mg kg<sup>-1</sup>), Rezende Costa (ponto 18 – 4.491 mg kg<sup>-1</sup>), Barbacena (ponto 34 – 2.047 mg kg<sup>-1</sup> e ponto 39 – 2.781 mg kg<sup>-1</sup>) e Ritópolis (ponto 53 – 1.268 mg kg<sup>-1</sup>). O elevado teor de Mn nesses pontos justifica-se já que muitos deles estavam sob forte interferência antrópica, como mineração, indústria metálica, fábrica de fertilizantes e margens de rodovias. Na Bacia do Rio das Mortes, a concentração média de Mn nos solos de LN e de LSC foi de 343 e 722 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores foram muito maiores que os encontrados por Moura *et al.* (2006) em solos urbanos (média de 66 mg kg<sup>-1</sup>). Também deve ser destacada a elevada variação no teor de Mn nas amostras analisadas, refletindo-se num alto desvio padrão. Isso possivelmente deve-se ao fato de, entre os elementos analisados, Mn ser o único a ser encontrado principalmente na fase cristalina, como pirolusita (MnO<sub>2</sub>). O demais ETs tendem a estar presentes em solos e sedimentos adsorvidos a outros minerais ou à matéria orgânica.

Os solos de Barbacena (pontos 34 – 111 mg kg<sup>-1</sup> e 39 – 139 mg kg<sup>-1</sup>), que excederam o valor de referência de qualidade para Zn, apresentaram concentrações superiores às da zona urbana de Teresina-PI (média de 32 mg kg<sup>-1</sup>) (MOURA *et al.*, 2006). Entretanto, esses pontos estão localizados em áreas próximas a rodovias e indústrias metalúrgicas e de fertilizantes, o que pode explicar os valores mais elevados. Contudo, em Prados (ponto 57 – 186 mg kg<sup>-1</sup>), que também excedeu o valor de referência de qualidade, não foram observados indícios de interferência antrópica que justificassem esse maior valor encontrado.

Verifica-se que alguns solos de planícies de inundação da Bacia do Rio das Mortes apresentam concentrações naturais de elementos-traço mais altas que os valores de referência de qualidade propostos pelo COPAM (2011). Isso talvez seja devido às diferenças físicas e químicas existentes entre os solos de Minas Gerais. Por isso, em vez de utilizar os valores sugeridos pelo COPAM (2011), a comparação de solos de LSC com os de LN próximos das áreas suspeitas torna-se mais segura para a decisão de confirmação de contaminação.

#### 4.4 Comparação das áreas suspeitas de contaminação com as áreas naturais

Para verificar se há, efetivamente, locais que possam ser considerados contaminados, ou seja, onde os teores de elementos-traço nos solos e sedimentos são maiores que os teores naturais regionais, os pontos geograficamente próximos e com características semelhantes foram reunidos em seis grupos (Tabela 4). Para cada grupo de pontos amostrados

em LSC, outro grupo de pontos amostrados em LN foi usado para comparação estatística. Para possibilitar tal comparação, a concentração de elementos-traço nos solos e sedimentos foi normalizada (KERSTEN; SMEDE, 2002) para 300 g kg<sup>-1</sup> de argila (teor máximo encontrado nas amostras de sedimentos estudadas), já que é nessa fração granulométrica que contaminantes ficam retidos.

Para os sedimentos, verificou-se que não houve diferença estatisticamente significativa no teor de elementos-traço, quando foram comparados os LSC e os LN. Conforme já mencionado, os sedimentos de fundo rios e ribeirões da bacia em estudo não mostraram-se adequados à finalidade proposta, a saber, detectar eventual contaminação, por serem em geral muito arenosos. Em regiões de relevo acidentado, como as do presente estudo, a amostragem de sedimentos revelou-se de pouca utilidade, sendo preferível amostrar os solos das planícies de inundação, pois os mesmos mostraram-se capazes de reter quantidades mensuráveis de elementos-traço, sendo portanto mais adequados para monitoramento e avaliação da contaminação, conforme descrito a seguir.

**Tabela 4. Agrupamento dos pontos amostrados em cada “local suspeito de contaminação” (LSN) e seu respectivo “local natural” (LN), na Bacia do Rio das Mortes-MG, conforme observações dos autores e dados levantados junto à Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais.**

Grupo	Município	Local	Pontos amostrados	Fatores potenciais de contaminação*
A	Dores de Campos e Prados	LSC	1-9	Curtumes e mineração
		LN	50, 57-59, 64, 65	
B	Nazareno e São Tiago	LSC	10-14	Mineração
		LN	41, 42, 45-48, 53, 71	
C	Resende Costa	LSC	15-19, 40	Indústria têxtil, curtumes e mineração
		LN	41, 43, 44, 52, 54-56, 60	
D	São João Del Rei	LSC	21-25, 31	Mineração e indústrias
		LN	47-49, 50, 51, 55, 56, 61-63, 66, 67, 72, 73	
E	São João Del Rei/zona urbana	LSC	26-30	Mineração, indústrias e alta densidade demográfica
		LN	49, 50-52, 55, 56	
F	Barbacena	LSC	20, 32-39	Mineração, indústrias e alta densidade demográfica
		LN	62, 63, 65, 66, 68-70, 73-80	

\*Os fatores potenciais de contaminação referem-se apenas aos “locais suspeitos de contaminação”.

O Município de Resende Costa foi o único a não apresentar diferença estatística entre os dois locais (LSN vs. LN) para todos os elementos determinados (Tabela 5). Isso ocorre provavelmente porque os empreendimentos potencialmente poluidores nesse município são de pequeno porte. Por outro lado, nos solos de Dores do Campo e Prados, observou-se que a concentração de Pb foi superior nos LSC, quando comparados com seus respectivos LN (Tabela 5). Contudo, ao contrário do esperado, por ser uma região de muitos curtumes e produção de artigos em couro, não foi verificada contaminação por Cr. Quanto ao Pb, o processo de curtimento do couro em si não adiciona nenhum produto que o contenha. Porém, tinturas e corantes possuem consideráveis quantidades desse elemento, o qual pode acumular-se nesses solos quando estes são inundados pelas cheias e ao receberem o descarte de aparas de couro já coloridas, como foi verificado *in loco* durante a coleta de amostras. Também no Município de Prados, há algumas zonas de mineração que possivelmente também contribuíram para esses valores mais elevados.

**Tabela 5. Concentrações de elementos-traço (média  $\pm$  desvio padrão,  $5 < n < 10$ ) em solos (após normalização para  $300 \text{ g kg}^{-1}$  de argila) dos locais suspeitos de contaminação (LSC) e seus respectivos locais naturais (LN), na Bacia do Rio das Mortes, Estado de Minas Gerais, obtidas pelos autores**

Grupo	Local	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Mn	Zn
		$\text{mg kg}^{-1}$						
A	LSC	$0,06 \pm 0,06$	$40 \pm 39$	$65 \pm 51$	$26 \pm 26$	$28 \pm 16^*$	$432 \pm 293$	$29 \pm 16$
	LN	$0,19 \pm 0,194$	$24 \pm 21$	$26 \pm 6$	$16 \pm 10$	$13 \pm 6^*$	$327 \pm 178$	$44 \pm 48$
B	LSC	$1,32 \pm 2,85$	$84 \pm 67^*$	$53 \pm 24^*$	$43 \pm 38^*$	$66 \pm 108^*$	$1983 \pm 2654$	$13 \pm 9^*$
	LN	$0,09 \pm 0,13$	$23 \pm 10^*$	$27 \pm 12^*$	$14 \pm 6^*$	$13 \pm 9^*$	$728 \pm 516$	$29 \pm 7^*$
C	LSC	$0,04 \pm 0,02$	$17 \pm 13$	$11 \pm 6$	$10 \pm 7$	$20 \pm 7$	$1199 \pm 2288$	$22 \pm 6$
	LN	$0,06 \pm 0,05$	$13 \pm 7$	$18 \pm 10$	$9 \pm 6$	$24 \pm 11$	$330 \pm 11$	$22 \pm 11$
D	LSC	$0,03 \pm 0,02$	$35 \pm 13$	$87 \pm 53^*$	$22 \pm 9^*$	$26 \pm 14$	$514 \pm 243$	$33 \pm 18$
	LN	$0,21 \pm 0,27$	$24 \pm 10$	$33 \pm 11^*$	$16 \pm 9^*$	$25 \pm 18$	$504 \pm 215$	$32 \pm 19$
E	LSC	$0,07 \pm 0,02$	$29 \pm 7$	$48 \pm 18^*$	$25 \pm 15$	$33 \pm 16$	$1018 \pm 529$	$57 \pm 23$
	LN	$0,09 \pm 0,14$	$23 \pm 16$	$24 \pm 10^*$	$14 \pm 11$	$37 \pm 21$	$542 \pm 269$	$37 \pm 24$
F	LSC	$0,22 \pm 0,52$	$26 \pm 12^*$	$56 \pm 35$	$19 \pm 8$	$29 \pm 19$	$1472 \pm 2222$	$78 \pm 110$
	LN	$0,27 \pm 0,19$	$18 \pm 7^*$	$49 \pm 26$	$16 \pm 8$	$21 \pm 12$	$307 \pm 216$	$28 \pm 21$

\* diferença estatística ( $p < 0,05$ ) pelo teste t, da concentração média entre os locais suspeitos de contaminação com os locais naturais, dentro do mesmo grupo.

Nos LSC de Nazareno e São Tiago, também verificou-se a contaminação por Cu, Cr, Ni, Pb e Mn nos solos (Tabela 5). Provavelmente, as fontes desses elementos são as atividades de mineração, metalurgia, tintas e corantes. Os pontos amostrados nos LSC desses municípios são conhecidos pela intensa atividade mineradora, o que pode explicar a contaminação. Nos solos pertencentes ao Município de São João Del Rei, foi verificada a maior concentração de Cr e Ni (Tabela 5). São João Del Rei abriga muitos empreendimentos de mineração e metalurgia, além de ter alta densidade demográfica e industrial. Portanto, de certa forma, já se esperava encontrar tal resultado. Em Barbacena, as concentrações de Cu nos LSC foram superiores à dos solos de

seus respectivos LN (Tabela 5). Esses solos estão sob forte interferência antrópica, com elevado grau de industrialização, o que pode, assim, explicar esses valores para esse elemento.

#### 4.5 Proposição de valores referência de teores naturais de elementos-traço em sedimentos e solos da Bacia do Rio das Mortes

De acordo com os valores de elementos-traço determinados na bacia em questão, propõe-se como níveis naturais de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Mn e Zn para sedimentos e solos da Bacia do Rio das Mortes os valores médios encontrados nos pontos amostrados em locais naturais (LN) deste estudo (Tabelas 2 e 3), pois tais amostras foram coletadas em situações onde a contaminação antrópica é altamente improvável.

Esses valores podem servir de referência para sedimentos e solos naturais brasileiros, com características físico-químicas semelhantes, especialmente no Estado de Minas Gerais, visando estudos comparativos com locais suspeitos de contaminação ou contaminados.

## 5 CONCLUSÕES

Com o procedimento de coleta priorizando rios de pequeno porte, puderam ser avaliados as concentrações naturais e o grau de contaminação local, para mensurar a contribuição de certas regiões para a contaminação do ambiente. Na Bacia do Rio das Mortes, a agricultura não constitui um fator de aumento dos elementos-traço estudados nas três matrizes analisadas. Verifica-se grande influência de centros urbanos, industrializados ou não, e com alta densidade demográfica na dispersão de elementos-traço para o ambiente, os quais podem chegar a níveis considerados contaminantes. O maior fator de impacto é a mineração, seguida do curtimento e da industrialização de couros.

Quanto aos elementos-traço nos sedimentos, não houve diferença estatística entre os locais suspeitos de contaminação e os locais naturais. Porém, foi verificada a contaminação no solo por Pb (grupo A), Cu, Cr, Ni, Pb e Mn (grupo B), Cr e Ni ( grupo D), Cr (grupo E) e Cu (grupo F).

Os sedimentos não foram tão adequados quanto os solos para detectar contaminação por serem, em geral, muito arenosos. Possivelmente em regiões menos acidentadas onde os rios possuam sedimentos de fundo de textura mais fina, a amostragem de sedimentos para fins de avaliação de contaminação seja imprescindível. Em regiões de relevo acidentado, como as do presente estudo, a amostragem de sedimentos revelou pouca utilidade, sendo preferível amostrar os solos das planícies de inundação, pois os mesmos mostraram-se capazes de reter quantidades diversificadas (consideráveis) de elementos-traço.

Neste trabalho, são sugeridos valores de referência de teores naturais de elemento-traço em solos de planícies de inundação visando subsidiar futuros estudos e avaliações na bacia em questão.



## 6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro à realização deste estudo. Também agradecem à Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM) pela disponibilização de dados básicos que permitiram a realização deste estudo.

## 7 REFERÊNCIAS

- Abreu, L. B.; Araújo, E. F., Curi, N.; Marques, J. J. (2012). Determinação do teor total de elementos-traço em solos sob eucalipto na depressão central, Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Agrociência*, 18 (1-4), 33-43.
- Andrade, M. G. et al. (2009). Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I., fitoextração. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33 (6), 1879-1888.
- Campos, M. L.; Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Curi, N. (2003). Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34 (3/4), 547-557.
- Carmo, M. S.; Boaventura, G. R.; Oliveira, E. C. (2005). Geoquímica das águas da bacia hidrográfica do rio descoberto, Brasília/DF – Brasil. *Química Nova*, 28 (4).
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. *Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*. Decisão de Diretoria n. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo - 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)>. Acesso em 14 set. 2015.
- CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM. *Valores de Referência de Qualidade dos Solos para o Estado de Minas Gerais*. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em 14 set. 2015.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. *Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004*. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.pdf>>. Acesso em 15 set. 2015.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. *Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 15 set. 2015.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. *Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009*. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas

- contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 14 set. 2015.
- Cotta, J. A. O. (2003). *Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brasil.
- Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R. (2006). Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. *Química Nova*, 29 (1), 40-45.
- Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). (2006). *Sistema brasileiro de classificação de solos*. (2a ed.), Rio de Janeiro: Embrapa.
- Fadigas, F. S.; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Mazur, N. (2006). Estimation of reference values for Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Brazilian soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37, 945-959.
- Falótico, M. H. B. (2001). *Distribuição de concentrações de metais em água, matéria em suspensão e sedimento de fundo na bacia do rio Piracicaba/ SP*. Tese de Doutorado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, Brasil.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - FEAM. (2001). *Relatório de qualidade das águas superficiais do Estado de Minas Gerais: projeto sistema de monitoramento da qualidade das superficiais do Estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte: FEAM/IGAM. np.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - FEAM (2010). *Inventário de áreas suspeitas de contaminação e contaminadas no Estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte: FEAM. 23 p.
- Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Pierangeli, M. A. P.; Zuliani, D. Q.; Campos, M. L.; Marchi, G. (2005). *Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos*. In: Tópicos em ciências do solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do solo.
- Hooda, P. S. (2010). *Trace elements in soil*. London: Wiley. 616 p.
- INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS - IGAM. (2005). *Relatório de Monitoramento das águas superficiais na Bacia do Rio Grande*. Belo Horizonte: IGAM.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. (2002). *Chemistry and human health division clinical chemistry: "heavy metals", a meaningless term?* Pure and Applied Chemistry, 74 (5) 793-807.
- Kersten, M.; Smedes, F. (2002). Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal Environmental Monitoring*, 4, 109 – 115.
- Marques, J. J. G. S. M.; Curi, N.; Schulze, D. G. (2002). *Trace elements in Cerrado soils*. In: Alvarez, V. H. V.; Schaefer, C. E. G. R.; Barros, N. F.; Mello, J. W. V.; Costa, L. M. (Ed.). Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2, 103-142.
- Marques, J. J.; Schulze, D. G.; Curi, N.; Mertzman, S. A. (2004). Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma*, 121 (1/2), 31-43.
- Moura, M. C. S.; Lopes, A. N. C.; Moita, G. C.; Neto, J. M. M. (2006). Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. *Química Nova*, 29 (3), 429-435.
- Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Silva, M. L. N.; Oliveira, L. R.; Lima, J. M. (2001).

- Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25 (2), 279-288.
- Pierangeli, M. A. P. et al. (2015). Elementos-traço em áreas de vegetação nativa e agricultura intensiva do estado de Mato Grosso determinados por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 39 (4), 1048-1057.
- Pierzynski, G. M.; Sims, J. T.; Vance, G. F. (1994). *Soils and environmental quality*. Boca Raton: Lewis Publishers.
- Rezende, P. S. (2009). *Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio São Francisco*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.
- Silva, E. M.; Navarro, M. F. T.; Barros, A. F.; Mota, M. F. V.; Chastinet, C. B. A. (2000). Metals in the sediments of Jauá Lake (Camaçari, Bahia, Brazil) following an episode of industrial contamination. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 3 (4), 509-514.
- Silva, M. A. L. S. & Rezende, C. E. (2002). Behavior of selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. *Science Total Environment*, 292 (1-2), 121-128.
- Sparks, D. L. (1995). *Environmental soil chemistry*. San Diego: Academic Press.
- Stumm, W.; Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. New York: John Wiley, (3), 1022p.
- Tomazelli, A. C. (2003). *Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1998). Method 3051A: *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*. In: \_\_\_\_\_. SW-846: test methods for evaluating solid waste, physical and chemical methods.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. (2003). *National sediment quality survey*. Appendix D. Screening values for chemicals evaluated. Disponível em: <[http://www.epa.gov/ostwater/cs/vol1/appdx\\_d.pdf](http://www.epa.gov/ostwater/cs/vol1/appdx_d.pdf)>. Acesso em 15 set. 2015.