



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**



## **TESE DE DOUTORADO**

Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais

**Mara Regina de Oliveira**

**Belo Horizonte  
Dezembro de 2007**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**DOUTORADO E MESTRADO EM GEOLOGIA**

Av Antônio Carlos 6627  
31270-901 Belo Horizonte MG  
☎ 0055 31 34995404  
Fax 0055 31 34995494  
E-mail: [geolpg@dedalus.lcc.ufmg.br](mailto:geolpg@dedalus.lcc.ufmg.br)

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
GEOLOGIA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOLOGIA ECONÔMICA E APLICADA**

Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do  
Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e  
tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três  
Marias, Minas Gerais

Por:

*Mara Regina de Oliveira*

ORIENTADOR: Prof. Dr. Adolf Heinrich Horn

**Belo Horizonte**  
**13/12/2007**

O48j  
2007

Oliveira, Mara Regina de.

Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais [manuscrito] / Mara Regina de Oliveira. – 2007.

i, 149 f. : il.: mapas, fots, tabs color; enc.

Orientador: Adolf Heinrich Horn.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências.

Área de concentração: Geologia Econômica e Aplicada.

Bibliografia: f. 136-144

Inclui anexos.

1. Geologia ambiental – Minas Gerais – Teses. 2. Sedimentos (Geologia) – Três Marias (MG) – Teses. 3. São Francisco, Rio – Teses. 4. Metais pesados – Teses. I. Horn, Adolf Heinrich. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia. III. Título.

CDU: 55(815.1)

*Dedicatória:*

*Aos meus pais Maria das Dores e Milton Santos (in memoriam),  
que com sacrifícios me deram formação superior, apesar de não terem tido as mesmas  
oportunidades na vida.*

*Ao meu marido Rubens,  
agüentando muito mau humor.*

*As minhas filhas Helena e Dianna,  
pelas ausências, pela falta de jantar na mesa, entre tantas  
outras coisas...*

“Os metais cunharam os destinos da  
humanidade e prosseguem imanizando  
nossas atenções.”

## AGRADECIMENTOS

---

---

Ao meu orientador professor Adolf Heinrich Horn, pela oportunidade de trabalhar num assunto pelo qual me interessei tanto, pelo incentivo e pela amizade.

Ao Dr Kurt Friese da UFZ Magdeburg, Alemanha, pela realização das análises químicas das frações residuais.

À Kácia do laboratório de Difração de Raios-X pelo auxílio na interpretação dos difratogramas.

Ao professor Fernando Egreja do Departamento de Química da UFMG por viabilizar e me orientar na realização das extrações sequenciais.

Aos professores Jorge de Lena e Hermínio Nalini do DEGEO/UFOP, por viabilizarem a realização das análises químicas da água.

Ao pessoal do laboratório de ICP do CPMT, William e Amanda, pela grande paciência nas intermináveis análises.

A Rosângela Gurgel pelo incentivo e por me possibilitar concluir esse trabalho.

À Votorantim Metais- Unidade Três Marias, pelo apoio logístico durante a etapa de trabalhos de campo.

À FEAM por tudo que pude usufruir da instituição para o bom andamento da pesquisa e os amigos da GESOL, pelo carinho e incentivo.

Ao meu marido e amigo Rubens, por toda ajuda e força para concluir este trabalho.

À minha mãe, meu pai, minha irmã pela confiança e estímulo que sempre me deram.

Agradecimento especial à Deus e à Natureza, que dispensa explicações.

---

---

# ÍNDICE

---

---

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>i</b>
<b>Índice</b> .....	<b>ii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>vii</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>ix</b>
<b>Lista de tabelas</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Lista de fotos</b> .....	<b>xv</b>
<b>Siglas e abreviaturas</b> .....	<b>xvi</b>
<i>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO</i> .....	<i>1</i>
1.1- Conceitos Básicos Iniciais .....	1
1.2- Justificativa do Trabalho .....	9
<i>CAPÍTULO 2- ÀS CARACTERÍSTICAS DOS METAIS PESADOS</i> .....	<i>14</i>
<b>2.1- Metais e suas relações com a saúde</b> .....	<b>14</b>
2.2- Metais Pesados no Ambiente Aquoso e suas Fontes Naturais .....	25
2.3- Fontes Antrópicas dos Metais Pesados Seleccionados .....	31
<b>CAPÍTULO 3 – ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>37</b>
3.1- Localização e Acesso .....	37
3.2- Clima.....	39
3.3- Relevo e Vegetação .....	41
3.4- Solos.....	42
3.5- Geologia .....	43
3.5.1- Contexto Geotectônico .....	43
3.5.2- Estratigrafia do Grupo Bambuí .....	44
3.5.3- Litologia do município de Três Marias .....	45
3.6- Hidrografia .....	48

3.6.1- Bacia Hidrográfica.....	48
3.6.2- Unidade Hidrogeológica.....	53
3.7- Meio Sócio-Econômico.....	55
<i>CAPÍTULO 4- MATERIAL E MÉTODOS.....</i>	<i>58</i>
<b>4.1- Introdução .....</b>	<b>58</b>
4.2- Levantamento de dados secundários.....	58
4.3- Coleta, transporte e preservação das amostras .....	59
4.3.1- Sedimento de Corrente .....	60
4.3.2- Água.....	63
4.4- Preparação das Amostras e Análise Química.....	66
4.4.1- Sedimento de Corrente .....	66
4.4.2- Água.....	73
<b>CAPÍTULO 5- DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS METAIS PESADOS</b>	
<b>NAS ÁGUA FLUVIAIS .....</b>	<b>74</b>
5.1- Introdução .....	74
5.2- Resultados dos Metais Pesados.....	74
5.3- Comparação dos resultados encontrados com outros trabalhos.....	87
<b>CAPÍTULO 6- DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS METAIS PESADOS</b>	
<b>NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE.....</b>	<b>97</b>
6.1- Resultados da Determinação dos Metais Pesados Seleccionados.....	97
6.2- Interpretação dos Resultados.....	106
6.3- Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS) para a proteção da vida Aquática .....	109
6.4- Avaliação Granulométrica.....	110
6.5- Constituição Mineralógica da Fração Areia e da Fina (<2 µm).....	111
6.6- Comparação dos resultados encontrados com outros trabalhos .....	115
<b>CAPÍTULO 7- EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DOS METAIS PESADOS</b>	
<b>NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CORRENTE .....</b>	<b>117</b>
7.1- Conceitos Básicos Iniciais.....	117
7.2- Escolha dos Extratores .....	121



7.3- Resultados das Extrações Seqüenciais e Interpretações .....	122
<b>CAPÍTULO 8- CONCLUSÕES .....</b>	<b>135</b>
<b>CAPÍTULO 9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>138</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>146</b>

## RESUMO

---

Metais pesados ocorrem na natureza, mas as atividades humanas têm contribuído para um certo aumento do nível de suas concentrações em muitos dos ecossistemas aquáticos naturais, tornando-os biodisponíveis. O meio mais comum de contaminação é a descarga de efluentes não devidamente tratados em rios ou lagos. A determinação das concentrações de metais na água deve ser acompanhada de suas avaliações no sedimento e do conhecimento de sua forma no ambiente, a especiação química.

O trabalho objetivou a comparação dos dados de 1991, levantados por alunos da “Fachhochschule München”, da jusante da represa de Três Marias até a jusante da Votorantim Metais, no rio São Francisco, que apresentaram altas concentrações de alguns metais, como o Zn, Cd e Pb, com os levantados para as mesmas matrizes, em três campanhas de 2003 a 2005. Foram coletadas 17 amostras de água e 21 amostras de sedimento de corrente, em pontos distribuídos no rio São Francisco, nos córregos Barreiro Grande e Consciência. A área localiza-se a 276 quilômetros de Belo Horizonte, no município de Três Marias, sobre siltitos da Formação Três Marias, que formam solos do tipo Cambissolo e Neossolo litólico. Nessa região, há cerca de 60 anos atrás, foi fundada a Votorantim Metais Zinco S/A - Unidade Três Marias, empresa produtora de zinco, que até 2001 lançava seu rejeito diretamente sobre o solo, ocasionando a lixiviação dos metais para zonas mais profundas no solo, e, conseqüentemente, a contaminação do nível freático e das águas do rio São Francisco.

As amostras de água foram coletadas em recipientes de 2L e nelas foram analisados os metais totais; os resultados foram comparados à Resolução CONAMA 357/2005, mostrando que o Al e Mn estavam acima do estabelecido na legislação e que a condutividade indicou interferência antrópica em alguns pontos. O zinco também foi outro parâmetro analisado, com valores superiores à 357/2005, em alguns pontos. As amostras de sedimento foram secas à temperatura ambiente e separadas as granulometrias pelo método da pipeta, apresentando texturas heterogêneas, variando entre fração areia e silte, e mineralogia típica de material intemperizado.

A fração inferior a 63µm foi digerida através de água régia quente para análise das concentrações do Zn, Cd, Pb, Ni, Cr, Co e Cu. Esses resultados foram comparados aos Valores Guias de Qualidade de Sedimento, e os elementos considerados mais críticos no sedimento foram o zinco e o cádmio. Para o fracionamento das amostras de sedimento foi realizada a extração seqüencial para a granulometria areia fina em 10 amostras, que possuíam maiores concentrações dos metais pesados selecionados, que se constituiu de uma extração seqüencial em 7 frações distintas. Os elementos mais disponíveis foram o cádmio e o cobalto, seguidos pelo chumbo. A matéria orgânica constituiu um bom suporte geoquímico para o chumbo e níquel. O zinco estava mais associado aos óxidos de ferro na forma amorfa e à caolinita e os elementos menos móveis foram o cobre e o cromo. Em relação aos dados de 1991, observou-se, pelos resultados do monitoramento das campanhas de 2003, 2004 e 2005, que houve uma diminuição das concentrações dos metais selecionados, tanto na água como no sedimento de corrente.

## ABSTRACT

---

There are heavy metals on environment, but human activities helped to elevate their concentration levels in many natural water ecosystems, turning them bio-disposable. The most usual way of contamination is non-treated effluent unloading on rivers and lakes. The research of metal concentrations on water should be accompanied by sediments researches and the knowledge of its environment presentation, the chemical speciation.

The work compared 1991 data, reported by “Fachhochschule München” pupils, from Tres Marias dam gate to Votorantim Metais, on São Francisco river, which showed high concentration of some metals like Zn, Cd and Pb, to researched data taken from the same places, in three researching campaigns, from 2003 to 2005. We collected 17 water samples and 21 current sediments samples, on points settled along São Francisco river, and Barreiro Grande and Consciência brookes. The area is located 276 km away from Belo Horizonte, on Tres Marias municipality, over Três Marias formation siltstone, which compound cambic soil e lithosoil types of soils. In this area, 60 years ago, Votorantim Metais Zinco S/A – Unidade Três Marias was founded, it is a zinc production company, which until 2001 threw its rejections away directly on soil, causing lixiviation of metals to the deepest soil layers, and, consequently, contamination of subterranean and São Francisco river waters.

Sample waters were collected on 2L recipients and total metals were researched; results were compared to Resolução CONAMA 357/2005, showing that Al and Mn were above the levels established on rules and that conductivity indicated human activity in some points. Zinc was another parameter, with values higher than 357/2005 in some points. Sediment samples were dried on ambient temperature and fractions were separated by pipette method, with heterogeneous textures, ranging from fractions sand and silt, and typical mineralogy of weathered material. Fraction smaller to 63  $\mu\text{m}$  was digested through hot aqua regia in order to analyzing Zn, Cd, Pb, Ni, Cr, Co and Cu concentrations. Results were compared to VGQS, and the most critical sediment elements were Zn and Cd. In order to fractioning sediment samples we used sequential extraction to fine sand fraction on 10 samples with higher selected heavy metals concentrations, this fractioning constituted a sequential

extraction on 7 different fractions. Organic matter has been a good geochemical support for Pb and Ni. Zinc was more associated to amorphous iron oxides and to kaolinite and the less mobile elements were Cu and Cr. Comparing to 1991 data, we realized, by results of 2003, 2004 and 2005 campaigns, a diminishing of selected metals concentrations, both on water and on current sediments.

*Termos de Indexação: Metais Pesados, extração seqüencial, sedimento, VGQS, água .*

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.1-</b>	Composição da litosfera.....	03
<b>Figura 1.2-</b>	Resumo do transporte de metais na água, com L= HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , aminoácidos, ácidos orgânicos e partículas.....	08
<b>Figura 1.3-</b>	Fluxograma do processo hidrometalúrgico do zinco.....	12
<b>Figura 3.1-</b>	Localização da Área de Estudo.....	38
<b>Figura 3.2-</b>	Vista ampliada do local onde está sendo investigada a concentração dos metais pesados na água e sedimento de corrente. Os pontos são distribuídos entre o vertedouro da barragem e a Barra do Retiro Velho, no rio São Francisco, perfazendo uma extensão de cerca 5.000 m. Também alguns pontos são distribuídos nos córregos Barreiro Grande e Consciência.....	39
<b>Figura 3.3-</b>	Dados pluviométricos dos anos de 2004 a 2006.....	40
<b>Figura 3.4-</b>	Precipitação e evaporação mensal do monitoramento da CMM em Três Marias-MG, 2004 a 2006.....	41
<b>Figura 3.5-</b>	Mapa do Craton São Francisco e seus limites, onde está inserida a área de estudo.....	47
<b>Figura 3.6-</b>	Coluna estratigráfica mostrando as suas diferenças e resumindo a revisão estratigráfica do Supergrupo São Francisco, onde está inserida a área de estudo.....	48
<b>Figura 3.7-</b>	Mapa da bacia hidrográfica do rio São Francisco (SF4) e os seus principais afluentes, onde está inserida a área de estudo.....	53
<b>Figura 3.8-</b>	População Ocupada por Setores Econômicos.....	55
<b>Figura 3.9-</b>	Pecuária e principais efetivos em 2002.....	57
<b>Figura 3.10-</b>	Mapa de Uso do Solo englobando a região de Três Marias e seu entorno.....	57
<b>Figura 4.1-</b>	Fluxograma utilizado para o desenvolvimento do trabalho.....	58
<b>Figura 4.2-</b>	Mapa de localização dos pontos de sedimento de corrente.....	61
<b>Figura 4.3-</b>	Mapa de localização dos pontos de amostragem de água.....	64
<b>Figura 4.4-</b>	Exemplo conceitual dos intervalos de efeitos para contaminantes associados às sedimentos.....	68
<b>Figura 5.1-</b>	Distribuição do Zinco total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	83

<b>Figura 5.2-</b>	Distribuição do Zinco total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	83
<b>Figura 5.3-</b>	Distribuição do Cromo total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	84
<b>Figura 5.4-</b>	Distribuição do Cromo total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	84
<b>Figura 5.5-</b>	Distribuição do Alumínio total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	85
<b>Figura 5.6-</b>	Distribuição do Alumínio total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	85
<b>Figura 5.7 -</b>	Distribuição do Manganês total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de de 2005 e março de 2006.....	85
<b>Figura 5.8-</b>	Distribuição do Manganês total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de de 2005 e março de 2006.....	85
<b>Figura 5.9-</b>	Distribuição do Ferro total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	86
<b>Figura 5.10-</b>	Distribuição do Ferro total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	86
<b>Figura 5.11-</b>	Distribuição do pH na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	86
<b>Figura 5.12-</b>	Distribuição do pH na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	86
<b>Figura 5.13-</b>	Distribuição da condutividade na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	87
<b>Figura 5.14-</b>	Distribuição da condutividade na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.....	87
<b>Figura 5.15-</b>	Monitoramento da qualidade das águas superficiais no ponto SF1-rio São Francisco- parâmetro zinco.....	92
<b>Figura 5.16-</b>	Monitoramento da qualidade das águas superficiais no ponto SF4-rio São Francisco- parâmetro zinco.....	92
<b>Figura 5.17-</b>	Monitoramento da qualidade das águas superficiais no ponto SF5-rio São Francisco- parâmetro zinco.....	92
<b>Figura 5.18-</b>	Mapa de pontos mostrando locais de amostragens realizadas nos trabalhos de Lundhamer (1991) e de Oliveira (2007) .....	94
<b>Figura 6.1-</b>	Distribuição dos parâmetros selecionados na margem direita na campanha de	

	dezembro de 2003.....	100
<b>Figura 6.2</b>	Distribuição dos parâmetros seleccionados na margem direita na campanha de março de 2004.....	100
<b>Figura 6.3-</b>	Gráfico com a distribuição dos metais na margem direita na campanha de outubro de 2005.....	101
<b>Figura 6.4-</b>	Gráfico com a distribuição dos metais na margem esquerda na campanha de dezembro de 2003.....	101
<b>Figura 6.5-</b>	Gráfico com a distribuição dos metais na margem esquerda na campanha de março de 2004.....	102
<i>Figura 6.6-</i>	Gráfico com a distribuição dos metais na margem esquerda na campanha de outubro de 2005.....	102
<b>Figura 6.7-</b>	Gráfico com a distribuição dos metais córrego Barreiro Grande na campanha de dezembro de 2003.....	103
<b>Figura 6.8-</b>	Gráfico com a distribuição dos metais córrego Barreiro Grande na campanha de março de 2004.....	103
<b>Figura 6.9-</b>	Gráfico com a distribuição dos metais córrego Barreiro Grande na campanha de outubro de 2005.....	104
<b>Figura 6.10-</b>	Difratograma de raios-X da fração pó total da mostra no ponto 19D.....	112
<b>Figura 6.11-</b>	Difratograma de raios-X da fração argila normal da mostra no ponto 19D ....	113
<b>Figura 6.12-</b>	Difratograma de raios-X da fração argila glicolada da mostra no ponto 19D ...	113
<b>Figura 6.13-</b>	Difratograma de raios-X da fração argila aquecida (calcinada) da mostra no ponto 19D .....	114
<b>Figura 6.14-</b>	Mapa de pontos dos sedimentos de corrente amostrados nas campanhas de 1991 e 2003/2005.....	116
<b>Figura 7.1-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 06D.....	123
<b>Figura 7.2-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 19D.....	124
<b>Figura 7.3-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 20D.....	125
<b>Figura 7.4-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 27.....	126
<b>Figura 7.5-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 16.....	126



<b>Figura 7.6-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 25.....	127
<b>Figura 7.7-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 26.....	128
<b>Figura 7.8-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto BG2.....	129
<b>Figura 7.9-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto BG3.....	129
<b>Figura 7.10-</b>	Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto BG4.....	130
<b>Figura 7.11-</b>	Teores de zinco nas diferentes frações da extração seqüencial das amostras estudadas.....	131
<b>Figura 7.12-</b>	Teores de cádmio nas diferentes frações da extração seqüencial das amostras estudadas.....	132
<b>Figura 7.13-</b>	Teores de chumbo nas diferentes frações da extração seqüencial das amostras estudadas.....	133
<b>Figura 7.14-</b>	Teores de cobre nas diferentes frações da extração seqüencial das amostras estudadas.....	134

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.1-</b>	Teores de metais pesados na litosfera e nos principais tipos de rochas ígneas e sedimentares.....	04
<b>Tabela 2.1-</b>	Estimativa da emissão mundial de chumbo para o ambiente aquático, proveniente de diversas fontes.....	32
<b>Tabela 2.2-</b>	Emissão global de níquel a partir de atividades entrópicas.....	34
<b>Tabela 2.3-</b>	Emissões Mundiais Estimadas de cromo na atmosfera, ecossistemas aquáticos e solo, no ano de 1983, provenientes de diversas fontes.....	35
<b>Tabela 3.1-</b>	Área da bacia do Rio São Francisco em cada Unidade da Federação (IBGE, 1994; in Carvalho 2001) .....	49
<b>Tabela 3.2 -</b>	Disponibilidade hídrica da bacia do São Francisco (adaptado de Estado das Águas, 1999) .....	49
<b>Tabela 3.3-</b>	Valores médios de parâmetros físico-químicos das águas dos aquíferos de rochas quartzíticas da bacia hidrográfica do São Francisco em Minas Gerais..	55
<b>Tabela 3.4-</b>	Principais produtos agrícolas em 2003.....	56
<b>Tabela 4.1-</b>	Código e descrição dos pontos de amostragem, nas três campanhas realizadas, para avaliação da área.....	62
<b>Tabela 4.2 -</b>	Código e descrição dos pontos de amostragem, nas quatro campanhas realizadas, para avaliação da área.....	65
<b>Tabela 5.1-</b>	Resultados da primeira campanha de amostragem de água para os pontos amostrados no período de dezembro de 2003.....	75
<b>Tabela 5.2-</b>	Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo dos elementos maiores da campanha de dezembro de 2003.....	76
<b>Tabela 5.3-</b>	Resultados da segunda campanha de amostragem de água para os pontos amostrados no período de março de 2004.....	77
<b>Tabela 5.4-</b>	Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo dos elementos maiores da campanha de março de 2004.....	78
<b>Tabela 5.5-</b>	Resultados da terceira campanha de amostragem de água para os pontos amostrados no período de outubro de 2005.....	79
<b>Tabela 5.6-</b>	Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo dos elementos maiores da campanha de outubro de 2005.....	80

<b>Tabela 5.7-</b>	Resultados da quarta campanha de amostragem de água para os pontos amostrados no período de março de 2006.....	81
<b>Tabela 5.8-</b>	Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo dos elementos maiores da campanha de março de 2006.....	82
<b>Tabela 5.9-</b>	Comparação dos resultados da campanha de amostragem de água para os pontos correspondentes das campanhas do período de junho de 2006 realizada por Mozeto et all,( 2006) e março de 2006 realizada por Oliveira (2006) .....	90
<b>Tabela 5.10-</b>	Resultados de análises de zinco, cádmio, alumínio e chumbo nas amostras das águas superficiais referentes a campanha de amostragem realizada em 1991.....	95
<b>Tabela 5.11-</b>	Limites estabelecidos por associações nacionais e internacionais, para água destinada ao consumo humano.....	96
<b>Tabela 6.1-</b>	Resultados das campanhas de amostragem de sedimento de corrente água para os pontos amostrados nos períodos de dezembro de 2003, março de 2004 e outubro de 2006 e comparação com os dados de 1991.....	97
<b>Tabela 6.2-</b>	Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo dos metais pesados das três campanhas de amostragem de sedimento de corrente.....	99
<b>Tabela 6.3-</b>	Análise de correlação de PEARSON entre os parâmetros analisados para avaliação do comportamento dos metais pesados na área.....	105
<b>Tabela 6.4-</b>	Níveis de classificação do material a ser dragado.....	110
<b>Tabela 6.5-</b>	Distribuição granulométrica das amostras nas frações areia, silte e argila .....	111
<b>Tabela 6.6-</b>	Mineralogia das frações areia, silte e argila (Oliveira, 2007).....	112
<b>Tabela 6.7-</b>	Porcentagem de amostras superiores aos VGQS de 1991 e recentes.....	116
<b>Tabela 7.1-</b>	Processos de extração seqüencial comumente utilizados para o fracionamento de metais pesados em solos e sedimentos.....	119

## LISTA DE FOTOS

---

<b>Foto 3.1-</b>	Vegetação típica do cerrado, com seus estratos arbóreos e arbustivos dentro da área da CMM, nas margens do córrego Consciência.....	42
<b>Foto 3.2-</b>	Feição característica dos arenitos (arcózios) típicos da Formação Três Marias, aflorando nas margens da BR040.....	46
<b>Foto 4.1-</b>	Método de coleta do sedimento de corrente, utilizando um pegador.....	63
<b>Foto 4.2 -</b>	Método de coleta de água utilizando garrafas plásticas previamente lavadas com HNO <sub>3</sub> 0,1N.....	65

## SIGLAS E ABREVIATURAS

---

%	Porcentagem
ppm	parte por milhão
ppb	parte por bilhão
mg/L=ppm	miligrama por litro
µg/L=ppb	micrograma por litro
µg/g=ppb	micrograma por grama
µS/cm	Micro-Siemens porcentímetro (medida de condutividade elétrica da água)
Km	Quilômetro
m	Metro
mm	Milímetro
°C	graus Celsius (Temperatura)
µ	mícron ( $10^{-3}$ mm)

---

CETEC	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CMM	Companhia Mineira de Metais
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COPAM	COPAM
CPMT	Centro de Pesquisa de Manoel Teixeira
DEGEO	Departamento de Geologia
EPA	Environmental Protection Agency
FAO	Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação
FEAM	Fundação Estadual de Meio Ambiente

GEOSOL	Companhia de Geologia e Sondagens Ltda.
IARC	International Agency for Research on Cancer
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IGAM	Instituto Mineiro de Gestão de Águas
IGC	Instituto de Geociências
OMS	Organização Mundial da Saúde
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto

## ***1. Introdução***

---

O crescente aumento do descarte de metais pesados no meio ambiente, ou mesmo o seu uso indevido na agricultura, as atividades industriais e a mineração, dentre outras, representam um importante problema ambiental com riscos muitas vezes desconhecidos.

As atividades de mineração e industrialização são perigosas fontes poluidoras do meio ambiente, principalmente quando efluentes são lançados ou depositados sem tratamento no solo ou lagoas sem impermeabilização, proteção ou contenção.

Nesse sentido a deposição de todo efluente industrial diretamente no solo em épocas anteriores, acabou por contaminar o solo e os recursos hídricos nas proximidades da área da fábrica da Votorantim Metais, e essa contaminação por características próprias permanece até hoje em algumas matrizes, constituindo um risco potencial à saúde, devendo ser melhor compreendido.

Para isso deve-se primeiramente se ater a alguns conceitos de metais pesados, que são a base para um entendimento do assunto que será investigado, bem como suas classificações e características.

### **1.1- Conceitos Básicos Iniciais**

O termo metal pesado é utilizado por diferentes autores de forma distinta. Garcia *at al.* (1990; in Macêdo, 2002) relacionam o termo metal pesado com a densidade mínima de 4,5 g/cm<sup>3</sup>, já Coker & Matthews (1983; in Macêdo *op cit*, p.1) estipula uma densidade de 5 e Fergusson (1990; in Macêdo, *op cit*, p.1 , *et seq*) de 6,5 g/cm<sup>3</sup>.

Para Malavolta (1994; in Macêdo, 2002), define-se metal pesado como os elementos que têm peso específico maior que 5 g/cm<sup>3</sup> ou que possuem número atômico maior que 20. Esta expressão engloba metais, semi-metais e mesmo não metais, ou metalóides como selênio. Alloway (1993) inclui o arsênio e o selênio ao termo.

Um termo alternativo para este grupo de elementos é metal traço, mas não é amplamente usado. Esta relação é devido à ocorrência destes elementos no ambiente, em níveis muito baixos, de partes por milhão ou até menos que isto (Manahan, 1993).

Alguns destes metais pesados estão entre os mais danosos elementos poluentes. Estes elementos são conhecidos como metais tóxicos, e os principais são o chumbo, cádmio e mercúrio. O mecanismo de toxicidade mais relevante é certamente a inativação de enzimas. Todo metal de transição divalente reage prontamente com o grupo amino e com o grupo das sulfidrilas das proteínas. Alguns deles podem competir com elementos essenciais e substituí-los

no metabolismo enzimático, como o zinco por exemplo. Alguns metais podem também danificar células, por agirem como anti-metabólicos ou por formarem precipitados ou quelatos com agentes metabólicos essenciais (Forstner, 1989). Metais pesados podem também precipitar fosfatos ou catalisar sua decomposição (Manahan, *op cit*, p.1 ). Alguns autores, como Alloway & Ayres (1994), referem-se a estes elementos, como não-essenciais, pois não se conhece até o momento, função bioquímica essencial alguma. Eles incluem, além dos anteriormente citados, os elementos arsênio, antimônio, urânio, plutônio e tálio. Porém, a toxicidade ocorrerá quando as concentrações destes elementos excederem o limite de tolerância dos organismos, e que sob baixas concentrações, não causarão desordens aos organismos.

Outros elementos do grupo de metais pesados são requeridos por muitos organismos vivos, em pequenas concentrações, para o crescimento saudável (os referidos micronutrientes ou elementos traços essenciais). Porém, estes também, em concentrações excessivas, causam toxicidade (Alloway & Ayres, *op cit*, p.1 ). Estes metais que são inequivocamente essenciais, cujas deficiências causam enfermidades sob condições de vida normal, incluem o cobre, manganês, ferro e zinco para as plantas e animais, cobalto, cromo, selênio e irídio para os animais e boro e molibidênio para as plantas. Muitos dos micronutrientes têm sua essencialidade por serem constituintes das enzimas, e outros por envolverem proteínas importantes no caminho metabólico. Assim, a deficiência no suprimento destes micronutrientes resultará numa carência de enzimas, a qual leva a uma disfunção metabólica, causando doenças.

Grossi (1993; in Venezuela, 2001) classifica os metais em relação a toxicidade em três grupos distintos: no primeiro grupo estão os considerados pouco tóxicos, que na maioria são tidos como micronutrientes, mas em concentrações elevadas, são tóxicos, são eles o alumínio, cobalto, cobre, manganês, molibidênio, selênio, vanádio, zinco e estanho; o segundo grupo é formado por metais que apresentam probabilidade de riscos de câncer, que são o arsênio, berílio, cromo e níquel e no terceiro grupo estão os metais que apresentam um caráter tóxico significativo e não se enquadram nos grupos anteriores e são o chumbo, cádmio, mercúrio e tálio.

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não-degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (Baird, 2002). Muitos organismos aquáticos podem bioconcentrar metais pesados; por exemplo, ostras e mexilhões, que podem conter níveis de mercúrio e cádmio 100 mil vezes maior que os das águas nas quais vivem.

A maioria dos metais pode sofrer enriquecimento por bioacumulação na cadeia alimentar, desde as plantas aquáticas e invertebrados, até os peixes e os mamíferos e, via de regra, quanto maior o nível trófico do organismo, maior a concentração do metal (Azevedo *at al.*, 2003). A



toxicidade de muitos metais pesados dependerá em grande medida da forma química do elemento, que é a especiação. Isto se deve ao fato de as formas quase totalmente insolúveis passarem através de organismos sem causarem grandes danos, enquanto as formas solúveis podem passar através das membranas biológicas protetoras dos órgãos sendo prejudiciais.

Conforme as características geoquímicas da rocha, os metais pesados constituem menos que 1% da composição da litosfera, os chamados elementos traços, na geoquímica. Os macro elementos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P e S) compreendem cerca dos 99% restantes. Estes elementos traços ocorrem como impurezas em substituições isomórficas de vários macroelementos constituintes da rede cristalina de muitos minerais primários, ou no rearranjo dos elementos nos minerais secundários, os quais são produtos do intemperismo dos minerais primários.

A figura 1.1 mostra a distribuição dos 12 elementos principais constituintes da litosfera ou crosta terrestre, que totalizam 99,77%, e destes o O e Si perfazem  $\frac{3}{4}$  do total.

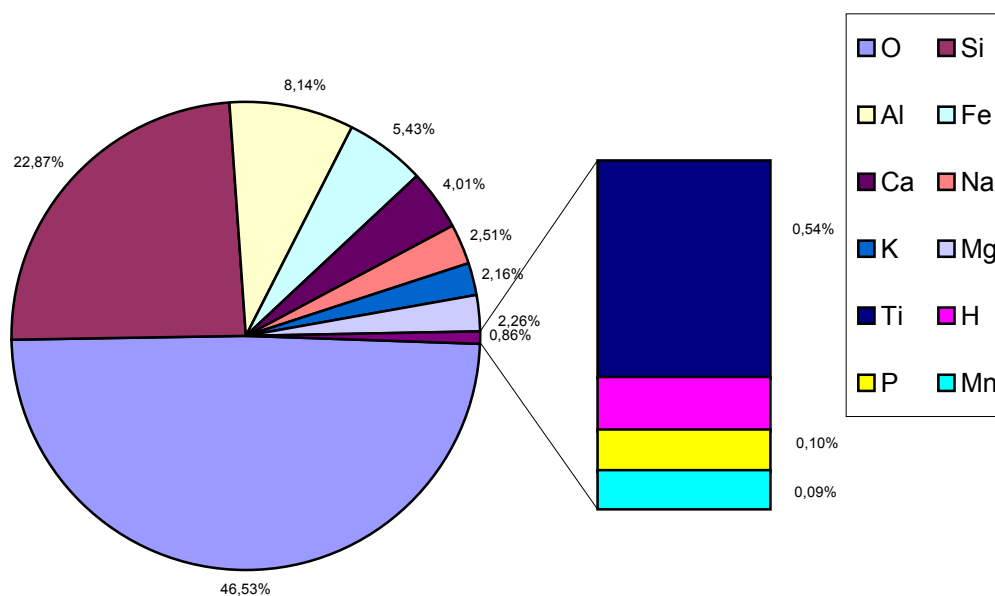


Figura 1.1- Composição da litosfera (Carvalho, 1995)

Minerais primários e secundários diferem amplamente no conteúdo de seus elementos traços. Assim, rochas ígneas e sedimentares nas quais os minerais se formam, também mostram uma ampla variação em seu conteúdo em relação aos metais pesados. Intervalos típicos de valores de concentrações de metais pesados na litosfera e nos principais tipos de rochas são mostrados na tabela 1.1.

Tabela 1.1- Teores de metais pesados na litosfera e nos principais tipos de rochas ígneas e sedimentares (Alloway, 1994).

Elemento	Litosfera	Rochas Ígneas (µg/g)			Rochas Sedimentares (µg/g)		
		Ultramáfica	Máfica	Granítica	Argilito	Arenito	Folhelhos
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19
Cr	100	2980	200	4	1	35	39
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39
Hg	0,005	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18
Mn	950	1040	1500	400	620	460	850
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68
Pb	14	14	3	24	5,7	0	23
Zn	75	58	100	52	20	30	120

Tendo em vista o alto grau de variação no conteúdo de metais nas rochas, como mostrado na tabela, há uma possibilidade de que os solos e sedimentos de corrente em uma localidade com suspeita de estar poluída, terem sido produtos da alteração superficial das rochas que possuem altas anomalias nas concentrações de certos metais pesados, e dessa forma, a poluição, no *strito senso* da definição, não teria ocorrido. Entretanto, o enriquecimento natural de metais no solo pode aumentar até chegar ao nível de se tornar nocivo à vida dos organismos. Por outro lado, as espécies naturais de um ecossistema em uma área enriquecida em metais terão desenvolvido uma determinada tolerância para as elevadas concentrações destes metais, mas as plantas e animais que sejam posteriormente introduzidos apresentarão adversidades ao ambiente, e conseqüentemente serão afetados. Assim, é importante determinar a faixa de concentração do *background* dos metais pesados que estão em análise, para determinar quais as concentrações no solo e sedimento investigados são significativamente altas neste local. Os locais de fixação final dos metais pesados são os solos e sedimentos.

Embora serem os metais comuns na natureza, as atividades humanas têm contribuído para um certo aumento do nível de suas concentrações em muitos dos ecossistemas aquáticos naturais. Destacam-se as indústrias e a mineração.

As indústrias, segundo Jardim *et al.* (1983, Macêdo *op cit*, p.1, *et seq*) são as principais fontes poluidoras de origem antropogênica e o meio mais comum de contaminação é através da descarga de efluentes não devidamente tratados em rios ou lagos, apesar da eliminação de partículas na atmosfera poder ser, em muitos casos, o principal veículo poluidor.

A mineração pode, em alguns casos, conduzir a aumentos nas concentrações dos metais pesados no ambiente aquático. De maneira direta, devido à maior exposição das rochas e solos (causada pelo decapeamento) que sofrerão a ação dos agentes intempéricos e lixiviação de metais, além dos problemas de drenagem das águas superficiais e subterrâneas, em geral carregadas com grandes concentrações de metais pesados. De maneira indireta, a atividade minerária pode interferir na mobilidade destes elementos através de variações do pH da água, principalmente nos depósitos com mineralizações sulfetadas que, expostos ao oxigênio atmosférico, geram uma solução ácida, altamente reativa e com enorme capacidade de alteração dos constituintes mineralógicos (Drever 1982; in Laybauer, 1995). A acidez da água irá favorecer a maior mobilidade dos metais, e quando a sua concentração atinge níveis tóxicos, há o desaparecimento da população planctônica, a quebra da cadeia alimentar e conseqüentemente a dizimação da biota.

Outras fontes de metais pesados que contribuem, porém em menor escala, para o aumento da mobilidade dos metais pesados no ambiente aquático são os efluentes de esgotos, incineradores de lixo urbano e industrial, partículas em suspensão na atmosfera e suas precipitações e a atividade agrícola.

Como conseqüência da crescente contribuição antropogênica na liberação de metais para os corpos d'água, pode haver um enriquecimento destes constituintes, nestes sistemas, tornando-os biodisponíveis, ou seja, capazes de serem incorporados por organismos (inclusive o homem) que direta ou indiretamente estão em contato com ou fazem uso dos recursos hídricos (Forstner & Wittmann, 1981).

Tendo em vista o alto tempo de residência dos metais pesados em corpos hídricos, é fundamental que a avaliação dos seus níveis de contaminação possa transcender as diagnoses baseadas unicamente na comparação com os índices legais, e incorporem uma análise dinâmica das concentrações monitoradas, através de estudos que permitam entender o comportamento no meio aquoso e forneçam bases mais sólidas para a avaliação do risco a eles associado.

Assim, além da determinação das concentrações de metais no meio vetor (água fluvial) é necessário avaliar as concentrações desses metais na matriz sedimento, correlacionar suas concentrações e principalmente conhecer a forma que esse metal se encontra no ambiente, que é sua especiação química. A especiação química descreve as diferentes formas (espécies) em que um elemento existe num sistema. As espécies de metais em sistemas aquáticos ou as formas de associações dos metais com as fases dos sedimentos são: (1) adsorvidos nas partículas de superfície (como argilas, ácidos húmicos e óxi-hidróxidos metálicos); (2) ligados a carbonatos; (3) ocluídos nos óxi-hidróxidos de ferro e/ou manganês; (4) ligados com a matéria orgânica; (5)

ligados a sulfetos e (6) ligados a matriz, comumente formada de alumínio silicatos (Salomons & Forstner, 1980; in Nascimento, 2003).

A biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade dos íons metálicos estão diretamente ligadas à sua especiação. A determinação da concentração total de um elemento é muito importante, no entanto, torna-se cada vez mais necessário o refinamento dessa informação, como por exemplo, a diferenciação das formas químicas de um elemento numa determinada matriz (especiação). É fundamental a compreensão de que o grau de toxicidade de um elemento químico em relação aos seres vivos, é também função da especiação desses elementos.

Com esses dados pode-se estabelecer as transferências entre os segmentos ou trechos da drenagem (montante-jusante) e entre os compartimentos ambientais (água-sedimento). Esse procedimento visa uma análise da dinâmica espacial e, ainda, das cargas de metais geradas que são retidas na e/ou são exportadas da bacia hidrográfica.

O conhecimento dos processos e mecanismos que controlam a ciclagem de metais pesados no ambiente é fundamental para a compreensão da real dimensão do impacto causado por certas atividades humanas. Com esses subsídios ficam facilitadas as ações de minimização dos problemas decorrentes dessas atividades.

A água é a principal via de transporte de metais pesados, que poderá ser realizado de duas formas físicas: como espécies dissolvidas ou como espécies associadas a partículas sólidas (Forstner & Wittmann, 1981). Se tal metal será ou não transportado no sistema aquático é a principal preocupação a se ter. Porém, se o transporte não ocorre, esse metal pode estar precipitado, tornando-se insolúvel em determinadas condições físico-químicas e, assim, sem risco, no momento, para este ambiente. O que definirá a solubilização ou não do elemento são os parâmetros físico-químicos como pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica dissolvida, sólidos em suspensão (principalmente  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  e  $SiO_2$ ), oxigênio dissolvido e temperatura. Estas características influenciam todos os estágios de transferência do metal, desde sua fonte até as cadeias alimentares (Mills 1986; in Laybauer, *op cit*, p.5 ).

Os locais de fixação final dos metais pesados, como já foi dito anteriormente, são os solos e sedimentos, e assim, esses devem ser utilizados em prospecção mineral e em estudos ambientais.

Dependendo das características físico-químicas e biológicas do sedimento e do meio aquático circundante, esse compartimento funciona tanto como reservatório quanto como fonte de metais pesados (Forstner & Wittmann 1981, Salomons et al.; 1995). Este compartimento é considerado por vários autores (e. g. Luoma & Bryan 1981; in Laybauer 1995) um dos melhores meios concentradores de metais e pode fornecer um registro histórico da evolução do condicionamento ambiental, tanto natural quanto antrópico, do ecossistema aquático como também o desenvolvimento da influência das fontes poluidoras.

Esteves (1988; in Laybauer 1995) ao avaliar a biodisponibilidade e as formas de transferência de metais selecionados presentes no sedimento, destaca a importância deste compartimento ambiental no metabolismo de todo o sistema aquático, pois neste conjunto ocorrem processos físicos, químicos, biológicos e suas combinações que favorecem processos cíclicos dos compostos nele acumulados.

Segundo Fergusson (1991) os metais podem ser retidos no compartimento sedimentar através de processos como a) incorporação direta pelos minerais secundários e eventual coprecipitação destes metais pesados com os hidróxidos de manganês e ferro, que são, por si só, os maiores processos de incorporação de metais pesados nos sedimentos; b) substituição de um elemento por outro, como o  $Pb^{2+}$  substituindo o  $K^+$  ou  $Ca^{2+}$  (troca catiônica), em minerais secundários, do tipo argilas; c) retenção desses metais pesados através da precipitação, a qual ocorre quando a constante de solubilidade,  $K_{ps}$ , de um material fracamente solúvel é excedida, ocorrendo a precipitação de componentes específicos. Para os metais pesados, componentes de baixa solubilidade ocorrem, devido a suas associações com os ânions comuns no ambiente, como hidróxidos, sulfetos, carbonatos e fosfatos; d) complexação de íons metais pela matéria orgânica, que também participa na precipitação de espécies de metais retirando os íons metálicos da solução e contribuindo para os sedimentos.

O comportamento desses metais no sedimento é determinado pelas características geoquímicas de cada elemento e suas interações como o meio, que estão vinculadas, principalmente, aos valores de pH, Eh, matéria orgânica e argilo-minerais do estrato sedimentar (Moore & Ramamoorthy 1984; in Laybauer, *op cit*, p.5 , *et seq*).

A interface sedimento-água atua, simultaneamente, como depósito e fonte para estes metais. A zona crucial entre esses dois compartimentos é uma interface óxida/anóxida, onde se verificam fortes gradientes de potencial redox, estabelecendo um balanço contínuo entre a liberação e a deposição dos metais pesados. A figura 1.2 ilustra bem a dinâmica do metal na água, através da atmosfera ou da própria recarga fluvial, em suas duas formas, dissolvido ou particulado, que a partir de processos físico-químicos, governados entre outras coisas, por condições de Eh e pH da água, poderá ser incorporado ao pacote sedimentar do rio. Porém através de processos de dissolução e/ou redução, os metais poderão ser solubilizados.

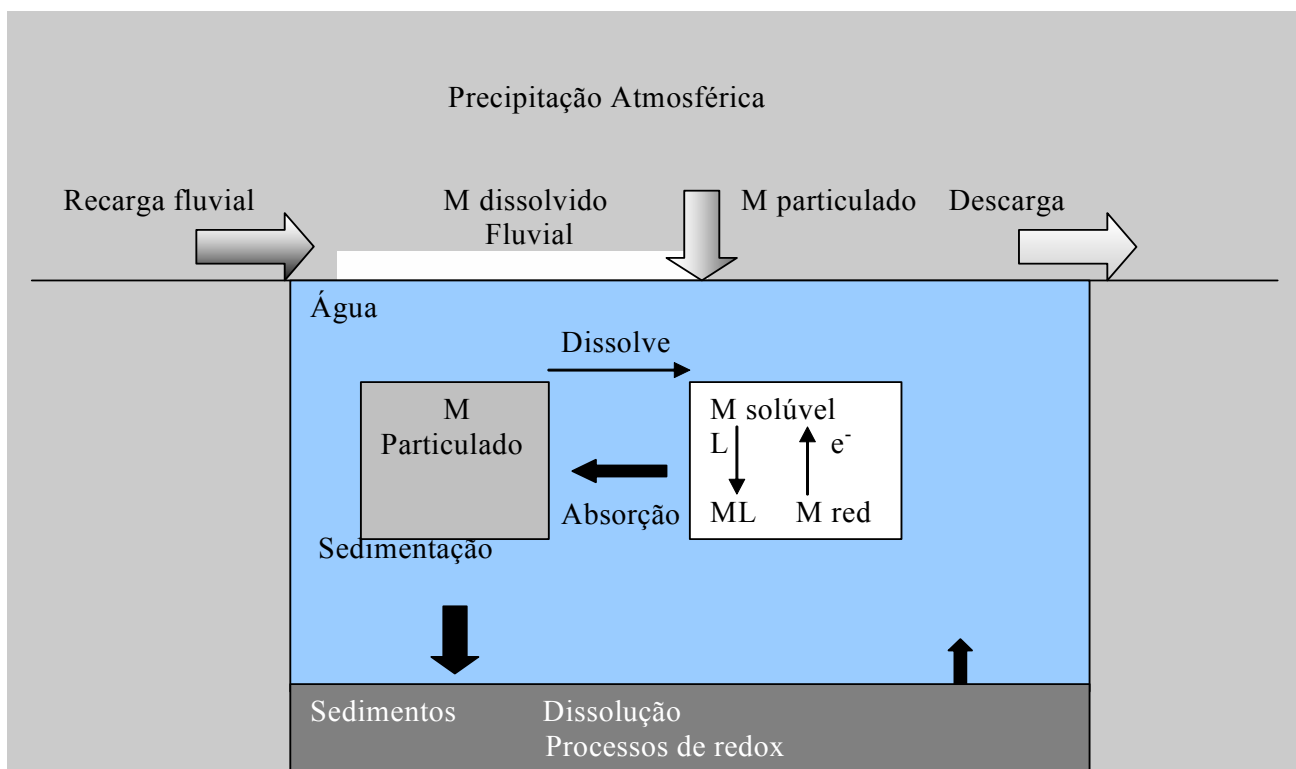


Figura 1.2- Resumo do transporte de metais na água, com L= HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, S<sub>2</sub><sup>-</sup>, aminoácidos, ácidos orgânicos e partículas.

Assim, a definição da área para investigação teve como premissa, um local que apresentava históricos de concentrações elevadas de metais nos compartimentos água e sedimento, para fins comparativos e comprovadamente relatados. Para isto, foi utilizado o trabalho realizado por alunos da “Fachhochschule München”, em 1991, na região da represa e na zona de influência da CMM, no rio São Francisco.

A área de estudo fica nas margens do Rio São Francisco, no município de Três Marias (MG), à 276 quilômetros de Belo Horizonte, em local caracterizado por topografia plana e superfícies onduladas, e geologicamente sobre siltitos da Formação Três Marias (Chiavegatto, 1992), formando solos do tipo Cambissolo e Neossolo Litólico, cobertos por uma vegetação típica do cerrado, com gramíneas, arbustos e árvores de médio porte.

Nessa região há cerca de 60 anos atrás, foi fundada a Companhia Mineira de Metais, CMM, atual Votorantim Metais Zinco S/A- Unidade Três Marias, empresa produtora de zinco, que até, 2001, lançava seu rejeito diretamente sobre o solo, com susceptibilidade a episódios de lixiviação de metais para outros locais, como os recursos hídricos e camadas subsuperficiais dos solos. Em 1983, a Barragem Velha, como é chamada, entrou em funcionamento. Ela foi construída nas margens do rio São Francisco. Essa barragem foi construída para receber o resíduo do processamento do zinco, e operou até 2002. Essa barragem está exaurida e visando a

proteger as águas do Rio São Francisco, a Votorantim Metais Zinco construiu o Dique de Segurança, a jusante do aterro, para reter a drenagem pluvial e os sólidos carregados. As águas contidas no dique são bombeadas para a unidade de tratamento de efluentes da empresa, e após tratamento, são lançadas no rio São Francisco, dentro dos limites permitidos pela legislação (CONAMA 356/2005). Para substituir essa antiga barragem, foi construída a Barragem Lavagem, que iniciou sua operação em 2002, sendo então construída para receber o rejeito do processo industrial, que era depositado, anteriormente no aterro localizado ao lado do rio São Francisco.

Em função da construção dessas barragens, hoje a empresa não dispõe mais seus efluentes diretamente sobre as coberturas superficiais, utilizando para isto, técnicas que são exigidas pelo órgão ambiental de Minas Gerais, FEAM. Essas técnicas objetivam a manutenção das condições ambientais do local onde o empreendimento está inserido, devendo a empresa manter alguns parâmetros em consonância com o enquadramento do curso d'água.

Porém, os sedimentos por funcionarem como concentradores de metais pesados no ambiente aquático, guardam registros anteriores ao episódio atual, sendo considerado por isso, uma área contaminada, devendo ser melhor conhecida.

## **1.2- Justificativa do Trabalho**

A área de estudo localiza-se na bacia do Alto São Francisco, as margens do mesmo, no município de Três Marias, Minas Gerais.

O rio São Francisco é um dos mais importantes rios brasileiros. Com uma extensão que supera 2.700 Km. Nasce no sudeste do Estado de Minas Gerais e se orienta principalmente norte-sul, paralelo a costa e deságua na latitude 10° na divisa dos estados de Sergipe e Alagoas. No estado de Minas Gerais, ele drena uma área total de 235.443Km<sup>2</sup>.

Ele transporta cerca de 10<sup>11</sup> m<sup>3</sup>/ano de água, variando com as estações climáticas, permitindo navegação a jusante de Pirapora. Os mais importantes contribuintes para a represa de Três Marias no Estado de Minas Gerais são (vazões min. e max.) o rio Indaiá 5,3/339m<sup>3</sup>/s, o rio Borrachudo 2,4/138m<sup>3</sup>/s, o rio Marmelada 0,4/32,9m<sup>3</sup>/s, o rio Paraopeba 30,3/488m<sup>3</sup>/s e o rio São Francisco 43/767m<sup>3</sup>/s (DNPM/MME 1989).

Apesar de todo seu caudal, o rio São Francisco está se tornando mais susceptível à contaminação de suas águas, riscos estes, relacionados às diversas atividades que existem ao longo de todo seu percurso, como indústrias, pecuária, agricultura, habitação e tráfego terrestre nas suas margens. Um risco também para as populações ribeirinhas e para aqueles que utilizam a

água do rio, para fins agrícolas e uso doméstico, além da pesca e do turismo, que são fontes de renda importantes, principalmente para a região de Três Marias.

Segundo a Federação de Pescadores Profissionais de Três Marias, até a década de 60 não existiam grandes episódios de mortandade de peixes, porém, desde 1969, o rio São Francisco tem sido cenário de repetidas mortandades de peixes.

A região de Três Marias se tornou mais conhecida a partir da construção da usina hidrelétrica de Três Marias, da CEMIG, e que possui elevado valor econômico e social, além da Companhia Mineira de Metais (CMM), cuja usina de beneficiamento de metais está à jusante da represa, criando trabalho e renda para os municípios e o estado.

O Lago de Três Marias surgiu do represamento do Rio São Francisco, formado com a construção de uma das maiores barragens de terra do mundo. Teve como principais objetivos a regularização do curso das águas do rio São Francisco nas cheias periódicas, a melhoria da navegabilidade, a utilização do potencial hidrelétrico e o fomento da indústria e irrigação. Iniciada em maio de 1957, a grande obra foi concluída em janeiro de 1961. A Barragem tem 2.700 metros de extensão, com base de 600 metros, altura de 75 metros e sua usina gera 516.850 KW. O Lago, chamado também de Doce Mar de Minas, tem 21 bilhões de metros cúbicos de água, 1.050 quilômetros quadrados de superfície (8,7 vezes maior que a Bahia da Guanabara), e banha 8 municípios. Nesta mesma época, o então Presidente Juscelino Kubitschek finalizou ainda a ponte do Rio São Francisco, a BR 040 e a nova capital federal.

Fundada em 1956, a Companhia Mineira de Metais (CMM) é hoje líder mundial na produção de zinco a partir de minério silicatado, com participação de 65% no mercado nacional. As minas de Vazante e Morro Agudo localizadas no noroeste de Minas Gerais, são responsáveis pelos concentrados de silicatados e sulfetados, respectivamente, que abastecem a planta metalúrgica de Três Marias. Os depósitos de Vazante são de mineral oxidado, willemita,  $Zn_2SiO_4$  e hemimorfita,  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$ , com teores de zinco variando entre 16 e 39%. As reservas de Paracatu são de minério sulfetado, esfarelita,  $ZnFeS$ , com teor de cerca de 5% de zinco contido.

Os minérios sulfetados são ocorrências primárias de zinco e são lavrados através de lavras subterrâneas, sendo responsáveis por cerca de 90% da produção mundial de concentrado (Andrade *at al.*, 1998).

Os minérios oxidados são ocorrências secundárias de zinco, encontradas em depósitos superficiais sendo resultantes da alteração do minério sulfetado. Os corpos de minério oxidado são algumas vezes de maior expressão econômica do que os de minério sulfetados, principalmente em razão da maior facilidade de lavra e da mais alta concentração do metal .



Após a lavra, o minério de zinco é beneficiado através de britagem e moagem, passando posteriormente pelo processo de flotação para separação do zinco dos outros minerais com valor econômico como minerais de cobre, chumbo e de prata.

A partir daí, o concentrado de zinco passa por um processo metalúrgico para a produção do zinco primário, sendo o hidrometalúrgico, o processo mais utilizado no mundo. O outro processo, o pirometalúrgico, responde por cerca de 20% da produção mundial de zinco (Andrade *at al.*, *op cit*, p.10).

Em linhas gerais, o processo de extração hidrometalúrgica do zinco consiste em obter-se uma solução de sulfato de zinco, tão pura quanto possível, e em precipitar o zinco metálico da solução, através de eletrólise. Deste modo, o processo compreende os seguintes estágios:

- Ustulação do concentrado sulfetado a fim de transformar o sulfeto em óxido, que é solúvel em ácido. Este estágio é dispensado no caso de concentrado oxidado;
- Lixiviação do material oxidado obtido com ácido sulfúrico obtendo-se solução de sulfato de zinco;
- Purificação da solução de sulfato de zinco, sendo o método mais utilizado o da adição de pó de zinco para precipitação de impurezas como cobre, cádmio, cobalto e níquel;
- Eletrólise da solução de sulfato de zinco com regeneração do ácido, que é reutilizado na lixiviação. Obtêm-se cátodo de zinco com 99,99% de pureza;
- Refusão dos cátodos para produção do zinco nas formas usuais de lingotes ou placas.

A figura 1.3 representa de forma genérica as etapas seguidas pelo processo de hidrometalurgia:

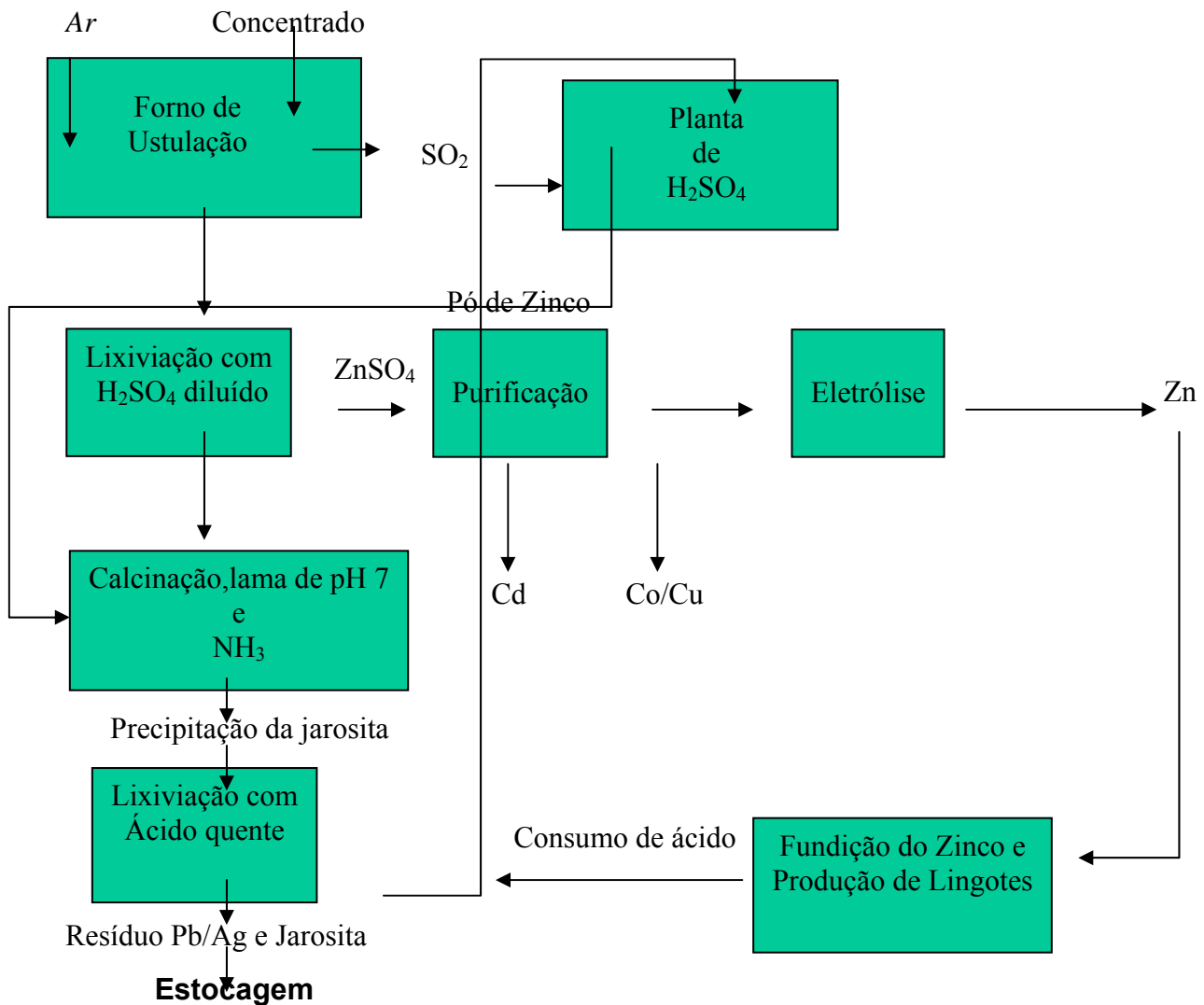


Figura 1.3- Fluxograma do processo hidrometalúrgico do zinco

Os processos de lixiviação e purificação dos minerais oxidados são seguidos por processos de flotação e decantação, e após a lixiviação ácida, executa-se a calcinação, correção do pH e adição de amônia, com a precipitação da jarosita,  $K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ . No tratamento do cimento da lixiviação e purificação, há geração de resíduos de metais.

Os principais produtos deste processo são o óxido de zinco, ligas, lingote, Zn líquido, pó de zinco e ácido sulfúrico.

A CMM utiliza água do rio São Francisco para o processo industrial, resfriamento e refrigeração, produção de vapor e consumo humano (sanitários e restaurante). A água bruta do São Francisco entra no processo de clarificação, para a remoção de materiais muito finos, sólidos suspensos e impurezas resultantes do contato com o ar e a terra, que passa pelo processo convencional de tratamento de água, como a coagulação, floculação e decantação. A energia consumida pela CMM é principalmente de hidroelétricas, e 24% desta é proveniente da hidroelétrica de Igarapava, de sua posse. Também existe a produção de energia térmica através de fornos a óleo.

Os efluentes líquidos são principalmente os industriais e esgotos sanitários. Os primeiros passam por uma estação de tratamento de efluentes industriais antes de irem para o rio São Francisco. O esgoto sanitário é tratado pelo sistema de fossas sépticas e tratamento residual dos sanitários, e, juntamente com o esgotamento do refeitório, depois de passado pela fossa séptica, seguem juntos para as lagoas de bioacumulação. Posteriormente tudo retorna para o rio São Francisco e córrego Barreiro Grande.

As águas pluviais que não estão em contato com a unidade industrial deságuam no córrego Barreiro Grande. Outros locais, como a hidrometalurgia, ustulação e fábrica de ácidos têm suas águas pluviais encaminhadas para um tanque de onde são bombeadas para o sistema de tratamento de efluentes líquidos industriais.

As emissões atmosféricas são os SO<sub>x</sub> e material particulado através das chaminés, que possuem como sistema de controle, os filtros de mangas.

Estudos anteriores realizados por alunos da “Fachhochschule München”, em 1991, na região da represa e da zona de influência da CMM, no rio São Francisco, constataram índices de metais pesados que variavam com o tipo de atividade instalada nas margens do rio, revelando a grande influência antrópica na qualidade da água. Também em 2002, a organização Greenpeace apontou em Três Marias, a ocorrência, em 1999, de contaminação pelos elementos Zn, Cd, Cu e Pb, tendo como causa as áreas de deposição de resíduos de metalurgia. Sabe-se que, recentemente, algumas medidas mitigadoras foram adotadas para reduzir ao máximo os impactos verificados naquela época, principalmente pela CMM, em função da adequação ao sistema de licenciamento ambiental realizado pela FEAM em Minas Gerais. Porém, estudos mais detalhados não foram realizados posteriormente para se verificar a evolução dos níveis de contaminação por metais pesados e pouco se sabe ainda sobre a biodisponibilidade ou a interação do sedimento e o material particulado nas águas dos rios que banham a cidade de Três Marias até a jusante da CMM.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo, dar continuidade à pesquisa já iniciada em 1991, avaliando a mudança da situação desde então, traçando no rio São Francisco, o perfil de desenvolvimento, desde 1991, até o momento atual, da poluição por metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) a jusante da represa e da fábrica de zinco da CMM em Três Marias, até a ilha Barra do Retiro Velho, tanto no sedimento, como na água superficial. Também será avaliada a capacidade de extração fracionada dos metais pesados no sedimento contaminado, e das espécies de metais presentes nos sistemas aquáticos, ou seja, as formas de associações dos metais com as fases dos sedimentos.

## 2. As Características dos Metais Investigados

---

### 2.1- Metais e suas relações com a saúde

A dieta alimentar é a fonte de todos os substratos e elementos necessários ao metabolismo animal. Dentre estes elementos, estão os chamados micronutrientes, que incluem metais como: cobre, zinco e ferro. No entanto, quando estes estão presentes nos alimentos em concentrações elevadas, podem ser absorvidos e acumular-se nos tecidos (OMS, 1998).

A toxicidade de um composto qualquer, incluindo os metais, está diretamente relacionada à dose, ao tempo de exposição, à forma física e química dos elementos, da via de administração e da absorção. Cerca de vinte metais são reconhecidos como tóxicos. Acredita-se que pessoas idosas e crianças sejam mais susceptíveis às substâncias tóxicas. A maioria destes metais não desempenha nenhuma função conhecida no organismo (OMS, *op cit*, p.14).

Excluindo-se as comunidades expostas ocupacionalmente ou habitantes de áreas reconhecidamente contaminadas, a ingestão de alimentos contaminados é a via de introdução mais importante para a maior parte dos compostos tóxicos, inclusive de metais tóxicos, no organismo (OMS, 1998, *op cit*, p.14 *et seq*).

Após a ingestão e absorção de uma determinada substância pelo organismo, essa passará pelo processo de transporte e distribuição e poderá ser biotransformada, acumulada e/ ou excretada (modificada ou não). Em cada estágio, esta substância poderá estar presente sob diferentes formas físicas e químicas e poderá ter papéis fisiológicos importantes e participar de processos biológicos vitais, ainda que, se presente em doses elevadas, possa causar efeitos tóxicos ao organismo.

Estas observações são bastante apropriadas quando são considerados os efeitos adversos dos metais tóxicos para qualquer organismo vivo. Esses efeitos estarão relacionados, não só à dose, mas também à forma química, já que, principalmente essa última, afetará a biodisponibilidade e a toxicidade destes elementos.

Alguns exemplos de contaminação humana por metais tóxicos, com graves conseqüências para a saúde da população exposta através do consumo de alimentos contaminados podem ser citados. No Japão, foram relatados casos de intoxicação por cádmio presente em arroz contaminado, que causou uma dolorosa deformidade do esqueleto com fragilidade óssea e até mesmo a morte. Este quadro de intoxicação foi agravado pelo fato da população exposta também apresentar deficiência de vitamina D, decorrente dos hábitos alimentares locais (Friberg *et al.*; in Venezuela, 2001). Ainda no Japão, houve relatos de intoxicação humana através do consumo de leite contaminado por arsênio (Lima *et al*, 1998; in

Venezuela, *op cit*, p.15). Estes mesmos metais também foram responsáveis por casos de contaminação humana, na China, através do consumo de alimentos.

- **Chumbo (Pb):**

O chumbo como alguns metais pesados não possui efeitos benéficos ou nutricionais desejáveis. É um metal tóxico que tende a acumular-se nos tecidos do homem (Ossanai, 1979; in Venezuela, *op cit*, p.15, *et seq*). Os efeitos tóxicos envolvem vários órgãos e são conseqüências de uma variedade de efeitos bioquímicos (Nriage *et al.*, 1984; in OMS, *op cit*, p.14 , *et seq* ). Sua presença no organismo humano pode ser prejudicial à saúde podendo levar à morte. O envenenamento resulta do acúmulo de chumbo no organismo. Suas fontes mais comuns são os alimentos, a água, o ar e o fumo (através do cigarro) entre outras. Não existe evidências de uma função essencial no organismo humano. Após ser absorvido, o chumbo é distribuído pelo sangue e transportado através da hemoglobina aos diversos órgãos e sistemas onde exerce seu efeito tóxico, e é armazenado de forma inerte nos ossos e se torna nocivo quando é mobilizado (Ossanai ,1979; Tavares, 1992; in Venezuela, *op cit*, p.15 , *et seq*).

O processo de absorção do chumbo proveniente de fontes ambientais depende da quantidade do metal nas vias de introdução e de seu estado físico e químico. A absorção é também influenciada pelas características relacionadas ao hospedeiro como idade, estado fisiológico, condição nutricional e, possivelmente, fatores genéticos (Azevedo & Chasin, 2003). As formas de absorção são a pulmonar, oral e cutânea.

Na absorção pulmonar, as partículas são depositadas principalmente nos sacos alveolares do pulmão no homem, a deposição respiratória do chumbo da atmosfera está na faixa de 30-50% e varia com o tamanho da partícula e da taxa de ventilação. Pode haver deslocamento de partículas para o trato gastrointestinal. A via respiratória constitui a principal via de absorção na exposição ocupacional. Cerca de 20-40% do chumbo entram no trato respiratório e permanecem no organismo, e a maior parte é removida para o trato gastrointestinal. (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15 ).

A poeira caseira pode ser uma fonte significativa de exposição do metal, particularmente para as crianças. Em inúmeros estudos de concentrações de chumbo em crianças de diferentes faixas etárias, concluiu-se que a ocupação do pai é uma variável fortemente preditiva. O transporte da poeira de chumbo do local de trabalho dos pais através de vestimentas, cabelo ou pele, pode ser uma importante rota de exposição para as crianças.

A absorção oral reflete na taxa de absorção gastrointestinal, devido à dieta, ao estado nutricional do hospedeiro e da forma química do metal. Nesse caso, a absorção em crianças é de aproximadamente 50% e nos adultos em torno de 15%.

A taxa de absorção dérmica dos compostos do chumbo inorgânico é bastante reduzida, sendo esta via muito menos significativa do que as demais.

As manifestações clínicas podem aparecer tanto na forma crônica produzindo anorexia, náuseas, vômitos, dores abdominais diversas, paralisia, disfunção cerebral, distúrbios visuais, anemia, convulsões, palidez (SEMA, 1977; in Venezuela, *op cit*, p.15 , *et seq*) e na forma aguda, caracterizada por queimadura na boca, sede intensa, inflamação no trato gastrointestinal ocasionando diarreias e vômitos (Batalha *et al.*; in Venezuela, *op cit*, p.15, *et seq*). A intoxicação por chumbo geralmente é de origem alimentar ou profissional podendo causar danos irreversíveis ao cérebro de crianças. Efeitos adversos aparecem de 2 a 3 anos em crianças. O chumbo é carcinogênico e teratogênico. O IARC e a EPA (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15 , *et seq*) classificaram o chumbo elementar e os compostos orgânicos no grupo 2B (prováveis carcinogênicos para humanos) e os compostos de chumbo orgânico no grupo 3 (não classificáveis como carcinogênicos).

A concentração máxima diária admitida para crianças de 0 a 5 anos é de  $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$  de peso corpóreo. A ação de doses fracas (de acordo com o limite de ingestão diário: crianças 9 a  $278 \mu\text{g Pb.dia}^{-1}$ , adultos 20 a  $282 \mu\text{g Pb.dia}^{-1}$ ) (OMS 1998), ingeridas regularmente durante um certo tempo, e totalmente absorvidas, constitui o principal perigo do chumbo.

O Comitê Misto, FAO/OMS sobre aditivos alimentares recomendou, provisoriamente, que a ingestão semanal de chumbo não deveria exceder  $25 \mu\text{g/kg}$  de peso corpóreo por semana para adultos, criança e bebês. Uma revisão recente passou a recomendar a ingestão média de adultos de  $20 - 514 \mu\text{g.dia}^{-1}$ .

Os alimentos que mais contribuem para a presença de chumbo são cereais, carnes, vegetais verdes, frutas e conservas em geral. O pão, os cereais e as bebidas são responsáveis tipicamente, por aproximadamente 35% da ingestão diária de chumbo e o restante sendo derivado de uma variedade de alimentos (OMS, 1998).

A ingestão diária de uma dose de 1 mg de chumbo é tóxica e de 10 mg é letal, para uma massa corpórea de 70 Kg. Segundo Bronordell (1975, in Venezuela, *op cit*, p.15 , *et seq*), a administração cotidiana de 1 mg de chumbo é suficiente para determinar o saturnismo no homem.

O chumbo é eliminado do organismo através da urina e das fezes. Todo metal proveniente da dieta não absorvido pelo trato gastrointestinal é excretado nas fezes, assim como o metal proveniente do ar, que também tenha sido ingerido. Cerca de 60% do chumbo absorvido

são retidos pelo organismo e 40% é excretado sob condições constantes de exposições e baixas concentrações do chumbo. O chumbo pode também ser excretado através do leite materno.

- **Cádmio (Cd)**

A principal causa da toxicidade pelo cádmio parece estar relacionada à sua combinação com grupos tiólicos (SH) de enzimas e proteínas, o que provoca desarranjos no metabolismo (OMS, 1998). O cádmio é tóxico ao homem quando ingerido ou inalado, pois pode ser depositado e acumulado em vários tecidos do corpo (Salado *et al*, 1987; in Venezuela, *op cit*, p.15 , *et seq*). Não é um elemento essencial na alimentação humana. A fonte mais importante da ingestão deste metal é os alimentos contaminados (Salado e Prado Filho, 1987; in Venezuela, *op cit*, p.15 , *et seq*). O efeito tóxico do metal é mais bem determinado pela sua forma do que pela concentração (OMS, *op cit*, p.14).

Estudos sobre a absorção dérmica do cádmio sugerem que, embora a absorção por essa via seja lenta, esta pode atingir proporções relevantes nas situações onde soluções concentradas de cádmio estejam em contato com a pele por várias horas.

Em relação à absorção respiratória, dados oriundos de animais de experimentação atestam que a absorção pulmonar é maior que a absorção gastrintestinal e que é dependente da especiação química, do tamanho e da solubilidade da partícula. Partículas maiores que 10 µm tendem a se depositar no trato aéreo superior enquanto as menores, ao redor de 0,1 µm tendem a penetrar até os alvéolos. A absorção do metal contido na fumaça do cigarro parece ser mais eficiente devido ao tamanho diminuto das partículas nesse material e a conseqüente absorção alveolar. Estima-se que 20-50% do cádmio sejam absorvidos quando inalados (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15, *et seq*).

A absorção gastrintestinal é influenciada pelo tipo de dieta e pelas condições nutricionais. Em média 5% do total introduzido no organismo é absorvido. A exposição oral assume importantes proporções devido a biocumulação do cádmio na cadeia alimentar. Yamagata e Shigmatsu, 1970 (in Venezuela, *op cit*, p.15 , *et seq*), demonstraram que alimentos de cultura de solos poluídos com cádmio podem acumular quantidades suficientes do elemento para ser perigoso ao homem que os consome. Sabe-se que a absorção do cádmio aumenta nas deficiências de ferro e cálcio e com o aumento de gorduras na dieta.

No corpo humano, 70% do cádmio em circulação é encontrado nas células sanguíneas. Cerca de 50% da carga corporal de cádmio se deposita nos rins, 15% no fígado e 20% nos músculos. O rim é considerado “órgão crítico” e a intoxicação por cádmio levará primordialmente a lesão renal (Kjellstrom, 1979; in Venezuela, *op cit*, p.15 , *et seq*).

Sendo um veneno cumulativo, o cádmio deposita-se nos tecidos do corpo, e em casos agudos são identificáveis como Cadmiose (Ossanai, 1980; in OMS, *op cit*, p.14 , *et seq*). Este metal pode ser considerado como um elemento etiológico para vários processos patológicos no homem, incluindo tumores nos testículos, disfunção renal, hipertensão, arterio-esclerose, doenças crônicas de envelhecimento (OMS, *op cit*, p.14 , *et seq*).

A toxicidade do cádmio tem relação com graves enfermidades cardiovasculares para o homem, pois este fato está relacionado com a intoxicação aguda. Há uma irritação do tubo digestivo e depois arrepios, dores de cabeça e depressão na corrente circulatória (Ossanai, 1979; in Venezuela, *op cit*, p.15 , *et seq*).

Há controvérsia sobre os dados provenientes dos estudos epidemiológicos, no que se reflete na classificação de carcinogenicidade observada nas diversas agências. A EPA classificou o cádmio como provável carcinógeno para o homem, por inalação (Grupo B1), com base no que considerou “limitada evidência em humanos, mas suficientes evidências em animais”. O Programa Nacional de Toxicologia Americano – NTP classificou-o como carcinogênico baseado em evidências limitadas de carcinogenicidade em humanos. Em contraposição, a Agência Nacional de Pesquisa de Câncer – IARC classificou o cádmio como sendo um agente carcinogênico pertencente ao Grupo 1, ou seja, dentre aqueles que comprovadamente provocam o aparecimento de câncer em animais de experimentação e em humanos. O cádmio é provavelmente teratogênico.

Este metal encontra-se presente em vários tipos de alimentos, tais como peixes, frutos do mar, frutas, batata, legumes, verduras, milho, trigo, pão, carne bovina, leite, margarina e banha, A maior fonte de cádmio através dos alimentos encontra-se nos cereais em grãos (Pais e Benton, 1997; in Venezuela, *op cit*, p.15 , *et seq*). Em crianças a ingestão está tipicamente na faixa de 2 – 25  $\mu\text{g Cd.dia}^{-1}$  e em adultos, entre 10 – 50  $\mu\text{g Cd.dia}^{-1}$  (OMS, *op cit*, p.14 , *et seq*).

O Comitê Misto FAO/OMS sobre Aditivos Alimentares recomenda que 7 $\mu\text{g de Cd.Kg}^{-1}$  de peso corpóreo devem ser consideradas provisoriamente como ingestão máxima semanal tolerável para o cádmio (OMS, *op cit*, p.14 , *et seq*). Para um homem de 65 Kg, isto corresponde a uma ingestão da dieta de 65  $\mu\text{g Cd.semana}^{-1}$  e aproximadamente 9  $\mu\text{g Cd.dia}^{-1}$ .

Grande parte do cádmio inalado ou ingerido é excretado pelas fezes. A excreção fecal, via de regra, reflete principalmente a poeira do cádmio deglutida do ar industrial ou ingerida acidentalmente das mãos contaminadas, ou aquela que ocorre via alimentos. Porém, quase todo cádmio excretado pelas fezes é devido à não absorção pelo trato gastrintestinal. O nível de metal nas fezes é bom indicador da ingestão diária mormente quando não há exposição por inalação. A excreção é normalmente lenta e se dá igualmente pela urina e pelas fezes. A meia vida biológica é muito longa (décadas) e armazenamento se dá, além de nos rins e no fígado, nos músculos e



por todo o corpo. Tal armazenamento é proporcionalmente aumentado em função da idade: quanto maior a idade, maior o armazenamento (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15 , *et seq*).

- **Níquel (Ni)**

Os sais de níquel exercem sua ação tóxica principalmente por irritação gastrointestinal. No entanto, os efeitos deste metal sob a forma de sulfato de níquel foram observados após a ingestão de 0,6 mg, administrada com água para indivíduos em jejum. Parte dos indivíduos que ingeriram a substância apresentaram reação cutânea adversa caracterizando uma sensibilidade destes indivíduos ao níquel (OMS, *op cit*, p.14 , *et seq*).

Concentrações elevadas de níquel em tecidos têm sido associadas com quadros clínicos de infarto do miocárdio, toxemia e câncer (OMS, *op cit*, p.14 , *et seq*).

Os principais efeitos nocivos da exposição ao níquel são: alergia, rinite e sinusite (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15, *et seq*).

A carcinogenicidade do níquel é extensivamente debatida na literatura. Sabe-se que a exposição ocupacional ao níquel predispõe os trabalhadores ao câncer do pulmão e nariz.

A quantidade de níquel absorvida pelo organismo é determinada não somente pela quantidade inalada ou ingerida, mas também pelas propriedades físico-químicas de seus compostos, sendo a solubilidade e o tamanho das partículas fatores importantes na absorção. Assim, os compostos solúveis se difundem nas membranas biológicas enquanto os compostos insolúveis são fracamente absorvidos (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15 , *et seq*).

Em humanos a retenção pulmonar de níquel representa cerca de 75% da dose inalada. Da quantidade retida, em média, 25% são eliminados com o ar exalado. Exposições ocupacionais podem levar a uma retenção pulmonar de 100 µg de níquel/dia (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15 , *et seq*).

A absorção gastrintestinal dos compostos de níquel não é significativa, sendo de 1 a 5%.

Estudos sobre a distribuição do níquel no organismo mostram que os compostos solúveis absorvidos não se concentram marcadamente em nenhum órgão, embora as concentrações mais altas estejam no esqueleto, no fígado, no rim e na glândula pituitária.

Os níveis de níquel em comestíveis nos países europeus e nos Estados Unidos, geralmente encontram-se entre 0,1 mg.kg<sup>-1</sup> e 0,5 mg.kg<sup>-1</sup>, porém alguns comestíveis como, por exemplo, legumes, podem conter mais que 1,0 mg.kg<sup>-1</sup> (OMS, *op cit*, p.14, *et seq*).

O níquel pode ser encontrado em alimentos tais como chá, café, cereais, frutas, batata e vegetais verdes. No entanto, existem poucos dados sobre a transferência de níquel para o homem através de vegetais (Déportes *et al.*, 1995 in Venezuela, *op cit*, p.15, *et seq*). Aproximadamente

metade da ingestão diária total de níquel é usualmente derivada do consumo de pães, cereais e bebidas (OMS, *op cit*, p.14 , *et seq*).

A incorporação diária deste elemento através da ingestão varia de acordo com os hábitos alimentares da população. Enquanto no Reino Unido a média de ingestão de níquel é de 140 – 150  $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$  para adultos e 14 – 250  $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$  para criança, nos EUA a ingestão média de níquel é de 69 – 162  $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$ , e de 60 – 260  $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$  na Dinamarca (OMS, *op cit*, p.14, *et seq*).

As partículas solúveis depositadas nos pulmões podem ser eliminadas rapidamente. Entretanto, as insolúveis possuem depuração pulmonar em torno de 20 a 30 horas. A meia-vida de eliminação urinária varia de 17 a 48 horas.

A via de eliminação preferencial é a urinária, para os compostos solúveis e insolúveis. Por outro lado, em se tratando do composto orgânico, o pulmão é a principal via de eliminação.

No ser humano a maior parte do níquel ingerido na alimentação não é absorvida, sendo eliminada nas fezes, numa faixa de  $158\pm 75\mu\text{g}/\text{dia}$ .

- **Zinco (Zn)**

O zinco é um metal essencial, e por isso, tanto a ausência quanto a exposição excessiva podem trazer efeitos nocivos. Existem mais de 200 metaloenzimas que utilizam o zinco como cofator, e sua deficiência pode gerar diversos efeitos, como falhas no crescimento, retardo na maturidade sexual, que é acompanhada de desnutrição calórico-protéica, dermatites, cegueira noturna, atrofia testicular, impotência, retardo na cicatrização de ferimentos, doença renal crônica e anemia hemolítica.

Os níveis de zinco, que produzem efeitos nocivos à saúde, são muitos maiores que os valores máximos permitidos e recomendados de ingestão na dieta, de 15mg/dia para o homem e 12 mg/dia para a mulher. Se doses altas de zinco forem ingeridas por curto período de tempo, dores estomacais, náuseas e vômitos podem ocorrer. A ingestão de altas doses de zinco por vários meses pode causar anemia, danos pancreáticos e diminuição de HDL no sangue (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15 , *et seq*.)

O zinco pode ser absorvido no organismo pela via digestiva (água e alimentos), ou pode penetrar pelos pulmões pela inalação de fumos e poeiras em operações de fundição e soldagem no trabalho. A quantidade de zinco que é absorvida pela pele é relativamente pequena. Cerca de 20 a 30% de zinco ingerido podem ser absorvidos no trato gastrintestinal. A absorção de zinco pela mucosa intestinal envolve difusão passiva e um processo mediado por carreadores. Vários fatores podem interferir na absorção, como a presença de cálcio, fósforo, dieta rica em fibras e substâncias que podem acelerar a absorção, tais como aminoácidos e ácidos picolínico.

A presença de outros metais, como mercúrio, cádmio, cobre pode diminuir o transporte de zinco. Por outro lado a vitamina D, além de aumentar a absorção intestinal de cálcio e fosfato, pode também estimular a absorção de outros minerais essenciais, inclusive a de zinco. Ela pode, portanto, contribuir para o surgimento de patologias associadas aos metais tóxicos (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15 , *et seq*).

Uma alta ingestão de zinco pode interferir na absorção de cobre, que também é um metal essencial.

A concentração de zinco aumenta no sangue e nos ossos rapidamente após a exposição, podendo permanecer nos ossos por muitos dias. O fígado recebe cerca de 40% da dose absorvida, caindo para cerca de 25% em cinco dias. O músculo e os ossos armazenam cerca de 90% do total de zinco no organismo.

A exposição concomitante a cádmio pode mudar a distribuição do zinco e gerar um acúmulo deste no fígado e nos rins. Esse acúmulo pode resultar em uma deficiência em outros órgãos. Foi demonstrado que o zinco e o cádmio penetram nas células proximais renais por intermédio de um carregador. O tratamento combinado com zinco e cádmio resulta num aumento da toxicidade do cádmio.

A transferência de zinco através da barreira placentária é lenta. Cerca de 3% do zinco materno atinge o compartimento fetal em duas horas. Crianças podem ser expostas a zinco também através do leite materno.

Cerca de 2 g/dia de zinco são filtrados pelos rins e, aproximadamente 300 a 600 µg/dia são excretados por adultos normais. O metal pode também ser eliminado pelas fezes que é a principal via de excreção, quando o metal é introduzido no organismo via oral. Outras vias de excreção de menor importância são a saliva, o cabelo e o suor.

Produtos marinhos, carnes, grãos, laticínios, nozes e legumes apresentam altos teores de zinco. O alimento pode conter níveis de zinco na faixa entre 2 ppm a 29 ppm. Em verduras os teores são menores, porém, se o zinco for aplicado no solo, pode ser absorvido por vegetais em crescimento. Algumas espécies de ostras podem acumular grande quantidade do metal (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15, *et seq*).

- **Cromo (Cr)**

O cromo é um nutriente essencial que potencializa a ação da insulina e assim influencia o metabolismo de carboidratos, lipídios e proteínas (OMS, *op cit*, p.14, *et seq*). A carência de cromo nos seres humanos pode ocorrer em crianças que sofram de má nutrição proteínocalórica e em pessoas mais velhas com tolerância a glicose diminuída.

O cromo +3 ( $\text{Cr}^{3+}$ ) é a forma estável do cromo e é considerada a forma essencial sob a qual este elemento apresenta atividade biológica, não havendo evidências sobre a toxicidade de compostos de cromo nesta forma (USA 1976 *Venezuela, op cit*, p.15, *et seq*). O cromo +6 ( $\text{Cr}^{6+}$ ), hexavalente, presente nos cromatos, é 100 vezes mais tóxico para as plantas, animais e o homem do que o  $\text{Cr}^{3+}$ .

Dados sobre os riscos de intoxicação por cromo, via ingestão de alimentos, são raros. Na cadeia alimentar, 60% do cromo é encontrado em plantas. Assim, o consumo elevado de vegetais contendo este metal pode constituir uma via de exposição significativa a este elemento (Manos *et al.*, *Venezuela, op cit*, p.15, *et seq*).

A principal via de introdução dos compostos de cromo é a pulmonar. Estes compostos atingem o trato respiratório nas formas de vapores, névoas, fumos e poeiras, no estado metálico hexavalente e trivalente. A velocidade de absorção depende do diâmetro aerodinâmico da partícula, da solubilidade do composto nas membranas celulares e do número de oxidação do cromo no composto. A absorção diminui com o aumento do diâmetro da partícula e aumenta com a hidrossolubilidade do composto de cromo. Vapores e névoas de cromo (VI) hidrossolúvel são absorvidos em todo o trato respiratório. As névoas em geral têm diâmetro que variam de 0,01 a 100 $\mu\text{m}$ . Partículas menores que 2,0  $\mu\text{m}$  penetram até os alvéolos pulmonares e as de maior tamanho são depositadas na mucosa nasal, traquéia e brônquios e expectoradas através dos cílios que revestem o trato respiratório.

A absorção por via oral é variável. Os compostos insolúveis de cromo (III), como o óxido de cromo, praticamente não são absorvidos por essa via de introdução; 0,5 a 2% dos compostos (III) presentes na dieta são absorvidos pelo trato gastrointestinal, e aproximadamente, cerca de 2 a 10% de cromo (VI), como os cromatos de potássio e de sódio, são por ali absorvidos. Na ingestão de cromo hexavalente, esse é rapidamente reduzido pelos compostos presentes na saliva e no suco gástrico a cromo (III) menos absorvido.

Tanto o cromo (III), como o cromo (VI) podem penetrar através da pele humana, especialmente se houver qualquer solução de continuidade. Toxicidade sistêmica foi observada após a exposição dérmica a composto de cromo, indicando significativa absorção cutânea.

Os compostos de cromo hexavalente são mais solúveis que os trivalentes e são provavelmente, os mais absorvidos. O cromo trivalente é pouco absorvido pelo organismo, independentemente da via de exposição (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15, *et seq*). Dentro das células o cromo (VI) sofre redução a cromo (III), com o cromo (V) e cromo (IV) como intermediários. Esses radicais livres, cromo (IV) e (V) parecem ser os responsáveis carcinogênicos observados.

O cromo transportado pelo sangue concentra-se, especialmente, no fígado, rim, baço e pulmão. O metal pode ser transferido para o feto através da passagem trans-placentária, e para as crianças por via do leite materno.

A ingestão diária de cromo pode variar amplamente dependendo das proporções dos grupos de alimentos na dieta. A dose diária de ingestão de cromo para adultos é de 5 – 200  $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$  (OMS, *op cit*, p.14 , *et seq*).

O cromo pode estar contido em uma série de grupos alimentícios, como por exemplo: carne (porco e frango), peixes, vegetais, noz, leite queijo, açúcar refinado e na gema do ovo, variando de 5 – 250  $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$  (OMS, *op cit*, p.14, *et seq*).

Em um outro grupo de alimentos, o cromo também pode estar presente: germe de trigo, condimentos, óleo de milho, frutas, cacau, fermento (pão), arroz e mel em quantidades que variam de 2 – 136  $\text{meq}\cdot 100\text{g}^{-1}$  (Blaurock-Busch e Griffin, 1996; in Venezuela , *op cit*, p.15, *et seq*).

A quantidade de cromo observada em alimentos pode variar substancialmente. Esta diferença observada pode ser atribuída à influência do local de plantio onde os alimentos foram plantados.

O cromo é preferencialmente excretado pelos rins. Parte do cromo inalado é excretado por meio da via fecal. O cabelo, as unhas, o leite e o suor são vias de excreção de menor importância (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15, *et seq*).

- **Cobalto (Co)**

O cobalto é considerado um micronutriente essencial e sua função está relacionada à composição da vitamina B-12.

O cobalto encontra-se presente em diversos alimentos. Os legumes, germe de trigo, os vegetais, as frutas, farelo de trigo, cereais, arroz, batata, são alguns exemplos de boas fontes de cobalto, também podemos citar as carnes, peixes e queijo (Blaurock-Busch e Griffin, 1996; Venezuela, *op cit*, p.15, *et seq*).

Não existem dados recomendados referentes à ingestão diária para cobalto, nem dados referentes a efeitos adversos à saúde relacionados a este elemento.

- **Cobre (Cu)**

O cobre é amplamente distribuído nos tecidos biológicos, onde pode ser encontrado sob a forma de complexos orgânicos, como as metaloproteínas que possuem atividade enzimática. A

utilização de oxigênio durante a respiração celular, utilização de energia e síntese de compostos essenciais são exemplos de reações metabólicas intermediadas por enzimas que requerem a presença de cobre para apresentarem atividade catalítica. O cobre é essencial para a utilização de ferro na formação de hemoglobina e na maturação de neutrófilos. Desta forma, mesmo sendo considerado um metal tóxico, em baixas concentrações ( $\approx 2 \text{ mg. dia}^{-1}$ ) é essencial ao metabolismo humano (OMS, *op cit*, p.14, *et seq*).

O envenenamento agudo por cobre, em humanos, é raro. Quando observado, normalmente resulta da ingestão de gêneros alimentícios ou bebidas contaminadas através do contato com cobre presente em recipientes utilizados para armazenamento. A exposição, via oral, também pode ocorrer por ingestão acidental ou deliberada, de quantidades em gramas de sais de cobre.

Os sintomas de envenenamento agudo por cobre incluem salivação, náusea, vômito e diarreia, todos os quais são provavelmente devido ao efeito irritante do cobre na mucosa gastrointestinal. Além disso, o envenenamento pode ser acompanhado por hemólise intravascular severa e icterícia, necrose e insuficiência hepáticas, hemoglobinúria, proteinúria, hipotensão, taquicardia, insuficiência renal aguda, colapso vascular e morte (OMS, *op cit*, p.14, *et seq*).

Os alimentos, muito mais que a água, contribuem virtualmente com a quantidade de cobre consumido para o homem, sendo que os vegetais são a principal fonte de cobre na dieta.

A absorção do cobre ao longo do trato gastrointestinal pode ser modificada pelo pH, pelos macronutrientes presentes na dieta e por fatores patológicos. O pH ácido do estômago facilita a liberação do cobre dos alimentos. Outro fator importante é a presença de ferro, zinco e de outros cátions bivalentes que interagem com o cobre, que fazem que a absorção intestinal do cobre ser parcialmente inibida. O antagonismo entre cobre e zinco é conhecido há décadas: as concentrações séricas e hepáticas de cobre decrescem linearmente conforme o logaritmo da concentração de zinco na dieta aumenta. Se a ingestão de zinco aumenta de 5 para 20 mg/dia, o ingresso de cobre precisa ser 60% maior para a manutenção do equilíbrio. Já o cálcio causa a coprecipitação com o cobre (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15, *et seq*).

O cobre absorvido pela mucosa intestinal é transportado para o fígado. Em condições normais, as concentrações mais elevadas de cobre são encontradas na bile, no fígado, no cérebro, no coração e nos rins. Nos mamíferos, o cobre pode ser absorvido do estômago ao intestino delgado distal. No entanto, somente uma pequena fração do cobre ingerido é solubilizada suficientemente no estômago – o que dificulta a sua absorção nesse local.

As frutas, farelo de trigo, germe de trigo, vegetais, mel e café, são exemplos de alimentos que podem conter cobre. O conteúdo comum em alimentos pode variar de 3 – 80 mg.Kg<sup>-1</sup> (Pais e Benton, 1997; in Venezuela, *op cit*, p.15, *et seq*). Alloway (1993) recomenda como dose diária

para humanos,  $2 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$  Pais e Benton (1997) recomendam de 2 a  $5 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$ , o Conselho de Alimentos e Nutrição dos Estados Unidos sugere a faixa de 1 a  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$  e o Comitê Misto FAO/WHO indica como dose máxima diária aceitável,  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  por peso de corpo, porém o recomendável é estimado em  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de peso.

A bile constitui a principal via de excreção do cobre hepático em mamíferos. A excreção urinária não é relevante, somente 30 a  $60 \mu\text{g}/\text{dia}$  são eliminados por essa via por indivíduos adultos.

## **2.2- Metais Pesados no Ambiente Aquoso e suas Fontes Naturais**

- **Chumbo (Pb)**

O chumbo é amplamente distribuído na crosta e é também encontrado na atmosfera e hidrosfera. Devido ao seu baixo ponto de fusão ( $327^\circ\text{C}$ ), sua maleabilidade, ductibilidade e resistência à corrosão, ele tem sido usado na manufatura de produtos de metal há milhares de anos.

Na natureza, o chumbo existe principalmente como sulfeto (galena-  $\text{PbS}$ ). Outras formas são o carbonato de chumbo (cerussita-  $\text{PbCO}_3$ ), o sulfato de chumbo (anglesita--  $\text{PbSO}_4$ ) e o clorofosfato de chumbo (piromorfita-  $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ).

Ele possui baixa solubilidade em sistema aquoso e forma complexo estável com a matéria orgânica. Ocorre em baixa concentração na água. Sua concentração iônica livre em sistemas aquáticos é um dos fatores mais importantes que influenciam na sua toxicidade e que interfere na disponibilidade para os organismos.

A precipitação da atmosfera e as chuvas com partículas de chumbo são consideradas as mais significantes fontes de chumbo na superfície da água, especialmente em áreas urbanas. Águas de tempestade podem trazer quantidades significantes de chumbo em solução, em adição ao transporte de sedimentos compostos por chumbo dentro da água que recebe o aporte.

A mobilidade do chumbo pode ser influenciada pela complexação com a matéria orgânica e adsorção nos óxidos e minerais de argila, e das condições ambientais como temperatura, salinidade e pH, além do conteúdo de ácidos húmicos.

O chumbo pode ser metilado por microorganismos nos sedimentos e o composto volátil resultante, o tetrametil de chumbo,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , é oxidado na coluna d'água ou vai para a atmosfera.

É pouco provável que o chumbo afete plantas aquáticas nos níveis encontrados no ambiente em geral. Na forma de sais, o chumbo apresenta alta toxicidade aguda para

invertebrados aquáticos, em concentrações acima de 0,1 mg/L, para organismos de água doce. Porém existem poucas evidências de efeitos do chumbo em concentrações abaixo de 1 a 15 mg/L. Alguns estudos demonstram que a adição de sedimentos não-contaminados reduz a toxicidade do chumbo em plantas aquáticas, através de sua disponibilidade. Altos níveis de metais no solo podem levar à captura pelas plantas e escoamento para as águas superficiais e subterrâneas, mas a contaminação também pode ocorrer diretamente da contaminação aquática ou do solo, com subsequente transferência para a planta.

Nos ecossistemas de invertebrados aquáticos, algumas populações são mais sensíveis do que outras, e, a estrutura da comunidade pode ser adversamente afetada pela contaminação por chumbo. Entretanto, populações de áreas poluídas podem mostrar mais tolerância ao chumbo em relação às áreas não poluídas. E em relação aos peixes, após a captação do chumbo, o equilíbrio só é alcançado após algumas semanas de exposição. O chumbo acumula-se, principalmente, nas brânquias, no fígado, nos rins e nos ossos. Os ovos dos peixes mostram um aumento dos níveis de chumbo como o aumento da exposição.

Em crustáceos as concentrações de chumbo são mais altas em conchas ricas em cálcio, quando comparadas com os tecidos moles. Essas concentrações se relacionam com os níveis nos sedimentos.

Na crosta terrestre a concentração média de chumbo é de 17 ppm, em rochas ultrabásicas a média é de 1 ppm, em rochas básicas é de 6 ppm e em rochas ácidas é de 24 ppm. Nas rochas sedimentares o teor varia de 4 a 47 ppm. Nos sedimentos varia de 17 a 27 ppm. Nos solos o teor médio é cerca de 16 ppm. Na água natural a concentração de chumbo é cerca de 3 ppm.

- **Cádmio (Cd)**

Ocorre na natureza normalmente na valência  $2^+$ , como sulfeto, óxido, carbonato e em misturas em minérios de Zn, Cu e Pb. Os sulfetos e carbonatos têm grande estabilidade, sendo os sulfetos formados sob uma condição de pH neutro a básico e sob condições redutoras, mesmo com a presença de baixa concentração de íons sulfetos, já em soluções ácidas o CdS é mais solúvel. A precipitação do sulfeto que tem baixa solubilidade é um importante controlador do Cd no sistema terra/água.

Os ciclos de Cd e Zn são muito semelhantes, ambos possuem similar estrutura atômica e eletronegatividade.



Os compostos de cádmio orgânico são instáveis e sua influência na bioquímica é afetada por diversas propriedades físico-químicas, como o potencial de oxidação-redução, pH, capacidade de troca de cátions, tipo de fração argilosa e natureza da matéria orgânica.

As maneiras como o cádmio ocorre na natureza são semelhantes às formas para o Cu.

A mobilidade do cádmio vai estar relacionada com a matéria em que ele encontra-se adsorvido, por exemplo, quando ele está adsorvido pela matéria orgânica, está relativamente imóvel nos sedimentos. Em águas naturais sua ocorrência e mobilidade podem ser influenciadas também pela adsorção através da biota aquática, como as algas marinhas, que têm grande habilidade em remover, acumular e reter o cádmio. A morte e decomposição destes organismos podem resultar na liberação de Cd para o sistema aquático, ou ele pode ser fixado como sulfeto nos sedimentos profundos sob condições anaeróbicas.

O cádmio é captado e retido por plantas aquáticas e terrestres e se concentram no fígado e nos rins dos animais que se alimentam dessas plantas.

No sistema aquático o cádmio é bioacumulado por fitoplâncton e, conseqüentemente, por organismos marinhos. Concentrações particularmente elevadas de cádmio de 2-30 mg/kg são encontradas em moluscos e crustáceos.

Os peixes também bioconcentram os metais devido a habilidade que apresentam de captar metais pesados e acumulá-los, principalmente nas guelras, no fígado e nos rins. Algumas pesquisas (in: Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15, *et seq*) demonstraram que o acúmulo de metais em vísceras de peixes de água doce é inversamente proporcional ao tamanho do peixe, pois a energia metabólica é o fator determinante do acúmulo de metais em peixes e está relacionada ao comprimento do animal.

A concentração média de cádmio na crosta terrestre é em torno de 1 ppm. Nas rochas ígneas sua concentração é a seguinte: 0,03 a 0,57 ppm nas rochas ultrabásicas, 0,01 a 0,6 ppm nas rochas básicas e 0,01 a 1,6 ppm nas rochas ácidas. Nas rochas sedimentares varia de 0,014 a 11 ppm. Nos sedimentos a média é em torno de 0,17 ppm. Nos solos sua concentração média é em torno de 0,2 ppm. Nas águas a concentração varia muito, podendo ir de 0,024 ppb a 12 ppm, dependendo do local, segundo Alloway (1993).

- **Níquel (Ni)**

Em seus componentes iônicos, o níquel ocorre primariamente como  $Ni^{2+}$ . Os depósitos de níquel são do tipo sulfetado ou laterítico. O último, o mais importante, ocorre a partir do processo de decomposição de rochas ricas em Ni. Com a lixiviação do Ni vai ocorrer sua redeposição em profundidade.

O níquel é facilmente remobilizado durante a alteração e coprecipitado com óxidos de Fe e Mn.

Os sais de cloreto, nitrato e sulfato de níquel são altamente solúveis. Em águas naturais aeradas os ânions que limitam a solubilidade deste metal são os fosfatos, carbonatos e hidróxidos, e nas águas que possuem o pH alcalino, os compostos de Ni com hidróxidos são solúveis e a concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  é mantida.

Os ácidos húmicos alteram a solubilidade e precipitação do níquel e seus compostos são adsorvidos pela matéria orgânica. Este material é bioacumulado por alguns organismos aquáticos, porém os teores não são significativos. Em média, a concentração de níquel em peixes é baixa. A concentração de Ni em mexilhões e ostras tratadas com 5gNi/kg de água do mar, por 12 semanas, foi, em média de 9,62 e 12,96  $\mu\text{gNi/g}$ , respectivamente, em peso seco.

O teor de níquel em rochas ígneas varia: média de 2000 ppm em rochas ultrabásicas, 130 ppm nas rochas básicas e de 2 a 20 ppm nas rochas ácidas. Os valores de níquel mais altos estão relacionados às rochas ricas em minerais ferromagnesianos e sulfetos. Nas rochas sedimentares varia de 2 a 68 ppm, dependendo do tipo de rocha. Nos solos a concentração média é de 40 ppm. Na água, sua concentração média é de 0,0005 ppm (Wedepohl,1978).

- **Zinco (Zn)**

Este metal é geralmente encontrado na natureza como sulfeto, esfarelita ( $\text{ZnFeS}$ ), muitas vezes associado a sulfetos de outros metais como o Pb, Cd, Cu e Fe. Pode também ocorrer como carbonato, Smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) ou o silicato hidróxido, Hemimorfita  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Os compostos de zinco têm a valência  $+2$ . As principais fontes minerais de zinco são piroxênios, anfíbolios, biotitas, olivinas, granadas, estaurolitas, magnetitas e esfarelitas.

A adsorção do zinco pelos sedimentos vai variar também com a granulometria desses. Por exemplo, ao comparar as concentrações de zinco em rios poluídos e não poluídos, verifica-se que nos últimos a concentração de zinco geralmente aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula, já em sedimentos poluídos a concentração de zinco aumenta tanto nas partículas maiores como nas menores.

A adsorção do zinco também depende do pH, ou seja, sua adsorção aumenta com o aumento do pH de 5 para 7.

A bioacumulação deste metal em organismos aquáticos depende dos níveis tróficos. É maior nos organismos bentônicos que em peixes, e nestes é maior em espécies carnívoras. A temperatura influi na adsorção do zinco, sendo maior em climas quentes.

O conteúdo de zinco na litosfera é cerca de 80 ppm. Em rochas ígneas é seguinte: média de 50 ppm nas rochas ultrabásicas, 100 ppm nas rochas básicas e de 39 a 60 ppm nas rochas ácidas. Nas rochas sedimentares os teores variam entre 80 e 120 ppm em rochas pelíticas, enquanto outros tipos de rochas têm conteúdos baixos, em torno de 10 a 30 ppm, segundo Turekian (1961). Nos sedimentos a concentração média é de 95 ppm. Em geral, os solos contêm zinco residual oriundo de rochas alteradas, e, devido à baixa solubilidade deste metal suas concentrações nos solos são baixas. Nas águas a concentração varia de 2 a 39 ppb, segundo Wedepohl (*op cit*, p.29, *et seq*).

- **Cromo (Cr)**

O elemento cromo é amplamente distribuído na superfície terrestre. Ele é mais abundante que Co, Cu, Zn, Pb, Ni e Cd. Ocorre na natureza nos três estados de oxidação 0, +3, +6, sendo o +3 o mais estável.

O principal mineral é a cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). A crocoita ( $\text{PbCrO}_4$ ) é outra fonte de Cr que é encontrada em pequenas quantidades em áreas limitadas. Também ocorre em muitos minerais substituindo o  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  com o  $\text{Cr}^{3+}$ . A cor verde da esmeralda é devido a incorporação de pequenas quantidades de cromo no lugar do alumínio. Quantidades traço de óxido de cromo na estrutura cristalina do córidon, dão a ele sua cor vermelha, sendo mais conhecido como rubi.

O  $\text{Cr}^{3+}$  tem forte tendência para formar complexos estáveis.

O  $\text{Cr}^{6+}$  existe em solução aquosa quase que exclusivamente como cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) que são agentes oxidantes, especialmente em soluções ácidas. Em solução com baixo valor de Eh, o  $\text{Cr}^{6+}$  é reduzido para  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  em soluções alcalinas ou neutras e para  $\text{Cr}^{3+}$  em soluções ácidas.

Ambos,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  e seus complexos orgânicos, podem ser adsorvidos nos materiais em suspensão nas águas naturais e podem ser precipitados no fundo de lagos e oceanos.

A maioria dos microorganismos (protozoários, fungos, algas e bactérias) é capaz de absorver o cromo. Encontram-se níveis de 0,6 mg/l de amostras de microplâncton coletadas na Califórnia.

O Cr (VI) é acumulado pelas espécies aquáticas por difusão passiva e fatores ecológicos no ambiente, estão envolvidos nesse processo. O estado fisiológico e a atividade de peixes também podem afetar essa acumulação. Os camarões e ostras são utilizados para monitorar ambientes marinhos e estuários devido à sua capacidade de concentrar poluentes em várias ordens de magnitude acima dos níveis ambientais do entorno.

O cromo é resistente ao intemperismo e devido à sua alta densidade ( $7,2 \text{ g/cm}^3$ ) pode ser mecanicamente concentrado em depósitos de minerais pesados.

Nas rochas ígneas a concentração do cromo varia, sendo em média cerca de 1600 ppm nas rochas ultrabásicas, 170 ppm nas rochas básicas e de 4,1 a 22 ppm nas rochas ácidas. Nas rochas sedimentares, tem de 11 a 90 ppm dependendo do tipo de rocha. Nos sedimentos tem em média 7,64 ppm, nos solos 53 ppm e nas águas superficiais varia de 0,001 a 0,8 ppm, segundo Turekian (*op cit*, p.30, *et seq*).

- **Cobalto (Co)**

O cobalto se assemelha ao níquel em muitas de suas propriedades físicas e químicas, embora seja o menos abundante dos dois. Ele freqüentemente ocorre associado com o Ni em uma variedade de minerais. O principal mineral é a cobalita ( $\text{CoAsS}$ ). Outros são minerais com estruturas semelhantes a da pirita, como a catierita ( $\text{CoS}_2$ ) e a pirita de níquel ( $\text{Fe,Ni,CoS}_2$ ).

O cobalto é facilmente solubilizado durante a alteração e, diferentemente do Ni, não forma minerais residuais da família dos silicatos. A sua distribuição no solo é determinada pela fase dos óxidos de Fe e Mn.

Os sais de cloreto, nitrato e sulfato são extremamente solúveis. Na água natural os ânions que limitam a solubilidade do cobalto são os fosfatos, carbonatos e hidróxidos em ambientes aeróbicos e o íon sulfeto nos ambientes anaeróbicos, normalmente ricos em sulfato. O cobalto é adsorvido fortemente pelos sedimentos dos rios, geralmente pelas frações orgânicas.

A concentração média do cobalto em rochas ígneas é a seguinte: nas rochas básicas é de 48 ppm, nas rochas ácidas é de 5 ppm. Nas rochas sedimentares, o teor varia de 0,3 a 22ppm segundo Turekian (1961). Nos sedimentos a concentração média é de 12ppm. Nos solos o teor varia de 10 a 15 ppm. Na água, a concentração média é de 0,19 ppm ( Wedepohl , *op cit*, p.29, *et seq*).

- **Cobre (Cu)**

O cobre ocorre geralmente na forma de  $\text{Cu}^{2+}$ , no qual ele comporta-se como metal de transição. Somente poucos minerais contêm  $\text{Cu}^{1+}$  ou  $\text{Cu}^0$ . Ele ocorre principalmente como calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) e covelita ( $\text{CuS}$ ). A calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) é o mais abundante mineral de Cu, sendo amplamente encontrado disperso nas rochas e concentrado nos depósitos minerais de Cu. Este metal também ocorre como corpo de minério segregado associado com outro sulfeto, como a pirita ou galena. Ocorre também como cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) e estes são

mais solúveis que os sulfetos. Porém, a solubilidade dos sulfetos de cobre aumenta em meios ácidos e em soluções oxidantes.

O cobre é o menos móvel entre os metais de transição e a sua afinidade de adsorção decresce na ordem óxido de Mn > matéria orgânica > óxido de Fe > argilo-minerais.

Nas águas a concentração do cobre é baixa devido à adsorção de minerais de argila, óxidos de Fe e resíduos orgânicos.

Os metais são absorvidos e acumulam-se nos invertebrados aquáticos atingindo concentrações mais elevadas em unidade de peso do que a concentração do metal em águas do entorno. A maioria dos crustáceos e moluscos possui hemocianina, pigmento que contém cobre, como seu principal carreador de oxigênio. A hemocianina duplica as necessidades de Cu nesses invertebrados. Os camarões e os mexilhões são bioconcentradores de cobre.

Vários invertebrados aquáticos foram utilizados para avaliar a biocumulação dos metais, e os estudos realizados mostraram que a concentração do cobre nesses sedimentos está correlacionada à sua concentração nos sedimentos e na água. Em geral, a concentração do metal no animal é sempre maior do que na água, mas inferior à sua concentração no sedimento. As concentrações de Cu no ambiente afetam grandemente a concentração no organismo. A biomagnificação do cobre parece não ocorrer na cadeia alimentar, não aumentando nos níveis tróficos mais elevados.

O cobre é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, a sua concentração varia de 24 a 55 ppm. Nas rochas ultrabásicas sua concentração média é cerca de 100ppm, nas rochas básicas varia de 30 a 45 ppm e nas rochas ácidas de 10 a 30 ppm. Nas rochas sedimentares varia de 4 a 45 ppm, segundo Turekian (*op cit*, p.30 , *et seq*). Nos sedimentos 35 ppm. Os solos possuem uma concentração média de 30 ppm segundo Alloway (*op cit*, p.28, *et seq*). Nas águas a concentração é da ordem de 5 ppm, quando sob influência de cargas poluidoras.

### **2.3- Fontes Antrópicas dos Metais Pesados Selecionados**

A seguir serão enumeradas as principais fontes antrópicas específicas para cada metal analisado neste trabalho, e suas taxas de emissões para o ambiente.

O chumbo tem como principal fonte as operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes significativas indiretas de chumbo encontrado em ambiente aquático. A tabela 2.1, mostra dados da emissão mundial de chumbo para o ambiente aquático, proveniente de várias fontes.

Tabela 2.1- Estimativa da emissão mundial de chumbo para o ambiente aquático, proveniente de diversas fontes (Azevedo & Chasin, 2003).

<b>Categoria da Fonte</b>	<i>Taxa de Emissão (T/ano)</i>
Resíduo doméstico <ul style="list-style-type: none"> <li>• Central</li> <li>• Não central</li> </ul>	0,9-7,2 0,6-4,8
Energia Elétrica	0,24-4,2
Mineração	0,25-2,5
Refinamento <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ferro e aço</li> <li>• Metais não-ferrosos</li> </ul>	1,4-2,8 1,0-6,0
Processos de manufatura <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metais</li> <li>• Agentes químicos</li> <li>• Papel</li> </ul>	2,5-22 0,4-3,0 0,01-0,9
Sedimentação da atmosfera	87-115
Depósito de resíduo de esgoto	2,9-16
Contribuição total para a água	97-180
Valor médio	41

Até aproximadamente 1970, quase toda a gasolina utilizada no mundo continha chumbo e, em muitos casos, em concentrações acima de 0,4 g/L. Desde o início dos anos 70, tem havido um contínuo movimento para a diminuição do chumbo na gasolina, gerado pelas preocupações relacionadas aos efeitos sobre a saúde humana, e também pela necessidade da gasolina estar livre de chumbo e permitir o uso de conversores catalíticos, reduzindo assim a emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxido de nitrogênio. Alguns países que eliminaram o chumbo na gasolina completamente são, a Áustria, Alemanha, Japão, Canadá e EUA. Em outros países, a gasolina com o metal, continua a ser vendida, embora, em vários deles a concentração do antidetonante tenha diminuído de forma significativa.

No Brasil, ainda que não haja legislação específica que proíba o chumbo tetraetila como aditivo na gasolina, a partir de 1993 seu emprego tornou-se totalmente dispensável, quando através da Lei nº 7.823/93, ficou estabelecida a obrigatoriedade de se utilizar 22% de etanol como aditivo na gasolina. Com essa porcentagem de etanol, o chumbo tetraetila compromete o funcionamento dos motores dos veículos.

As maiores fontes antrópicas de cádmio podem ser divididas em duas categorias: a primeira é relativa às atividades envolvendo mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de Ni-Cd, pigmentos, estabilizadores de produtos de policloreto de vinila - PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos); a segunda categoria consiste de fontes inadvertidas, onde o cádmio é o constituinte natural do material que está sendo processado ou consumindo: metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, turfa e madeira) cimento e fertilizantes fosfatados.

O lixo urbano contém Cd proveniente de várias fontes que contaminam o composto orgânico, que é o produto da reciclagem da parte orgânica do lixo e do chorume, que é lançado em corpos receptores ou penetra no solo alcançando a água subterrânea.

Hoje, o consumo do cádmio e o seu uso têm variado muito. Além disso, a utilização em baterias tem superado os usos mais tradicionais como pigmentos, estabilizadores e recobrimentos. O consumo de cádmio no Ocidente tem o seguinte perfil: 70% em baterias, 13% em pigmentos, 8% em recobrimento, 7% em estabilizantes e 2% em ligas. Componentes eletrônicos configuram também outra forma de utilização (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15 , *et seq* ).

Para o níquel as principais fontes antrópicas estão indicadas na tabela 2.2 (Azevedo & Chasin, *op cit*, p.15 , *et seq*).

Tabela 2.2- Emissão global de níquel a partir de atividades entrópicas (WHO, 1993; in : Azevedo & Chasin, 2003)

<i>Fonte</i>	<i>Taxa de Emissão (T/ano)</i>
Resíduo da combustão de óleo	17
Combustão de óleo combustível	9,7
Mineração e refino do níquel	7,2
Incineradores municipais	5,1
Produção de aço	1,2
Gasolina e combustão de óleo diesel	0,9
Produção de liga de níquel	0,7
Queima de carvão vegetal	0,66
Produção de moldes de ferro	0,3
Incineração de lodo	0,048
Produção de liga de cobre-níquel	0,04

Como indicado na tabela 2.2, os óleos combustíveis e o resíduo de incineradores contribuem com mais de 70% do níquel de fontes antrópicas, o que é seguido pela mineração e pelo refino do metal.

Milhares de trabalhadores estão expostos a zinco no seu trabalho, através da mineração de zinco, fundição e processos de soldagem. E mais: produção de latão, bronze e outras ligas contendo zinco, manufatura de metais galvanizados, de peças de máquinas, borracha, tinta, baterias, alguns tipos de vidro e cerâmicas e corantes. Trabalhadores de construção, indústria mecânico-automobilística e pintores podem estar expostos a zinco. Uma das principais fontes de contaminação de zinco na agricultura é a utilização agrícola do lodo de esgoto. Neste tipo de matriz, o zinco encontra-se em concentrações 100 a 200 vezes superiores à de cádmio.

A concentração de cromo no ar pode ser maior em áreas vizinhas a indústrias. Em 1973, as concentrações variavam de 1 a 100 mg/m<sup>3</sup> para usina de carvão mineral, de 100 a 1.000 mg/m<sup>3</sup> para fábrica de cimento, de 10 a 100 mg/m<sup>3</sup> para indústria de aço e ferro e de 100 a 1.000 mg/m<sup>3</sup> para incineradores de lixo municipal. Atualmente, com novas tecnologias e sistemas antipoluição, essas concentrações caíram drasticamente, como, por exemplo, em usinas de queima de carvão, a concentração de cromo no gás emitido, caiu para 0,018-0,5 mg/m<sup>3</sup>, graças ao sistema de tratamento dos materiais particulados e gases. Em relação às águas superficiais e profundas, as principais fontes antropogênicas que as contaminam são as operações de galvanoplastia, indústria de tingimento de couro e manufatura de tecidos. A deposição de partículas de cromo presente no ar atmosférico é também uma fonte de exposição significativa. A tabela 2.3 mostra as emissões estimadas de cromo no ar, nos ecossistemas aquáticos e solo.



Tabela 2.3- Emissões Mundiais Estimadas de cromo na atmosfera, ecossistemas aquáticos e solo, no ano de 1983, provenientes de diversas fontes (Azevedo & Chasin, 2003).

<i>Categoria da Fonte</i>	<i>Faixa de Quantidade (T/ano)</i>
<b><i>Emissão de cromo para a atmosfera</i></b>	
Combustão de óleo (petróleo)	
• utilidades elétricas	18-72
• doméstica ou industrial	87-580
Manufatura de aço e ferro ligas	2.800-28.400
Incineração de resíduos	
• municipal	98-980
• borra de água de esgoto	150-450
Produção de cimento	890-1.780
<b>Emissão de cromo lançado no ecossistema aquático</b>	
Resíduos de água residencial	14,1-78
Produção de manufaturados	
• metais	15-58
• produtos químicos	2,5-24
• polpa e papel	0,36-42
• produtos de petróleo	0-0,21
Partículas radioativas da atmosfera	2,2-16
Depósito de borra da águas residuais	5,8-32
<b>Emissão de cromo lançado em solos</b>	
Agricultura e lixo de alimentos	4,5-90
Esterco e lixo de animais	10-60
Corte de árvores e outros lixos de madeiras	2,2-18
Resíduo Urbano	6,6-33
Borra de água usada municipal	1,4-11
Lixo de metais manufaturados	0,65-2,4
Cinzas de carvão e de sedimento levados pelo ar	149-446
Fertilizantes	0,03-0,38
Turfa de agricultura e uso de combustíveis	0,04-0,19
Quebra de produtos comerciais	305-610
Partículas radioativas da atmosfera	5,1-38

As fontes antrópicas de cobre incluem a emissão pelas atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos municipais. Outras fontes de menor importância incluem seu uso como agente antiaderente em pinturas, na agricultura (fertilizantes, algicida, suplemento alimentar) e excretas de animais e humanos (esgotos). As atividades de mineração e refino de cobre são as fontes mais importantes. Várias ligas metálicas contêm cobre, como o latão e o bronze. A utilização de resíduos sólidos, como o lixo doméstico e aqueles procedentes da agricultura em processos de compostagem, também são fontes riquíssimas de elementos metálicos, sendo o lixiviado oriundo desses processos rico em metais como o cobre.

### **3- Área de Estudo**

---

#### **3.1- Localização e Acesso**

A área de estudo está localizada na região conhecida como Alto São Francisco, a 276 Km de Belo Horizonte, capital de Minas Gerais. A localização geográfica do município de Três Marias é 45°15'50" Latitude Sul e 18°15'12" Longitude ( figura 3.1).

A cidade de Três Marias está localizada às margens do rio São Francisco, que percorre 570 Km a partir de sua nascente, até chegar a represa da Cemig, em Três Marias.

Essa região foi alvo de estudo, entre os períodos de 1990 a 1992, de alunos de mestrado da Fachhochschule Munchen, sob orientação dos Profs. Dr. Horn e Dr. Jantsch. Esses estudos se concentraram principalmente na região da antiga represa da CMM e a zona de influência direta da cidade de Três Marias e da indústria. Também na última década, a CMM vem monitorando seus efluentes devido à atividade do processo de refino do zinco.

De Belo Horizonte, o acesso rodoviário é realizado pela BR-040, até o quilômetro 284 em Três Marias (trecho Belo Horizonte- Brasília), e percorre mais 2 Km a partir da sede do município. A área de estudo localiza-se num trecho do rio São Francisco, de cerca, 5.000 metros, que vai desde o vertedouro da barragem até a ilha Barra do Retiro (figura 3.2) e que é feito de barco.

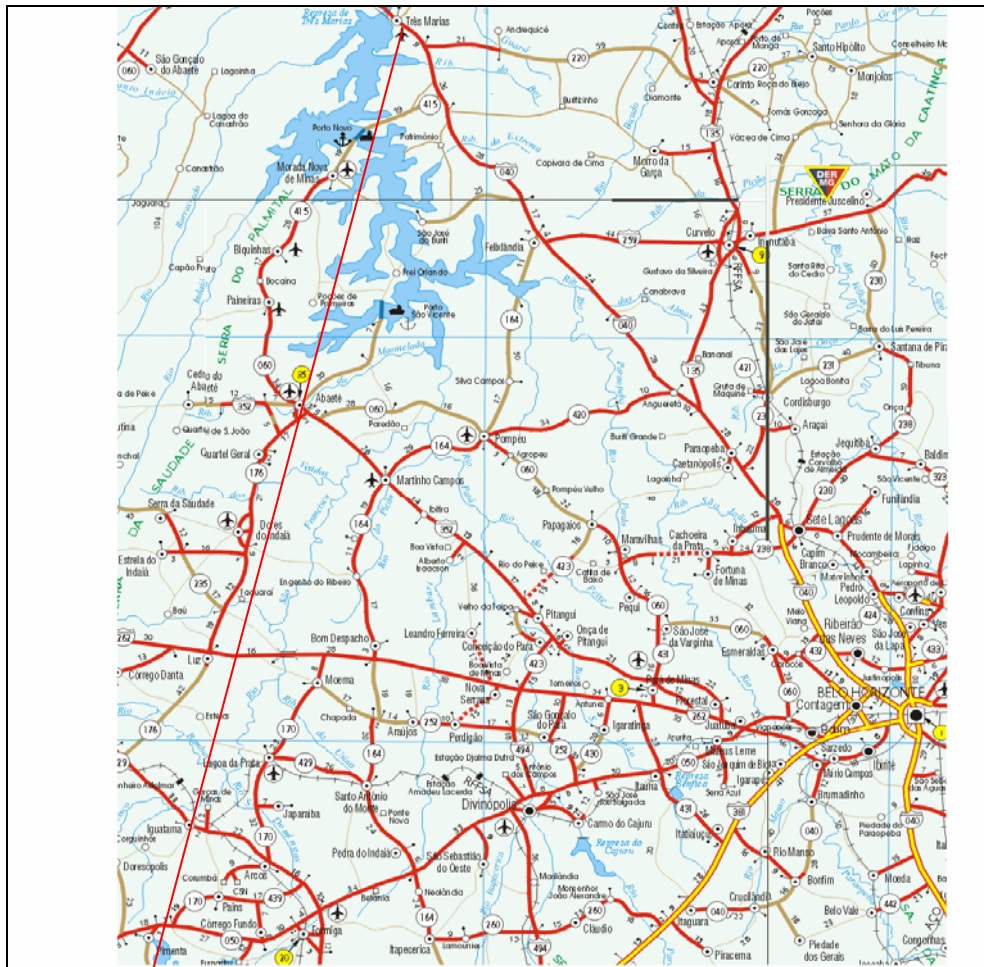


Figura 3.1- Localização da Área de Estudo (Mapa Rodoviário do DER, 2005).

Escala 30.000.000

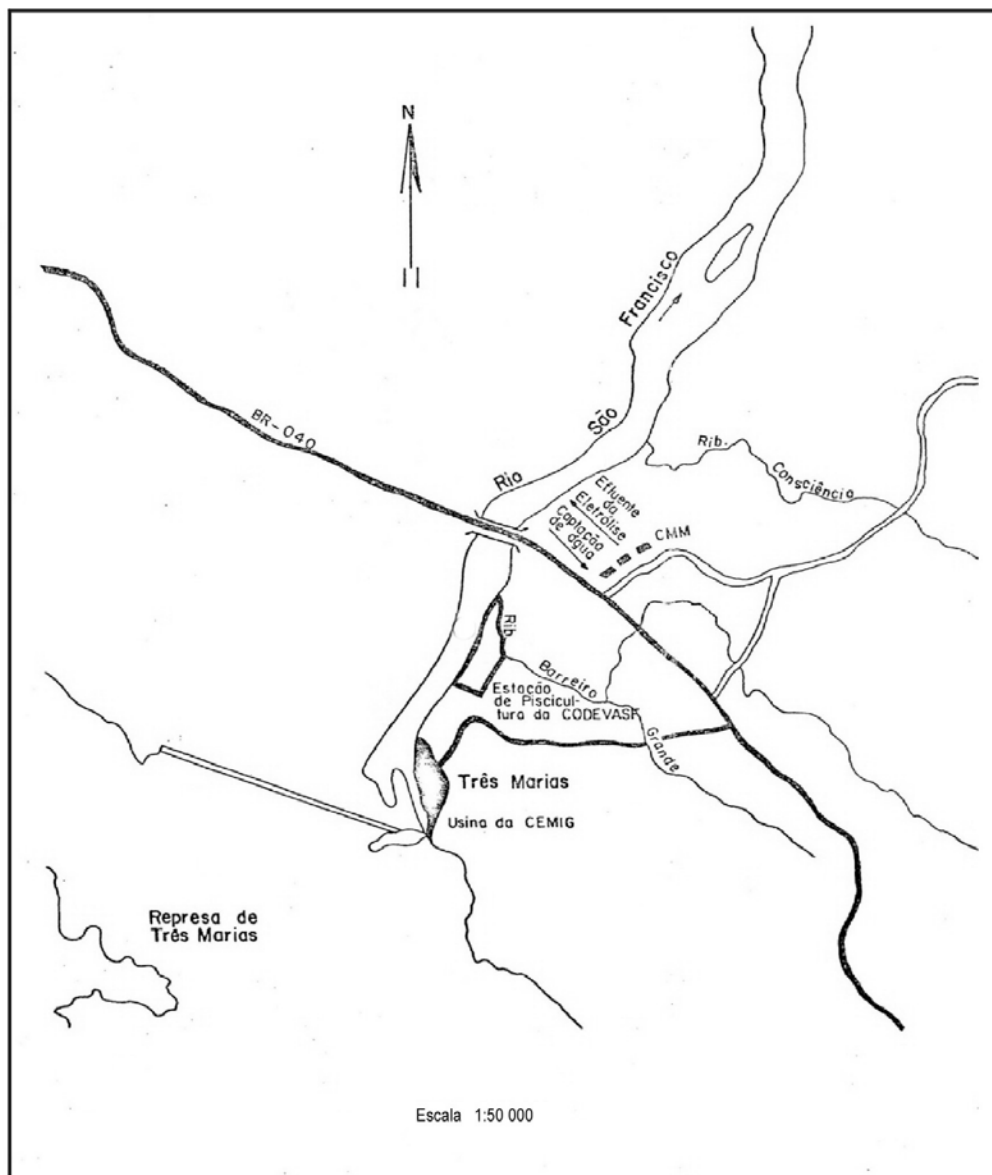


Figura 3.2- Vista ampliada do local onde está sendo investigada a concentração dos metais pesados na água e sedimento de corrente. Os pontos são distribuídos entre o vertedouro da barragem e a Barra do Retiro Velho, no rio São Francisco, perfazendo uma extensão de cerca 5.000 metros. Também alguns pontos são distribuídos nos córregos Barreiro Grande e Consciência .

### 3.2- Clima

O clima da região em estudo apresenta temperatura média anual de cerca 24,0°C. Existe a predominância de temperaturas elevadas na região durante quase todo o ano, principalmente na primavera e verão. O mês mais quente, janeiro, apresenta média das máximas variando entre 28°C e 30°C. Já no período outono-inverno ocorre significativo decréscimo de temperatura,

sendo que a média das mínimas do mês mais frio, julho, varia entre 8°C e 10°C. A amplitude térmica anual é da ordem de 12°C a 14°C.

Com relação às precipitações, os totais pluviométricos monitorados pela CMM nos anos de 2004 a 2005 são de em média, 1324,7 mm, o que é compatível com o estudo “Deflúvios Superficiais no Estado de Minas Gerais” (1993). O regime pluviométrico é típico das regiões de clima tropical, com a ocorrência dos valores mensais máximos no período de verão e mínimos no inverno.

O trimestre mais chuvoso contribui com cerca de 50% a 60% do total anual precipitado, correspondendo, para a quase totalidade da bacia, aos meses de novembro-dezembro-janeiro. Já o trimestre mais seco, que corresponde aos meses de junho, julho e agosto, contribui com menos de 5% da precipitação anual.

A região se enquadra na tipologia climática de Köppen, como Aw, ou seja, clima tropical chuvoso, quente e úmido, com inverno seco e verão chuvoso (Menezes et al.; 1978).

A figura 3.3 mostra a quantidade de precipitação durante os últimos três anos na região de Três Marias.

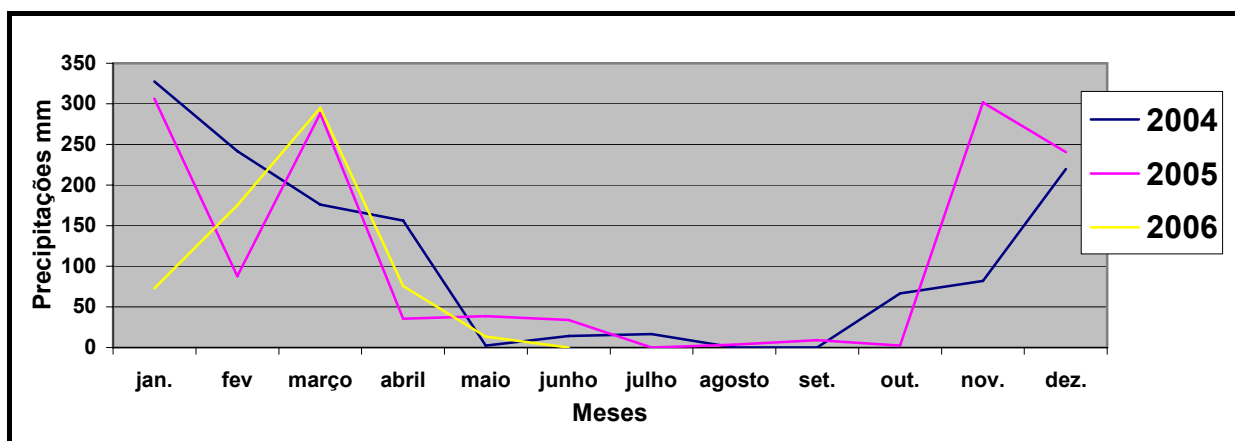


Figura 3.3- Dados pluviométricos dos anos de 2004 a 2006 (CMM, 2006).

A figura 3.4 indica a relação de chuva durante os anos de 2004 a meados de 2006 e a evaporação correspondente de cada mês. Os anos de 2004 e 2005, possuem dados integrais de monitoramento pela CMM e apresentaram total de precipitação de 1.302,7 e 1.346,7 mm respectivamente e evaporação de 2.054,0 e 2.102,5 mm respectivamente. Por esses dados pode-se dizer que há uma tendência deficitária para o balanço hídrico da região, ou seja o valor de evaporação é maior que o de precipitação, principalmente no período de inverno.

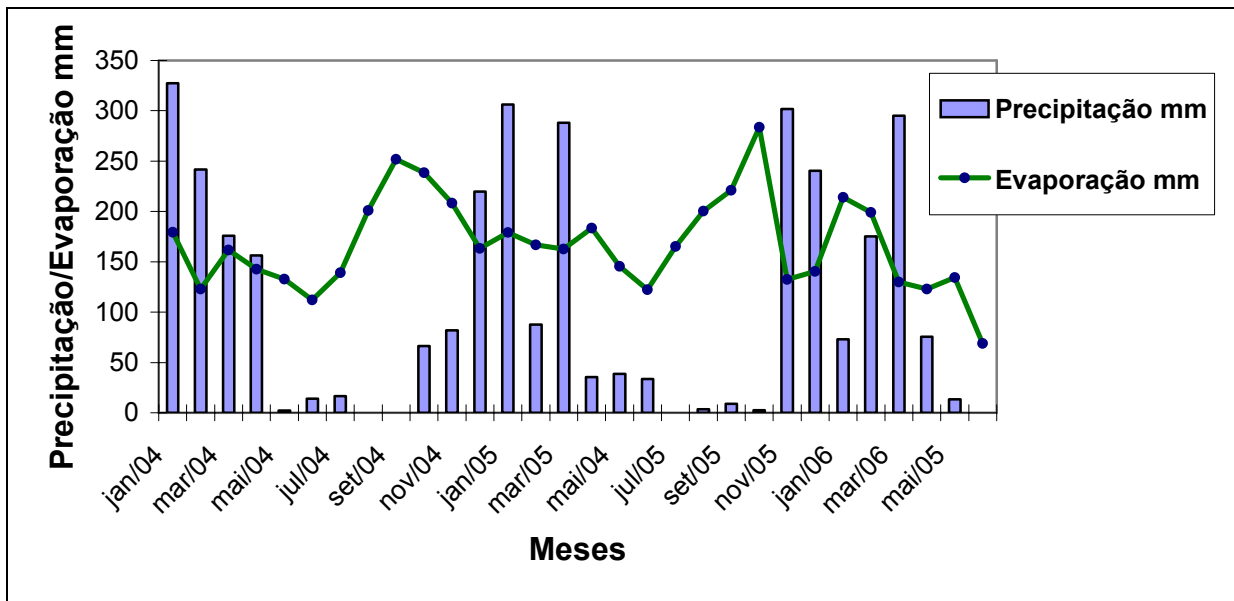


Figura 3.4- Precipitação e evaporação mensal do monitoramento da CMM em Três Marias-MG, 2004 a 2006 (CMM, 2007).

### 3.3- Relevo e Vegetação

O relevo da região em estudo é caracterizado por superfícies planas e áreas dissecadas, resultantes predominantemente da alternância de atuação de processos morfoclimáticos associados ao condicionamento geológico. Assim, a área de estudo está inserida na Depressão São Franciscana, que, segundo Euclides & Ferreira (2001), engloba toda área do rio São Francisco e o médio curso dos rios Pará e Paraopeba. As formas aplainadas e superfícies onduladas, decorrentes do processo de erosão areolar, intercalam-se às formas fluviais de dissecação, ou seja, às cristas e colinas com vales encaixados, e, ou de fundo chato e vertentes ravinadas. As altitudes variam entre 600 e 800 metros. A leste de Três Marias o relevo já é classificado como Planalto do São Francisco, formado por superfícies tabulares, com coberturas sedimentares predominantemente arenosas, recobertas por vegetação do tipo cerrado e entrecortadas por cabeceiras de drenagem pouco aprofundadas, que são as veredas. Nessas áreas, as altitudes variam de 600m e 1.000m.

A vegetação nativa da região do Alto São Francisco é constituída predominantemente pelo cerrado, que antes se estendia por quase toda a sub-bacia. Esse tipo de vegetação é característica de regiões de clima semi-úmido, constituindo-se principalmente de gramíneas, arbustos e árvores de médio porte, tendo como principal característica os troncos e galhos retorcidos e folhas espessas e coriáceas.

Nas áreas de solos mais ricos em sais minerais e água, o cerrado apresenta uma gradação denominada cerradão, que possui uma composição florística similar à do cerrado,

apresentando, entretanto, uma vegetação mais densa e de maior porte. Nessa variação, o cerrado é composto por três estratos: o superior, arbóreo, constituído de indivíduos com altura média entre 8 e 12 metros, podendo alcançar até 20 metros; o intermediário, arbóreo-arbustivo, constituído de indivíduos similares ao do cerrado, com altura entre 1 e 8 metros; e o inferior, herbáceo, constituído de gramíneas, ciperáceas e bromeliáceas (Foto 3.1).

Atualmente, nas regiões mais planas principalmente, grandes áreas de cerrado vêm sendo substituídas por pastagens e áreas de cultivo mecanizado, ou mesmo devastadas para a exploração de lenha e carvão. Nas áreas de relevo mais acidentado, entretanto, o cerrado está mais preservado.



Foto 3.1- Vegetação típica do cerrado, com seus estratos arbóreos e arbustivos dentro da área da CMM, nas margens do Córrego Consciência.

### **3.4- Solos**

Na região de Três Marias, o tipo de solo é o cambissolo, segundo CETEC (1983), A moderado, com textura média a argilosa e Neossolos Litólicos A fraco e moderado, e textura indiscriminada, ambos distróficos. O cambissolo em geral apresenta seqüência de horizontes pouco diferenciada, com baixo gradiente textural entre os horizontes A e B, e normalmente baixa capacidade de troca de cátions (CTC), além da ausência de estrutura da rocha em mais da metade do volume do horizonte B.

Esses solos apresentam baixa fertilidade natural, que, aliada a falta d'água e a susceptibilidade a erosão, limitam sua utilização. Grande parte das áreas desses solos, onde o



relevo é ondulado a montanhoso, podem ser utilizadas por pastagens, quando adequadamente manejadas e após correção e adubo do solo.

Associados ao cambissolo estão os solos pouco desenvolvidos e rasos do tipo Neossolos Litólicos\*<sup>1</sup>, que se caracterizam por não apresentarem outros horizontes além do A. Esses solos são comuns onde a erosão é muito ativa. Neste tipo de solo, o horizonte A assenta-se diretamente sobre a rocha ou em materiais de baixo grau de intemperismo. O horizonte B, se ocorrer, não possui espessura superior a 10 cm.

Os Neossolos Flúvicos\*<sup>2</sup> ocorrem em planícies aluviais, onde os materiais são depositados. Apresentam fortes limitações ao uso agrícola, no que concerne à fertilidade natural, susceptibilidade a erosão, falta d'água e mecanização. São rasos e ocupam relevo acidentado, com presença comum de pedregosidade e rochosidade.

### **3.5- Geologia**

#### **3.5.1- Contexto Geotectônico**

Antes de descrever a situação geológica da área é necessário localizá-la de acordo com sua evolução geotectônica.

A área de estudo está inserida no Cráton São Francisco (CSF), que corresponde à estrutura geotectônica que se estabilizou no final do ciclo Transamazônico (2,1 a 1,8 b.a) e atuou como antepais para as faixas orogênicas Brasileiras que o delimitam (Almeida et al. , 1977). Pela divisão de Almeida et al. (*op cit.*, p.46), a província homônima é circundada por cinturões orogênicos neoproterozóicos: a leste, descrevendo um grande arco, o cinturão Araçuaí, a oeste e sul, a Faixa Brasília; a noroeste, a Faixa Rio Preto, e a norte, as faixas Riacho do Pontal em Sergipe.

O Supergrupo São Francisco compreende as unidades plataformais que se desenvolveram sobre o cráton homônimo e sofreram regeneração durante o ciclo Brasileiro (Proterozóico Superior), segundo Almeida et al. (*op cit.*, p.46, *et seq*). Encerra, entre outros, os grupos Macaúbas e Bambuí, constituindo a Bacia do São Francisco (BSF).

Para a Bacia do São Francisco, duas definições são apresentadas: Chang et al. (1988; in Pinto & Martins-Neto, 2001) defende que a BSF é a porção sul do CSF, coberta por sedimentos de idades proterozóicas a fanerozóicas. Para outros, como Dominguez (1993; in Pinto & Martins-Neto, *op cit.*, p.46), a BSF é o local da deposição dos sedimentos neo-proterozóicos do

---

<sup>1</sup> Adaptado segundo SBCS (EMBRAPA, 1999)

<sup>2</sup> Adaptado segundo SBCS (EMBRAPA 1999)

Supergrupo Espinhaço (ou às vezes, somente o Grupo Bambuí) estendendo para além dos limites do CSF.

A área de estudo localiza-se na porção meridional da BSF, envolvendo principalmente a Formação Três Marias, recoberta discordantemente por unidades cretácicas, representadas pela Formação Areado e por coberturas mais jovens, cenozóicas.

### ***3.5.2- Estratigrafia do Grupo Bambuí***

Uma das primeiras tentativas de divisão geológica das principais unidades que caracterizam o Supergrupo São Francisco, remonta a 1980, quando Derby aplicou o termo “Série” São Francisco para as unidades carbonáticas e pelíticas que ocorrem na bacia do rio homônimo. Rimann (1917; in Chiavegatto, 1992) propôs a designação de “Série Bambuí” para as mesmas seqüências do Alto São Francisco.

Freyberg (1932; in Chiavegatto, *op cit.*, p.47) observando a diferenciação tectônica nas associações pelito-carbonáticas, desde o vale do Rio das Velhas até a Serra do Espinhaço, subdividiu a “Série” Bambuí em duas fácies, denominando-as de Camadas Gerais e Camadas Indaiá. Barbosa e Oppenheim (1937; in Chiavegatto, *op cit.*, p.47, *et seq*) descreveram os calcários oolíticos de Montes Claros e os arcózios da região de Pirapora.

Em 1962, Costa e Branco apresentaram a primeira coluna litoestratigráfica regional do Grupo Bambuí e sua seção tipo foi definida na BR-040, por meio de um perfil geológico de Belo Horizonte até as proximidades de Brasília-DF. A “Série” Bambuí apresentou as seguintes subdivisões: Formação Carrancas (basal), Formação Sete Lagoas (intermediária) e Formação Rio Piracicaba (superior). A Formação Paraopeba era constituída por quatro membros: Serra de Santa Helena, Lagoa do Jacaré, Três Marias e Serra da Saudade.

Devido a diferenças com a área da seção-tipo, multiplicaram-se as subdivisões estratigráficas, mantendo os mesmos nomes da coluna clássica, mudando, porém, a hierarquia com base na maior ou menor continuidade lateral de suas litologias.

Braun (1968; in Chiavegatto, *op cit.*, p.47, *et seq*) adotou a expressão Grupo Bambuí pela primeira vez e adotou fácies para as unidades descontínuas.

A coluna apresentada compunha-se de três unidades: Formação Paranoá (inferior), Formação Paraopeba (média) e Formação Três Marias (superior).

Dardenne (1978) apresentou correlações litoestratigráficas, caracterizando seis formações, a Formação Jequitaiá era a basal e a Formação Três Marias de topo. A Formação Paranoá foi excluída do Grupo Bambuí.

Karfunkel & Hope (1988) incluem a Formação Jequitai no Grupo Macaúbas, que está associada a um evento de glaciação neo-proterozóico.

Ao longo das décadas de 1970 e 1980, até o início de 2000 vários projetos de mapeamento e pesquisa geológica foram efetuados por instituições governamentais (METAMIG, CODEMIG, CPRM-DNPM). Neste contexto destacam-se os projetos Três Marias (Menezes Filho et al., 1978), Furnas (Silva et al., 1978), Cedro do Abaeté (Chaves et al., 1971; in Uhlein et al., 2004) e os projetos Vida (Tuller et al., 1991) e Bacia do São Francisco (CODEMIG/CPRM, 2002).

Na região de Três Marias e João Pinheiro, Chiavegatto *op cit.*, p.47, *et seq* com respeito à Formação Três Marias, individualizou as fácies de um sistema de plataforma sob ação de ondas de tempestades e um sistema de alto mar.

Diversos trabalhos realizados na Bacia do Bambuí mostraram uma história evolutiva diferenciada conforme a porção geográfica investigada.

A coluna estratigráfica da figura 3.6, encerra todas as discussões sobre a estratigrafia do Supergrupo São Francisco, desde 1961 até 1978 e que prevalece até hoje.

### ***3.5.3- Litologia do município de Três Marias***

A região estudada possui litologias da Formação Três Marias com metamorfismo incipiente. Pela descrição de Chiavegatto *op cit.*, p.47, *et seq*, esse grupo é representado por uma seqüência de camadas arcozianas cinzas, de granulometria predominantemente muito fina a fina, intercalados por siltitos cinza-esverdeados e/ou violáceos. Uma feição característica dos arenitos (arcózios) dessa unidade estratigráfica, quando alterados, é a esfoliação esferoidal. A espessura deste pacote na área varia entre 150 e 200 metros (Foto 3.2).



Foto 3.2- Feição característica dos arenitos (arcózios) típicos da Formação Três Marias, aflorando nas margens da BR040.

A Formação Três Marias é recoberta discordantemente, de forma erosiva, pela Formação Areado (Cretáceo Inferior) e por depósitos sedimentares cenozóicos indiferenciados. O seu contato inferior com a Formação Serra da Saudade é concordante e tipicamente transicional.

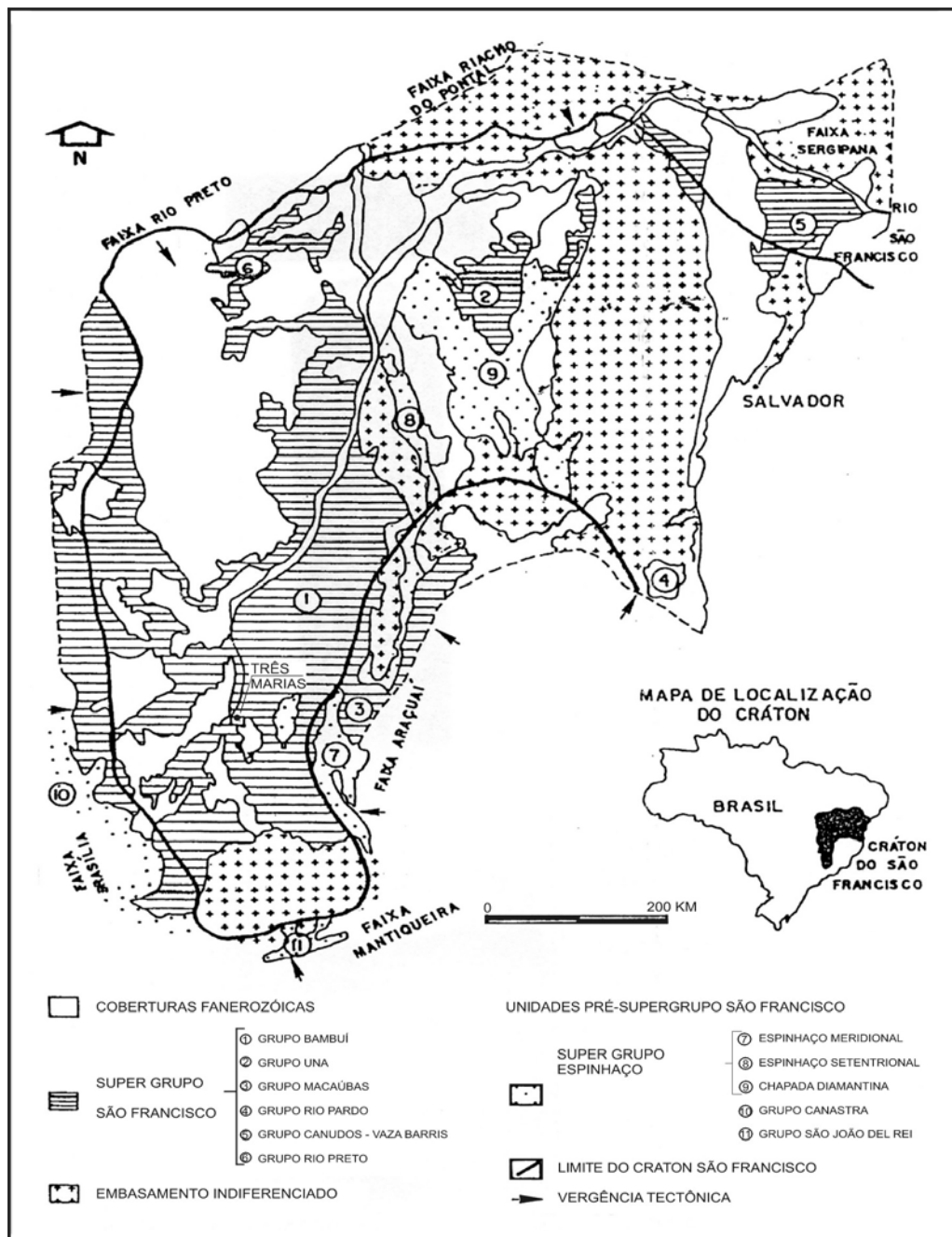


Figura 3.5- Mapa do Craton São Francisco e seus limites, onde está inserida a área de estudo (Chiavegatto, 1992).

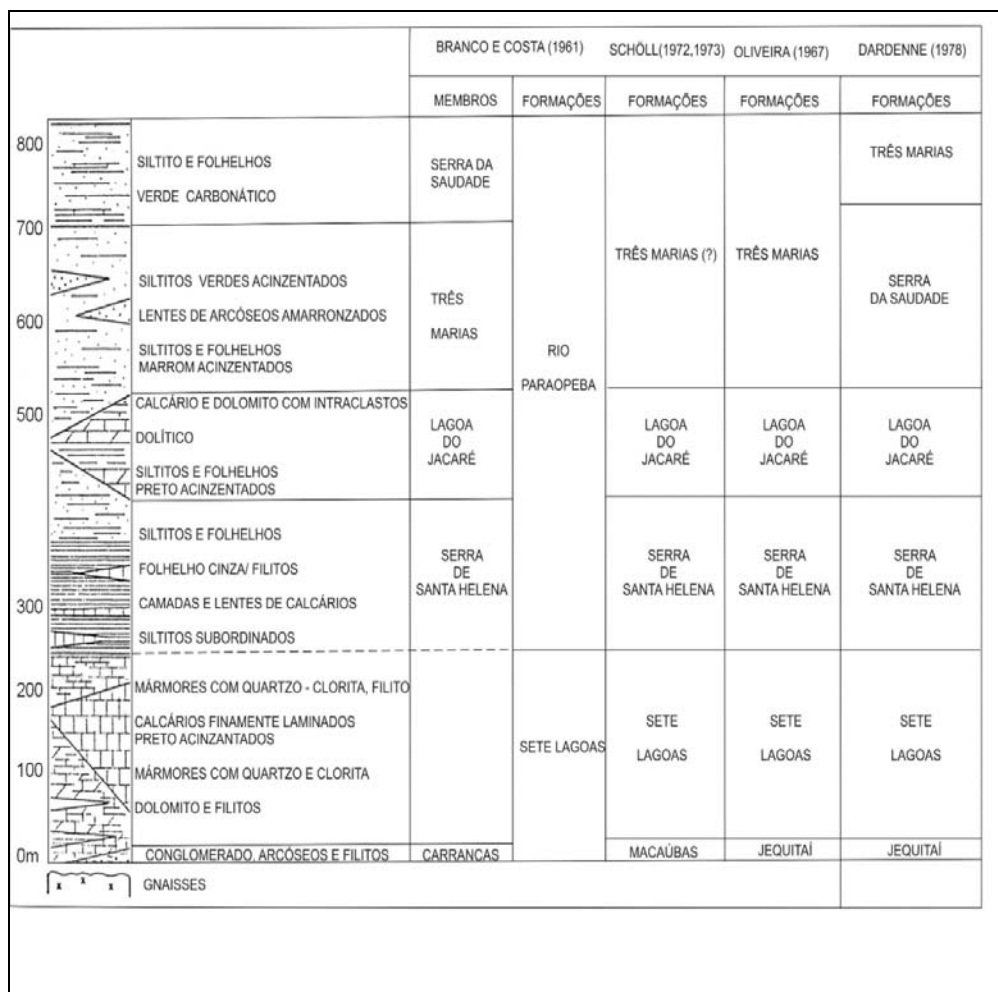


Figura 3.6- Coluna estratigráfica mostrando as suas diferenças e resumindo a revisão estratigráfica do Supergrupo São Francisco, onde está inserida a área de estudo (Chiavegatto, 1992).

### 3.6- Hidrografia

#### 3.6.1- Bacia Hidrográfica

A bacia do rio São Francisco, onde está inserida a área de estudo, tem uma área aproximada de 645.000 Km<sup>2</sup>, representando cerca de 8% do território nacional e abrangendo diferentes unidades da federação (tabela 3.1).

Tabela 3.1.- Área da bacia do Rio São Francisco em cada Unidade da Federação (IBGE, 1994; in Carvalho 2001).

Unidade de Federação	Área (Km <sup>2</sup> )	% da Área
Bahia	304.420	47,2
Minas Gerais	246.084	38,2
Pernambuco	68.536	10,6
Alagoas	14.712	2,3
Sergipe	7.227	1,1
Goiás	2.779	0,4
Distrito Federal	1.308	0,2
<b>Total</b>	<b>645.067</b>	<b>100</b>

A bacia do São Francisco é dividida em quatro grandes regiões, o alto, o médio, o sub-médio e o baixo São Francisco.

O rio São Francisco nasce na Serra da Canastra, no estado de Minas Gerais, a uma altitude de 1.400m. Corre em direção S-N, sendo que no Estado da Bahia muda o seu curso para noroeste e depois para sudeste, desaguando no Atlântico, num percurso total de 2.700Km. Durante o seu percurso atravessa Minas Gerais, Bahia, limita Pernambuco com Bahia e separa Sergipe de Alagoas. É um rio de planalto, transformando-se depois em rio de planície, sendo conhecido como *Rio da Unidade Nacional* por ser o maior curso d'água inteiramente brasileiro.

A bacia do São Francisco tem os valores médios referentes à disponibilidade hídrica (tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Disponibilidade hídrica da bacia do São Francisco (adaptado de Estado das Águas, 1999; in Carvalho 2001).

Área de drenagem	645.000 Km <sup>2</sup>
Precipitação média anual	916 mm
Vazão média anual	2.850 m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Vazão específica média anual	4,4 ls <sup>-1</sup> Km <sup>-2</sup>
Evapotranspiração média anual	774 mm

O São Francisco está regularizado no baixo curso, pelas barragens em cascata desde Sobradinho até Xingó.

Cerca de 70% do volume total de água do rio é gerado em Minas Gerais, ocupando uma área de drenagem de 235.207.46 Km<sup>2</sup> ou 40,07% do estado, num percurso aproximado de 1.400 Km, considerando todas as suas nuances ao longo do estado (Sato & Godinho, 1999; in Scolforo & Oliveira, 2005). A área compreendida entre a fronteira Minas-Bahia e a cidade de Juazeiro, que representa 45% do vale, contribui com 20% do deflúvio anual, segundo Carvalho (2001). O restante do vale, abaixo de Juazeiro, contribui apenas com 10% do volume médio anual gerado

pela bacia. Um balanço geral das águas indica que, dos volumes precipitados na bacia, o escoamento representa 11%, a evapotranspiração 84% e a recarga dos aquíferos 5% (DNOS,1980; in Carvalho, *op cit.*, p.51).

A bacia contribuinte ao reservatório de Três Marias tem área de drenagem de cerca de 50.000 Km<sup>2</sup>, sendo a altitude no local da barragem superior a 500m. O reservatório tem área de espelho d'água de 1.050Km<sup>2</sup> e volume de 21x10<sup>9</sup> m<sup>3</sup>. A potência instalada final da usina é de 516.850 kW.

O alto São Francisco é o segmento de maior declividade média de todo o curso do rio, com um valor de 0,00065m/m (DNOS, 1980; in Carvalho *op cit.*, p.51, *et seq*).

Os principais afluentes do rio São Francisco que contribuem diretamente para o reservatório são: pela margem esquerda, os rios Marmelada, Indaiá e Borrachudo, e pela margem direita, o Pará e o Paraopeba. A precipitação média anual na região é de 1.022mm, tendo escoamento superficial de 13,5l s<sup>-1</sup> Km<sup>-2</sup> ou 420mm de altura, correspondendo a 30% das chuvas. Até o início da década de 80, a vazão média anual em Três Marias, de 19 anos de registro, foi de 654m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, sendo o ano mais seco o de 1954, com vazão média de 315m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> (Euclides & Ferreira, 2001).

O Rio Marmelada nasce na Serra da Saudade, no município de Quartel Geral-MG, a 940m de altitude. Após um percurso de 109 Km, deságua no reservatório de Três Marias pela margem esquerda.

O Rio Indaiá nasce na cota 1.170m, próximo à localidade de Cachoeirinha, no município de Córrego Danta-MG. Em seu percurso de 226 Km, sua bacia hidrográfica é da ordem de 3.340 Km<sup>2</sup>, cruza a BR-262, indo desaguar no reservatório de Três Marias.

O Rio Borrachudo nasce na localidade de Alto do Borrachudo, no município de São Gotardo-MG, a 1.125m de altitude. Após um percurso de 229 Km, deságua no reservatório de Três Marias.

O Rio Pará nasce na Serra da Cebola, com o nome de córrego do Cajuru, a 1.160m de altitude, no município de Resende Costa, Minas Gerais. Seus principais afluentes são, pela margem esquerda, rio Itapeperica, rio Lambari e ribeirão do Picão e pela margem direita, o rio São João. Sua bacia hidrográfica é na ordem de 12.225 Km<sup>2</sup>. Após um percurso de 303 Km deságua, na cota 590m, no rio São Francisco.

O Rio Paraopeba nasce a 1.140m de altitude, entre as serras das Vertentes e do Espinhaço, no município de Cristiano Ottoni-MG. Seus principais afluentes são, pela margem direita, rio Maranhão, ribeirão Sarzedo e o rio Betim; pela margem esquerda, rio Camaquã, ribeirão das Águas Claras, rio Manso, rio Juatuba e o ribeirão Florestal. Sua bacia hidrográfica é



de 13.643 Km<sup>2</sup>. Após um percurso de aproximadamente 500 Km deságua no reservatório de Três Marias.

Outros afluentes do rio São Francisco e que fazem parte da avaliação desse trabalho são os córregos Barreiro Grande e Consciência, o primeiro tem sua confluência com o rio São Francisco a montante da Barragem Velha da Votorantim e o segundo a jusante.

O córrego Barreiro Grande nasce nas imediações do aeroporto de Três Marias e deságua no rio São Francisco. Sua área de drenagem total é de 16,3 Km<sup>2</sup>, sendo que a sub-bacia que margeia a área da CMM, limitada pela BR-040, possui 9,5 Km<sup>2</sup>. A declividade do córrego junto a CMM é baixa, o córrego tem pouca profundidade e pequena largura, cerca de 1,5 m, escoamento em uma calha encaixada que chega a ter cerca de 3m de largura. O estado de deterioração do córrego é visível, e isso é devido ao lançamento de esgoto urbano sem nenhum tratamento. A água apresenta cor escura e são presentes detritos lançados diretamente no corpo de água.

O córrego Consciência nasce também nas imediações do aeroporto e deságua no rio São Francisco a jusante da CMM, possuindo 11,5 Km<sup>2</sup> de área de drenagem. Junto ao terreno da CMM, esse córrego tem baixa declividade e sua calha, na maior parte, apresenta pouca profundidade e largura cerca de 4m. Há presença de grande volume de sedimentos. Nas proximidades de sua foz é possível ver um remanso causado pelo rio São Francisco na calha desse córrego.

O IGAM, através do Projeto Águas de Minas, que vem a atender a uma das ações previstas para sua criação, realiza a avaliação de uma rede de monitoramento da qualidade das águas no Estado. Esse projeto, em execução há seis anos, vem permitindo identificar alterações na qualidade das águas. Dessa forma, foram estabelecidas estações distribuídas ao longo das bacias hidrográficas. Com as análises efetuadas, estes resultados foram utilizados para os cálculos do Índice de Qualidade das Águas (IQA) e na interpretação da Contaminação por Tóxicos (CT). O IQA, que classifica-se conforme as faixas da figura 3.7, é calculado a partir de 9 parâmetros, por uma equação proposta pela National Sanitation Foundation dos EUA (IGAM, 2005). A CT é calculada a partir de parâmetros como o chumbo, arsênio, mercúrio, fenóis, nitritos e nitratos, todos considerados tóxicos e que também é dividida nas faixas, que vai de baixa, com substâncias tóxicas em concentrações iguais ou inferiores a 20%, média, entre 20 a 100% e alta, com concentrações superiores a 100%. Os resultados do IQA e CT permitem inferir a qualidade dos cursos d'água nas Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UPGRHs) em Minas Gerais. As UPGRHs, que são unidades físico-territoriais, identificadas dentro das bacias hidrográficas do Estado, apresentam uma identidade regional caracterizada por aspectos físicos, sócio-culturais, econômicos e políticos. Estas unidades são adotadas pelo

IGAM, pela SEPLAN (Secretaria Estadual de Planejamento e Coordenação Geral) e pela ANA (Agência Nacional das Águas) na gestão dos recursos hídricos em território mineiro. Os resultados são utilizados para a execução do Mapa de Qualidade, que é anual, onde o IQA é representado pela média anual, sendo representado pela cor do valor do resultado e a CT é representada pelo próprio ponto com cor representativa da pior condição observada na estação no ano indicado, como na figura 3.7.

A área de Três Marias, na qual está sendo desenvolvido este trabalho de doutorado, insere-se na UPGHR da bacia do São Francisco (SF) Sul, classificada como SF4, que possui 5 estações de monitoramento. A estação de amostragem mais próxima é a SF015, que se localiza a jusante da represa de Três Marias.

Dados apresentados nos relatórios de 2004 e 2005 para a bacia do São Francisco Sul mostram que houve uma melhora do IQA médio (faixa que varia de 50 a 70) e calculado segundo uma fórmula. O IQA médio de 2004 foi de 66,05% dos pontos e em 2005 foi de 67,01%, mostrando uma pequena melhora em relação a 2004. Os parâmetros responsáveis por isso foram as coliformes termotolerantes e a turbidez, relacionados aos lançamentos de esgotos domésticos “in natura” nos corpos d’água e ao assoreamento dos rios da região, respectivamente. Em relação a CT média também houve uma melhora, em 2004 era de 8% e 2005 passou para 42%. Para a área a jusante do reservatório de Três Marias o IQA passou de médio para bom e a CT passou de alta (devido aos fenóis) para baixa, como mostra a figura 3.7.

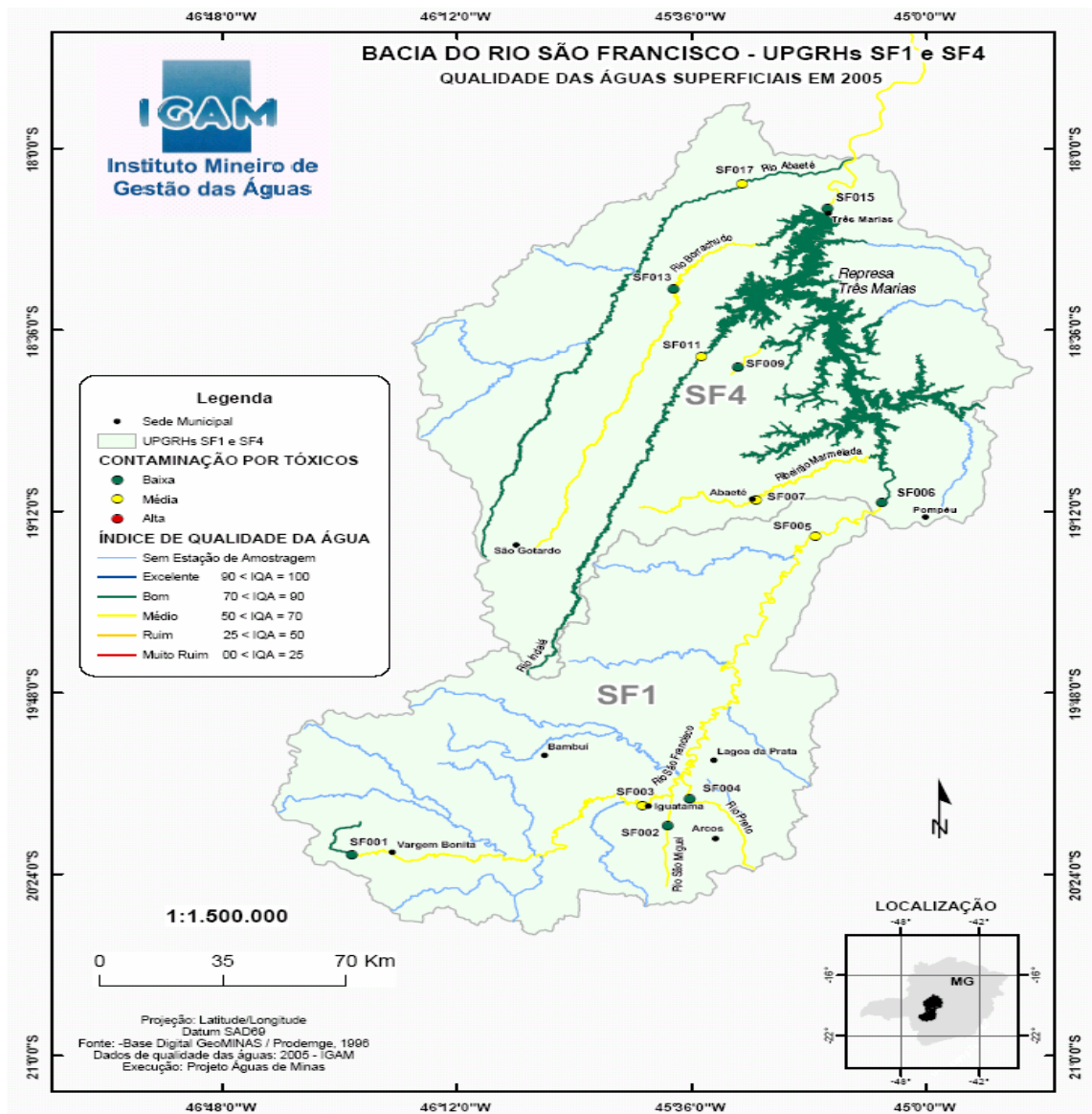


Figura 3.7- Mapa da bacia hidrográfica do rio São Francisco (SF4) e os seus principais afluentes, onde está inserida a área de estudo (IGAM, 2005).

A jusante do reservatório foram observados teores de oxigênio dissolvido, abaixo do mínimo estabelecido na legislação. Essa situação tem sido observada na série histórica (desde 1997) nessa estação de amostragem, estando associada à regra de operação do reservatório. O manganês também foi alto nos períodos chuvosos, podendo indicar o uso inadequado de fertilizantes fosfatados no alto curso do rio São Francisco, alertando para o possível aumento das atividades agrícolas nessa região.

### 3.6.2- Unidade Hidrogeológica

A bacia do São Francisco possui marcante heterogeneidade em termos hidrogeológicos, resultando em intensa diferenciação de utilização do recurso hídrico subterrâneo. De modo geral,

os sistemas aquíferos carbonáticos, com feições cársticas bem desenvolvidas, são os mais aproveitados, segundo Pinto & Martins-Neto (2001). No entanto, o uso dessa água é bastante difundido em toda a bacia, exercendo um papel importante no atendimento à demanda por água, destacando-se seu emprego no abastecimento urbano e de comunidades rurais, na dessedentação animal e na irrigação.

Com a necessidade de melhor conhecer os sistemas aquíferos, vários projetos foram desenvolvidos pelas entidades governamentais, com o intuito de se mapear as características hidrogeológicas regionais. Essa caracterização fundamentou-se nos aspectos litoestruturais e na natureza da permeabilidade das rochas. Daí se concluiu que a área da represa de Três Marias e seu entorno estão agrupadas em um conjunto de rochas onde a água está armazenada nas fissuras, fraturas e falhas ou em outros planos de descontinuidades, chamadas de Sistema Aquífero Fissurado.

Esses sistemas aquíferos, por sua vez, foram subdivididos em unidades de modo a contemplar as diferenças litológicas de comportamento hidrodinâmico e de aspectos morfo-estruturais.

Os aquíferos da região de Três Marias são representados pelos arcózios da Formação Três Marias, segundo Pinto & Martins-Neto (*op cit.*, p.56) que se configuram, geomorfologicamente, como superfícies tabulares ou como suaves ondulações. A fisiografia do conjunto de terras altas é marcada predominantemente, com pouca ou nenhuma cobertura detrítica, em que se destaca o aspecto fraturado da rocha, resultante de seu comportamento reológico diferenciado com relação as rochas circundantes.

A infiltração dá-se ao longo dos sistemas de fraturas, a percolação, através do manto de intemperismo e, o aporte advindo dos sistemas granulares sobrepostos, constitui os mecanismos de recarga. As nascentes difusas constituem as descargas de base dos rios que cruzam os terrenos arcozianos.

Quanto à geoquímica, essas águas subterrâneas, apresentam elevado teor de íons, condutividade elétrica e dureza total, resultantes da grande proporção de minerais de feldspato e provável cimentação de carbonatos no conteúdo da rocha encaixante, destacando-se dos demais sistemas aquíferos fissurados da bacia do São Francisco (tabela 3.3).

Tabela 3.3- Valores médios de parâmetros físico-químicos das águas dos aquíferos de rochas quartzíticas da bacia hidrográfica do São Francisco em Minas Gerais (COPASA/Hidrosistemas, 1995; in Pinto & Martins-Neto 2001).

Aquíferos	Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S/cm}$ )	PH (mg/L)	Dureza Total (mg/L $\text{CaCO}_3$ )	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	Fe Total (mg/L)	Mn (mg/L)
Fm. Cercadinho	99,30	7,55	58,00	0,45	<0,1	0,21	<0,01
SPG. Espinhaço	32,55	4,50	2,90	5,00	1,2	0,18	<0,05
Fm. Três Marias	202,00	7,76	109,74	4,76	<0,1	0,13	<0,11

Quanto à propensão à contaminação, os aquíferos fissurados são mais vulneráveis, uma vez que não existem coberturas cretácicas ou terciário-quadernárias para protegê-los, com a atenuação e mesmo a remoção dos contaminantes durante a infiltração. Se essas coberturas estão presentes, o risco da contaminação diminui.

### 3.7- Meio Sócio-Econômico

O município de Três Marias possui uma população residente atual de 24.681 habitantes. Em 2000, a população total era de 23.539, sendo 20.092 (85%) urbana e 1.053 (15%) rural, de acordo com o IBGE (INDI, 2004).

Os principais setores econômicos de ocupação da população, em 2000, são os setores agropecuários, extração vegetal e pesca, industrial, comércio e mercadorias e serviços (Figura 3.8)

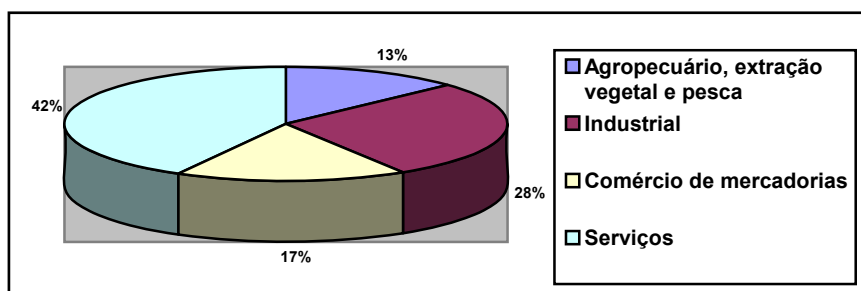


Figura 3.8– População Ocupada por Setores Econômicos (INDI, 2004).

As principais empresas industriais, classificadas segundo o número de empregados, em 2000 (IBGE; in INDI, 2004) são: Mareli Produtos Alimentícios Ltda, Confeccões Makena e Skarlett Ltda, Randolpho Camilo e Araujo Neto, Carvoejamento Vaz e Fontes Ltda, Euni Evangelista da Silva.

Uma análise da distribuição espacial do emprego revela que a população economicamente ativa não está mais ligada, principalmente, ao setor agropecuário. Tal fenômeno é observado em praticamente todo o estado (CETEC, 1983), aparecendo os setores de serviços como absorvedores da mão-de-obra que deixa o setor agropecuário. No caso de Três Marias a presença do setor industrial é bastante representativa.

A tabela 3.4 e a figura 3.9 relacionam os principais produtos agrícolas plantados na região e os principais rebanhos criados em Três Marias.

Tabela 3.4- Principais produtos agrícolas em 2003 (INDI, 2004).

<b>Produto</b>	<b>Área colhida (há)</b>	<b>Produção (t)</b>	<b>Rendimento Médio (kg/há)</b>
Abacaxi	2	40	20.000,00
Arroz em casca sequeiro	2	2	1.000,00
Feijão (1ª safra)	2	3	1.500,00
Feijão (2ª safra)	136	340	2.500,00
Feijão (3ª safra)	31	78	2.516,00
Mandioca	36	540	15.000,00
Milho	695	4.170	6.000,00
Soja	114	274	2.403,51
Milho (safrinha)	22	99	4.500,00

Pela tabela 3.5, observa-se que as culturas que ocupam as maiores áreas plantadas são as de milho, do feijão e da soja. Esta situação reflete a de quase todo o estado, onde a maior parte das culturas não é destinada diretamente à alimentação humana, e sim ao consumo animal, como é o caso do milho e a soja.

A forma de organização do espaço físico-territorial, sendo uma consequência direta do modelo global de desenvolvimento sócio-econômico, reflete a ação antrópica sobre o meio-ambiente. A análise da configuração das atividades produtivas permite perceber a forma de utilização dos recursos naturais, e, por conseguinte, identificar os reflexos ambientais da ação antrópica e do uso da terra.

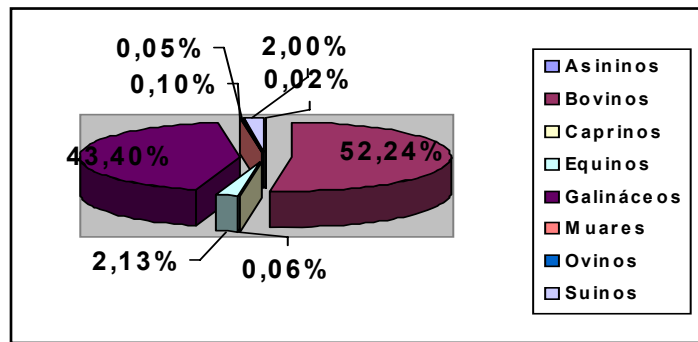


Figura 3.9- Pecuária e principais efetivos em 2002 (IBGE; in INDI, 2004)

A área de Três Marias e seu entorno é quase totalmente ocupada pelo cerrado, que ainda está bastante preservado. Porém, em algumas áreas mais afastadas da cidade, a ocupação é feita com florestas artificiais, que são maciços bem homogêneos de espécies plantadas, principalmente de formações exóticas dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, e por pastagens, que hoje são ocupadas pelo capim jaraguá, meloso ou colônião (figura 3.10).

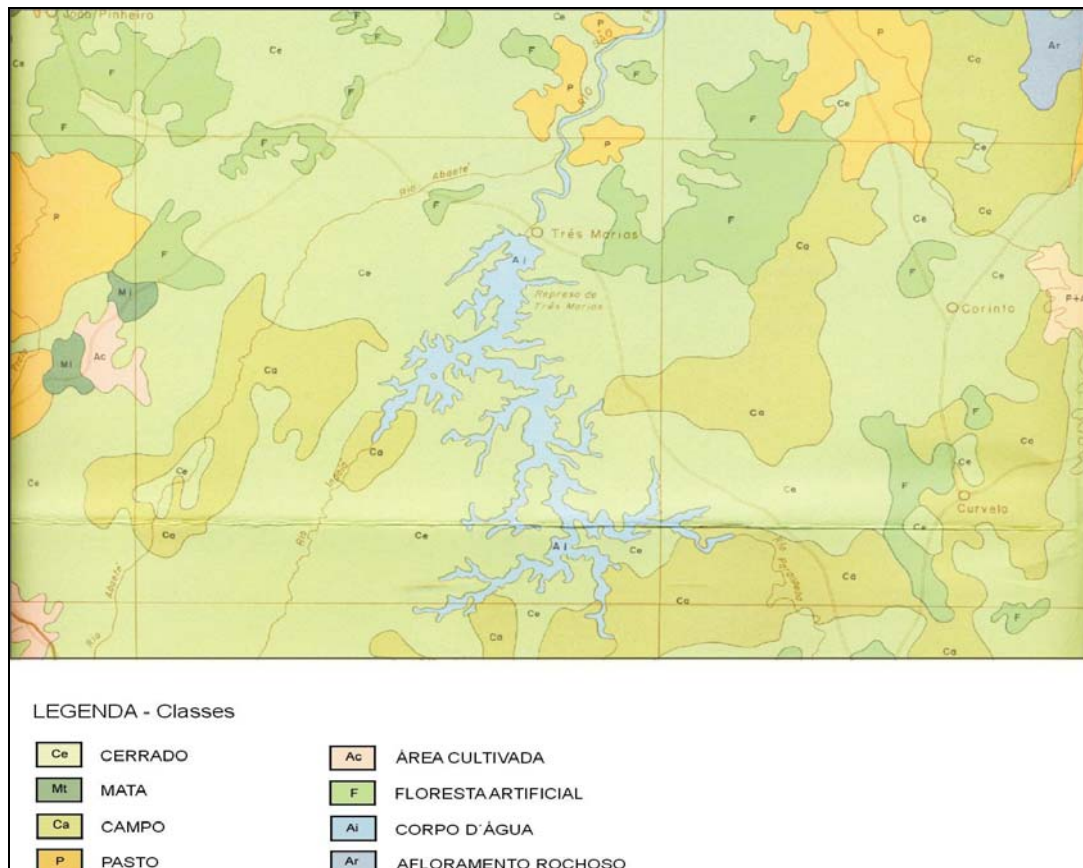


Figura 3.10- Mapa de Uso do Solo englobando a região de Três Marias e seu entorno (CETEC, 1983). Escala 1:1.000.000

## 4- Material e Métodos

---

### 4.1- Introdução

Neste trabalho utilizou-se a seguinte metodologia representada no fluxograma da Figura 4.1:

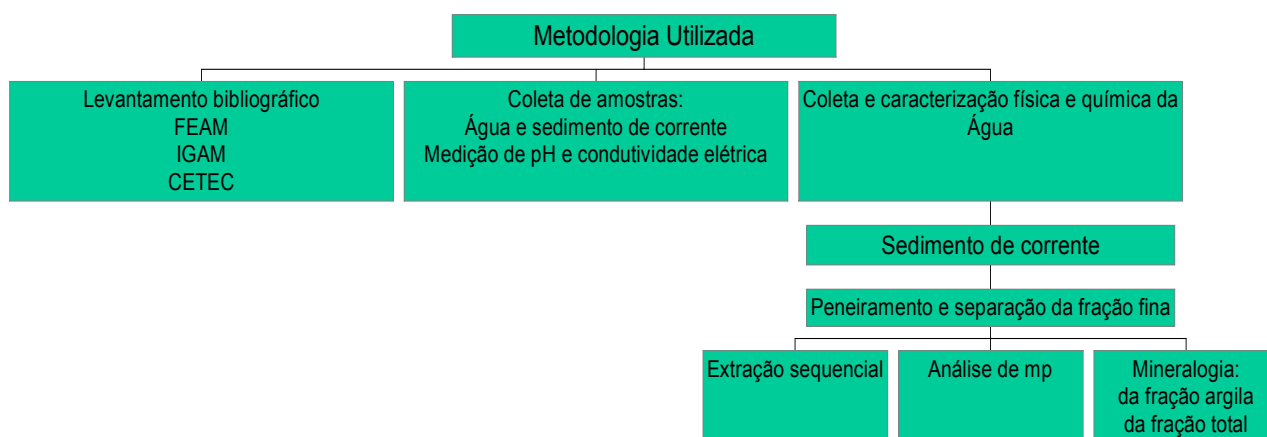


Figura 4.1- Fluxograma utilizado para o desenvolvimento do trabalho.

As análises foram conduzidas em parte no laboratório do CPMT/IGC/UFMG e parte no laboratório de mineralogia do DEGEO/UFOP, parte na Lakefield Geosol em Belo Horizonte/MG e parte na Acme Brasil em Goiânia/GO.

### 4.2- Levantamento de dados secundários

Foram considerados dados secundários, as informações anteriores de pesquisa da contaminação da área por metais pesados, com fins acadêmicos, e relatórios de entidades governamentais, como CETEC e IGAM e FEAM, que monitoram a área quanto aos aspectos de qualidade da água do Rio São Francisco. Esses relatórios fazem parte do processo de licenciamento ambiental da CMM, que tem como condicionante entre outras coisas, a frequência do monitoramento de vários parâmetros dos recursos hídricos.

Em relação ao sedimento de corrente ele só passou a ser monitorado pela empresa a partir de 2006, devido a um protocolo de compromisso firmado entre a SEMAD, ANA e Votorantin



Metais em 2005, que surgiu devido alguns episódios de mortandade de peixes nas proximidades dessa área.

O IGAM também através do Projeto Águas de Minas que visa a dar continuidade ao trabalho iniciado pelo CETEC em 1977, de identificação do padrão de qualidade das águas superficiais das bacias de Minas Gerais, emite anualmente relatórios e mapas desses padrões. Ele mantém diversos pontos de monitoramento ao longo de vários cursos d'água, onde parâmetros que são monitorados permitem caracterizar a qualidade da água e o grau de contaminação dos corpos de água do Estado de Minas Gerais. No monitoramento, são analisados parâmetros físicos, químicos e microbiológicos de qualidade de água, levando em conta os mais representativos.

#### **4.3- Coleta, transporte e preservação das amostras**

Os locais de coleta das amostras de água e sedimento desenvolvido nesse trabalho, foram selecionados *in loco* de forma a atender a necessidade de determinação e variação dos parâmetros físico-químicos da água e sedimentos afetados ou não, pelas atividades desenvolvidas ao longo do rio São Francisco, na área de estudo. Dessa forma, os pontos foram distribuídos ao longo do rio São Francisco, sendo alguns a montante da CMM que em conjunto com o ponto do lago da CEMIG, servem como o background da área, pontos na desembocadura do córrego Barreiro Grande, no rio São Francisco, para caracterização da contribuição de metais pesados provenientes desse córrego (esgotos domésticos a águas servidas), pontos próximos ao dique da Barragem Velha da CMM, pontos na confluência do córrego Consciência com o São Francisco, caracterizando a contribuição advinda de um curso d'água que atravessa a área da fábrica e que, em 2001, recebeu efluentes gerados na lavagem das áreas internas da fábrica, dos filtros e dos esgotos sanitários, onde foi adicionado uma agente flocculante (CETEC, 1980) e pontos mais distantes da área de influência da CMM, para se caracterizar a variação espacial dos metais pesados no rio São Francisco. Como esse mesmo objetivo, foram coletados pontos nas margens direita e esquerda do rio, o que se justifica pelo fato do rio São Francisco ser um rio considerado misto, ou seja, formado por trechos retilíneos, entrelaçados e/ou meandantes, com acumulação de sedimentos que formam ilhas e bancos de areia marginais (Teixeira, 2000; in CMM, 2006).

Outros pontos foram distribuídos no córrego Barreiro Grande e Consciência. O Córrego Barreiro Grande foi melhor caracterizado devido ao lançamento de grande quantidade de esgoto doméstico em suas águas e também por ter sido, no passado, um receptor da lixiviação de área contaminada dentro do terreno da fábrica pela lama resultante do processo industrial. No

Córrego Consciência os pontos foram distribuídos dentro da área da fábrica e em local a montante da fábrica.

A localização dos pontos seguiu a mesma abordagem utilizada por LUNDHAMER (1991), quando os valores das concentrações dos metais pesados foram considerados altos no sistema aquático.

Após a seleção, iniciou-se a etapa de campo, na qual foram coletadas as amostras de água e sedimento de corrente conjuntamente. Essa etapa foi baseada no Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água da Cetesb (1988) e no livro Standard Methods for the Water and Wastewater (APHA, 1992).

Foram coletadas e analisadas 21 amostras de sedimento de corrente em cada uma das três campanhas de amostragem, que foram em dezembro de 2003, março de 2004 e outubro de 2005. Para a água superficial foram coletadas e analisadas 17 amostras, em quatro campanhas de amostragem, que foram em dezembro de 2003, março de 2004, outubro de 2005 e março de 2006.

#### ***4.3.1- Sedimento de Corrente***

São considerados sedimentos de corrente os materiais insolúveis que se depositam no fundo dos corpos de água (sedimento de fundo). Pode também ser considerado sedimento o material suspenso na água (sedimento em suspensão). Geralmente, as camadas superficiais dos sedimentos de fundo são as de interesse ambiental e a retirada de alguns centímetros é suficiente para atender a maioria dos estudos.

As amostras dos sedimentos foram coletadas até 30 cm de profundidade na planície aluvionar das margens dos cursos d'água, utilizando-se um pegador plástico (Foto 4.1). Foram retirados dos leitos dos rios, evitando-se amostrar locais com águas estagnadas e também próximos as áreas internas das curvas dos rios, pois nesses locais a concentração dos metais tende a ser natural. Coletou-se cerca de 2 kg de sedimento por ponto de amostragem. As amostras coletadas foram condicionadas em sacos plásticos de boca larga, previamente enxaguados com água destilada (pH= 7). Ao se colocar as amostras nesses sacos plásticos esperou-se por alguns minutos, a decantação do sedimento e a separação da água. Essa água foi descartada sem a perda de material sólido.

Como neste trabalho os tratamentos no laboratório ocorreram logo após a refrigeração ou congelamento (-20° C), como recomendados na CETESB (1988), não foram necessários.

As localizações e descrições dos pontos de amostragem do sedimento estão representados na figura e tabela a seguir:

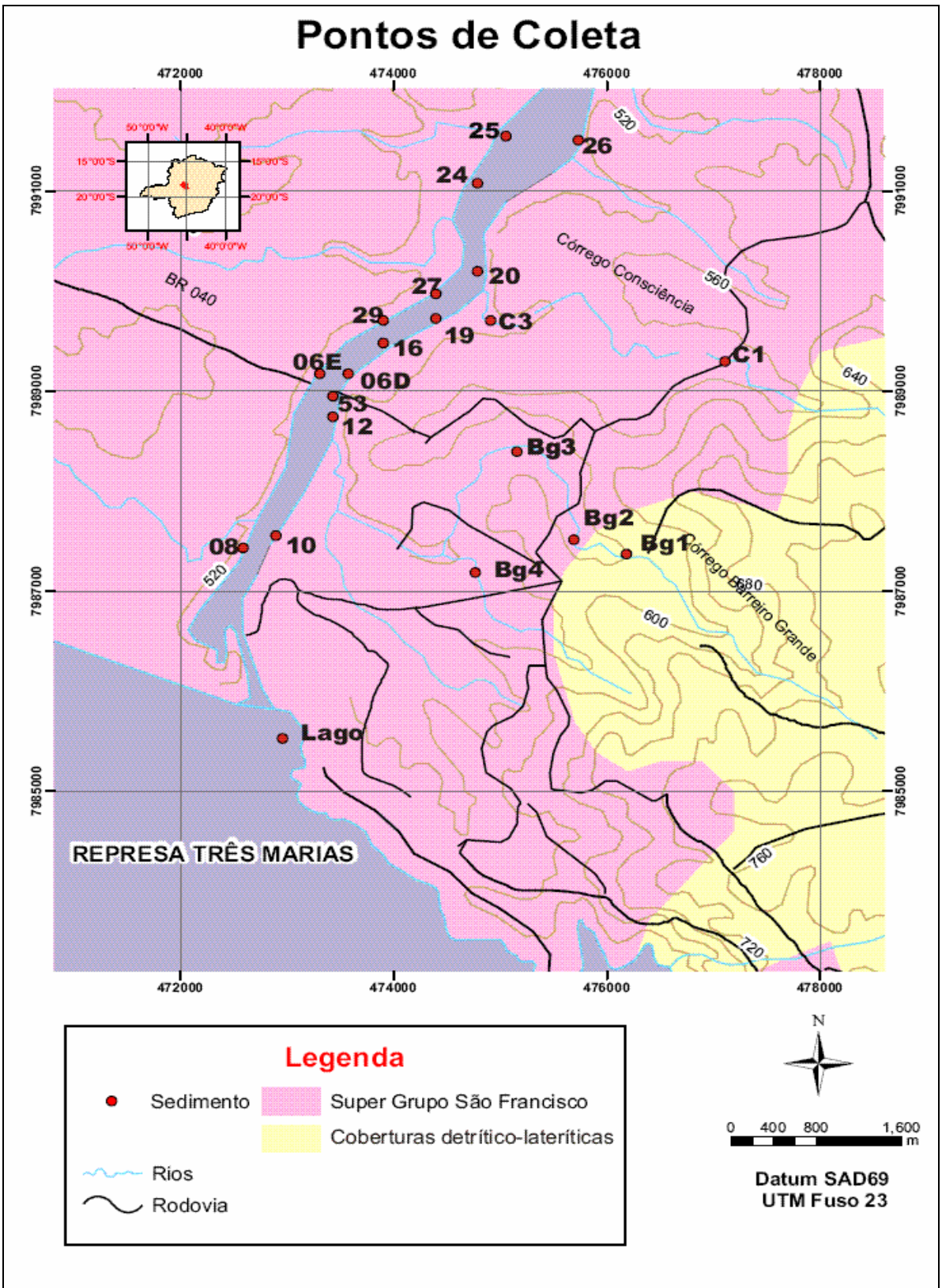


Figura 4.2- Mapa de localização dos pontos de sedimento de corrente.

Tabela 4.1 – Código e descrição dos pontos de amostragem, nas três campanhas realizadas para avaliação da área.

<b>Ponto</b>	<b>Descrição</b>
<i>Lago</i>	Reservatório da Reprêsa da Cemig, próximo à margem;
<b>10</b>	Rio São Francisco sob a linha de transmissão, na margem direita do rio;
<b>08</b>	Rio São Francisco sob a linha de transmissão, na margem esquerda do rio;
<b>12</b>	Rio São Francisco, logo a jusante do córrego Barreiro Grande, na margem direita do rio;
<b>53</b>	Rio São Francisco, a montante da ponte da rodovia BR040;
<b>6D</b>	Rio São Francisco, logo a jusante da ponte da rodovia BR040, na margem direita do rio;
<b>6E</b>	Rio São Francisco, logo a jusante da ponte da rodovia BR040, na margem esquerda do rio;
<b>16</b>	Rio São Francisco, a jusante do dique da Barragem Velha da CMM, na margem direita do rio;
<b>29</b>	Rio São Francisco, a jusante do dique da Barragem Velha da CMM, na margem esquerda do rio;
<b>19D</b>	Rio São Francisco, a jusante do ponto de retorno da água da CMM, na margem direita do rio;
<b>27</b>	Rio São Francisco, a jusante do ponto de retorno da água da CMM, na margem esquerda do rio;
<b>20D</b>	Rio São Francisco, a jusante do córrego Consciência, na margem direita do rio;
<b>24</b>	Rio São Francisco, a jusante do córrego Consciência, na margem esquerda do rio;
<b>C1</b>	Córrego Consciência a montante da CMM e fora da empresa;
<b>C3</b>	Córrego Consciência a jusante da CMM e próximo a confluência com o rio S.F;
<b>26</b>	Rio São Francisco, próximo à ilha Barra do retiro, na margem direita do rio;
<b>25</b>	Rio São Francisco, próximo à ilha Barra do retiro, na margem esquerda do rio;
<b>BG1</b>	Córrego Barreiro Grande à montante do perímetro urbano de Três Marias;
<b>BG2</b>	Córrego Barreiro Grande já com alguma influência do perímetro urbano e a montante da CMM
<b>BG3</b>	Córrego Barreiro Grande a jusante do perímetro urbano e jusante da CMM;
<b>BG4</b>	Córrego Seco, próximo a Vila da CMM e a jusante do perímetro urbano e da CMM.



Foto 4.1- Método de coleta do sedimento de corrente, utilizando um pegador.

#### ***4.3.2- Água***

Para elaboração desse trabalho foi analisada a fração de metais totais (soma das frações de metais em solução e em suspensão, ou constituintes de uma amostra não filtrada que sofreu ou não o processo de abertura).

A amostragem foi efetuada em garrafas plásticas transparentes de 2 litros, previamente lavadas com  $\text{HNO}_3$  0,1N e água destilada, e tampadas até o momento da coleta. No local de coleta foi retirada a tampa e mergulhou-se a garrafa a aproximadamente 15 a 30 cm, com a boca do frasco contra a corrente, enchendo-a até a metade. Essa água foi utilizada para enxágüe e depois dispensada. Após essa operação, mergulhou-se o frasco (foto 4.2), completando-o por inteiro, deixando apenas um pequeno espaço vazio para a homogeneização da amostra.

As localizações e descrições dos pontos de amostragem da água estão representados na figura e tabela a seguir:



# Pontos de Coleta

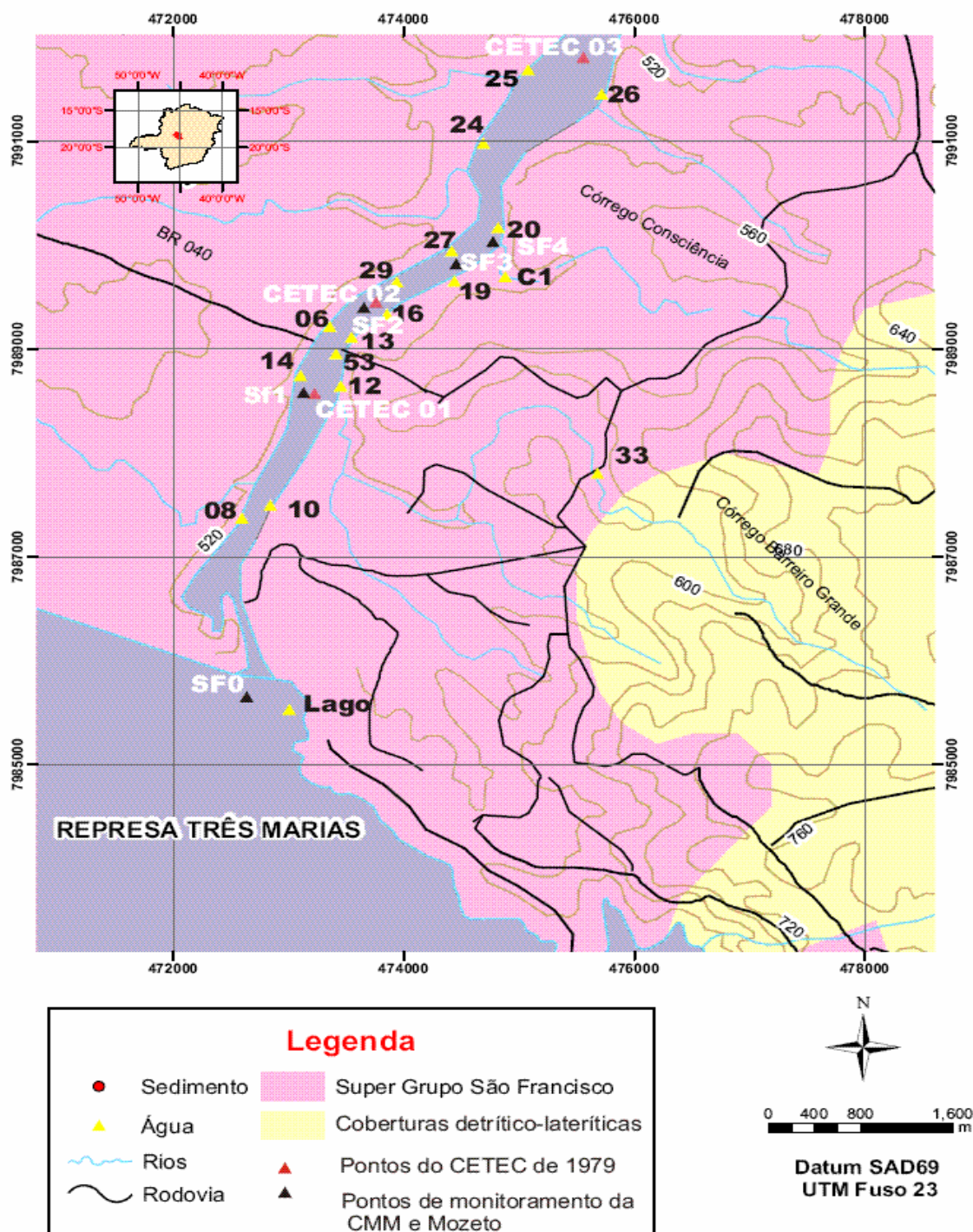


Figura 4.3- Mapa de localização dos pontos de amostragem de água.

Tabela 4.2 – Código e descrição dos pontos de amostragem, nas quatro campanhas realizadas, para avaliação da área.

PONTO	DESCRIÇÃO
Lago	Reprêsa de Três Marias
10	Rio São Francisco, sob a linha de transmissão da Cemig, na margem direita do rio;
08	Rio São Francisco, sob a linha de transmissão da Cemig, na margem esquerda do rio;
12	Rio São Francisco, logo a jusante do córrego Barreiro Grande, na margem direita do rio;
14	Rio São Francisco, logo a jusante do córrego Barreiro Grande, na margem esquerda do rio;
53	Rio São Francisco, a montante da ponte da rodovia BR040;
33	Córrego Barreiro Grande;
13	Rio São Francisco, logo a jusante da ponte da rodovia BR040, na margem direita do rio;
06	Rio São Francisco, logo a jusante da ponte da rodovia BR040, na margem esquerda do rio;
16	Rio São Francisco, a jusante do dique da Barragem Velha da CMM, na margem direita do rio;
29	Rio São Francisco, a jusante do dique da Barragem Velha da CMM, na margem esquerda do rio;
19	Rio São Francisco, a jusante do ponto de retorno da água da CMM, na margem direita do rio;
27	Rio São Francisco, a jusante do ponto de retorno da água da CMM, na margem esquerda do rio;
20	Rio São Francisco, a jusante do córrego Consciência, na margem direita do rio;
24	Rio São Francisco, a jusante do córrego Consciência, na margem esquerda do rio;
C1	Córrego Consciência;
26	Rio São Francisco, próximo à ilha Barra do retiro, na margem direita do rio;
25	Rio São Francisco, próximo à ilha Barra do retiro, na margem esquerda do rio;



Foto 4.2 – Método de coleta de água utilizando garrafas plásticas previamente lavadas com  $\text{HNO}_3$  0,1N .

Cada amostra foi imediatamente acidificada com HNO<sub>3</sub> concentrado até o pH < 2. Usou-se 1,5 mL de HNO<sub>3</sub> (63% p/p d=1,43 g/mL) por litro de amostra. As amostras foram resfriadas à (±4°C) até o momento da análise no laboratório.

Paralelamente, no local da amostragem, foram medidos os seguintes parâmetros físico-químicos da água:

- condutividade e pH (aparelho Digimed, DM 20), cor e cheiro.

Para avaliação da qualidade das águas foi utilizada a Resolução CONAMA 357/2005 que é uma legislação mais recente. Essa resolução surgiu da necessidade de revisão da DN nº10/1986 e da revisão da Resolução Federal do CONAMA nº20 de 1986. Uma importante diferença entre essas legislações, é que a resolução CONAMA 357/2005 reconhece a importância de variáveis biológicas na avaliação da qualidade da água, considerando os testes de toxicidade e o monitoramento da densidade de cianobactérias e da concentração de clorofila-*a*, como necessários para o enquadramento de um dado corpo de água.

Outras vantagens da resolução CONAMA 357/2005 em relação à DN 10/86 são o estabelecimento de padrões de fósforo total específicos para cada tipo de ambiente (lêntico, lótico e intermediário) e a adequação da análise da concentração de nitrogênio amoniacal em função do pH.

Para os metais alumínio e cobre, passaram a serem consideradas, especificamente, as parcelas dissolvidas, responsáveis por causar problemas para abastecimento público e à biota, enquanto o cromo passou a ser considerado em sua totalidade e não mais em suas formas tri ou hexavalente, como estabelecido pela DN 10/86. Os demais metais foram considerados em suas frações totais.

Além dessas diferenças, uma série de parâmetros tem limites inferiores menores que os estabelecidos na DN 10/86 e esta diferença, que chega a 5 vezes, configura a Resolução 357 como uma legislação mais rígida e capaz de garantir uma melhor preservação/restauração da qualidade da água.

#### **4.4- Preparação das Amostras e Análises Químicas**

##### ***4.4.1-Sedimento de Corrente***

As amostras foram secas à temperatura ambiente para não causar uma alteração da composição química da amostra (evaporação ou combustão de uma possível fração orgânica). Completada a secagem, essas amostras foram peneiradas em um sistema de peneiras de nylon



durante 20 minutos no laboratório de Processamento Mineral do CPMTC/UFMG, e a fração < 63 µm foi utilizada para a análise química, que segundo Förstner (1989), a fração silte-argilosa é a que contém os principais carreadores geoquímicos tanto de origem natural, quanto antrópica, e conseqüentemente, as maiores concentrações de metais pesados.

Os métodos analíticos de abertura das amostras geralmente empregados em geoquímica ambiental, requerem a decomposição da amostra sólida para a liberação apenas do material adsorvido nas amostras e não aquele que faz parte da estrutura cristalina de seus minerais ou outras partículas. A digestão da amostra foi através de água régia quente (95°) e posterior análise pelo aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) do Laboratório da Lakefield Geosol (campanhas de dezembro de 2003 e março de 2004) e pelo ICP-ES da Acme Brasil em Goiânia/GO ( campanha de outubro de 2005).

A digestão por água régia é referida como “digestão pseudototal”. Essa digestão disponibiliza os metais associados às fases minerais residuais representadas por óxidos fortemente cristalinos e alguns silicatos como alguns argilo-minerais (Davidson et al, 1998; in: Ryan et al, 2002).

Para a avaliação da qualidade dos sedimentos foram utilizados os padrões VGQS, os Valores Guias de Qualidade de Sedimentos. Os Valores guias de qualidade de sedimentos são ferramentas científicas que deveriam sintetizar informações a respeito dessas relações entre concentrações de poluentes no sedimento e qualquer efeito adverso resultante da exposição a estes contaminantes. Esses VGQS têm sido derivados por várias agências federais, estaduais e províncias na América do Norte para água doce e ecossistemas costeiros e marinhos. Silvério (2003, in Basílio, 2005) apresenta uma revisão dos vários VGQS encontrados na literatura e suas diferentes abordagens. São eles: (1) equilíbrio de partição (**AVS**), (2) concentrações em níveis basais **SEL** (*Severe Effect Level*) e **LEL** (*Lowest Effect Level*), (3) intervalo de efeito baixo **ERL** (*Effect Range-Low*) e intervalo de efeito médio **ERM** (*Effect Range-Median*), (4) nível limiar de efeitos **TEL** (*Threshold Effect Level*) e nível provável de efeito **PEL** (*Probable Effect Level*), (5) limiar de efeitos aparentes **AET** (*Apparent Effect Level*), (6) concentração de efeito limiar **TEC** (*Threshold Effect Concentration*) e concentração de efeito provável **PEC** (*Probable Effect Concentration*), (7) modelo de regressão logística **LRM** (*Linear Regression Model*).

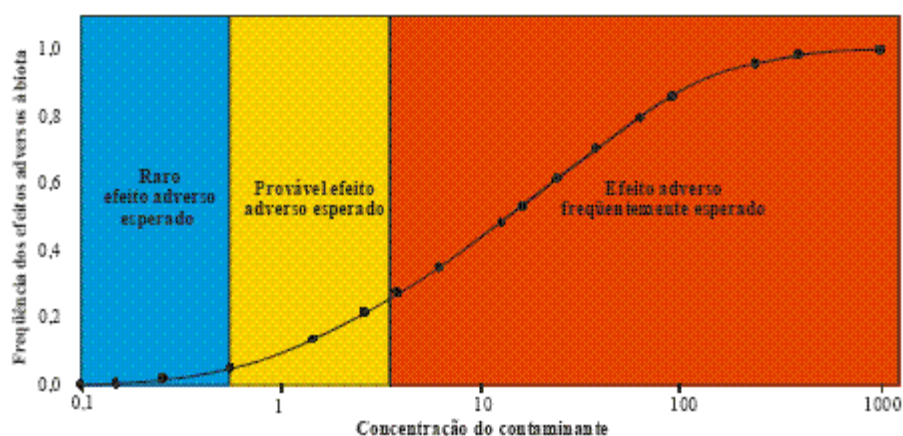
Existem várias metodologias e abordagens possíveis para se estabelecer um critério que garanta a qualidade de sedimentos, algumas mecanísticas e teóricas, outras baseadas em observações empíricas.

1) VGQS mecanísticos - são baseados no equilíbrio de partição (derivado pela USEPA e visam proteger organismos bentônicos, tal como os demais descritos abaixo) e são em número de dois: (a) o VGQS dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) (ou da fase sólida), que é

embasado na concentração de metais simultaneamente extraídos (MES) (definidos, apenas, para cinco metais: Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) e o SVA; e (b) o VGQS das águas intersticiais (também chamado de critério de unidades tóxicas das águas intersticiais).

2) VGQS empíricos - são valores numéricos embasados em amplos bancos de dados de concentração individuais de contaminantes inorgânicos e orgânicos, a partir dos quais, são estabelecidas relações de causa (concentração de contaminantes)-efeito (resposta biológica de organismos bentônicos). Para ambientes de água doce o principal VGQS é TEL/PEL (‘threshold effects level/probable effects level’), que são também chamados de VGQS de co-ocorrência.

Em geral os estudos estatísticos definem dois valores de referência que dividem a faixa de concentração dos contaminantes em três partes: nenhum ou pouco efeito adverso, provável ou pequeno efeito adverso e significativo ou severo efeito adverso sobre espécies sensíveis de organismos bentônicos, como mostra a figura 6.1.



**Figura 4.4** – Exemplo conceitual dos intervalos de efeitos para contaminantes associados à sedimentos (CCME, 1995; in Basílio, 2005).

A maioria destes valores foi estabelecida através de uma abordagem empírica baseada em informações de extensos bancos de dados sobre níveis de contaminação de sedimentos e respostas biológicas de efeitos e não efeitos. Levam ainda em consideração os valores de *background* dos metais nos sedimentos, testes de toxicidade elaborados pela adição de metais aos sedimentos, critérios de qualidade para matrizes como água, tecido de organismos e solo e avaliação da comunidade bentônica.

A seleção do VGQS mais apropriado para uma aplicação específica pode ser uma tarefa difícil, pois há uma falta de informações a respeito do uso dos vários VGQS publicados. Além disso os VGQS numéricos podem variar muito para a mesma substância, dependendo do banco de dados e abordagens utilizadas na sua derivação. Outros fatores que dificultam também na

escolha do VGQS são as incertezas em relação a biodisponibilidade dos contaminantes nos sedimentos, os efeitos das misturas de poluentes, e a relevância ecológica dos valores guias de orientação (MacDonald et al, 2000; in Silvério, 2003). Assim os VGQS devem ser usados como ferramentas de auxílio na interpretação das concentrações de contaminantes nos sedimentos, pois não são definitivos nem apropriados se aplicados sozinhos para fins de regulamentação pois, dentre outras coisas, não há definição de VGQS para todas as substâncias, o uso de diferentes VGQS pode gerar resultados diversos.

Os valores Guias Canadenses, TEL e PEL foram desenvolvidos pelo GLNPO, adaptados e adotados como valores guia pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente e pelos estados norte-americanos da Flórida e do Alasca.

Os valores de TEL e PEL foram calculados a partir de tratamento estatístico de dados pré-existentes. Para a definição de TEL e PEL foram levados em consideração, além de dois valores de efeito, os valores de não-efeito. O valor mais baixo se refere ao nível de efeito limiar (do inglês: “threshold effect level” ou o TEL), que representa a concentração abaixo da qual os efeitos biológicos adversos ocorrem raramente, e um valor superior, nível de efeitos prováveis (do inglês: “probable effect level”, que define um nível acima do qual os efeitos adversos ocorrem freqüentemente. No cálculo de TELs e PELs, de acordo com a fórmula padrão, três intervalos de concentrações são definidos: (1) intervalo de efeito mínimo, dentro do qual efeitos adversos raramente ocorrem (isto é, menos do que 25% de efeitos adversos ocorrem abaixo de TEL); (2) intervalo de possível efeito, dentro do qual efeitos adversos ocorrem ocasionalmente (ou seja, o intervalo entre TEL e PEL) e (3) intervalo de provável efeito, dentro do qual efeitos biológicos adversos ocorrem freqüentemente (isto é, mais de 50% de efeitos adversos ocorrem acima de PEL).

No Brasil não existem VGQS regulamentados e validados por órgãos ambientais oficiais. Até o momento os estudos eram baseados apenas nas concentrações de contaminantes no sedimento, e alguns comparavam os resultados das concentrações químicas com valores de referência (“background”) e testes de toxicidade.

A Resolução CONAMA 344/2004 estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras e dá outras providências. Para a classificação do material a ser dragado, foram definidos critérios de qualidade, a partir de dois níveis, o nível 1 e o nível 2, que são os mesmo utilizados para o TEL e PEL, com exceção do cobre, que o valor do PEL passa de 70 para 197 mg/kg.

Existe um projeto desenvolvido em parceria das universidades, UFScar e UNICAMP, e a CETESB, conhecido como Projeto QualiSed que desenvolve um estudo de geração de bases técnico-científicas para a derivação de valores guias de qualidade de sedimentos e a proposição

de um programa de avaliação integrada de sedimentos numa seqüência integrada e hierárquica, que culmina na classificação dos sedimentos em estudo em classes da qualidade, propondo também, ações para remediação do problema.

Em relação a área de estudo o background é o *valor de referência* e foram definidos a partir da média das concentrações das amostras do lago que foram analisadas para o desenvolvimento deste trabalho. Assim, ao compararmos os valores – guias Canadenses, observamos que os valores das concentrações de background são mais restritivos, e são esses valores de background, que são considerados referências de qualidade para a concentração dos elementos da área.

As concentrações dos metais encontradas entre os valores de background e os valores de VGQS-PEL foram consideradas como limite intermediário, ou seja, *valor de prevenção* e acima do limite do VGQS-PEL, a concentração foi considerada crítica, ou seja *valor de intervenção*.

Em relação as análises granulométricas, foram realizadas pelo método da pipeta, segundo a metodologia da EMBRAPA (1999). A análise granulométrica descrita nesse método é com dispersão química e dispersão mecânica, sendo quantificadas as frações areia, silte e argila. Essa análise foi realizada no Laboratório de Geomorfologia do IGC/UFMG.

As análises mineralógicas foram efetuadas por meio da difratometria de raios-X pelo aparelho RIGAKU, modelo D/MAX-2B, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , corrente de 15 mA e voltagem de 40 KV do Laboratório de Mineralogia do DEGEO/UFOP/MG.

Para a preparação das amostras para o difratômetro, alguns cuidados técnicos especiais, como o controle do tamanho das partículas da amostra, devem ser tomados. Se a amostra for uma mistura de minerais, a dureza e hábito cristalino são diferentes e os minerais menos duros serão reduzidos de tamanho primeiro e passarão a proteger as partículas mais duras. Neste caso deve-se peneirar alternadamente para retirar os finos, e, ao se colocar a amostra no suporte, misturá-la bem.

A orientação preferencial é outro problema. Alguns minerais de fácil clivagem formam agulhas ou placas, e quando colocados no suporte de amostras e pressionados mostram orientação preferencial e aumento das intensidades dos picos correspondentes a este plano de clivagem. Para evitar este efeito, adiciona-se a esta mistura de minerais finos um material isotrópico que reduzirá a orientação preferencial. Outra maneira é misturar a amostra com um material amorfo (ex.: cera) e colocar a mistura num suporte de amostra sem exercer pressão na superfície, a fim de evitar a orientação preferencial.

Para o estudo de argilo-minerais usam-se amostras orientadas com a finalidade de reforçar as reflexões basais e facilitar a identificação dos minerais. Neste caso, a superfície da amostra deve ser plana, senão o alongamento e deslocamento do pico de difração ocorrerá e a

medida de intensidade será incorreta. A amostra é colocada sobre uma placa plana de uma lâmina de vidro e deixada secar, causando a orientação preferencial das fibras. A amostra é moldada por prensagem no estágio plástico e isto provoca a orientação preferencial nas camadas superficiais, o que intensifica as reflexões basais.

Existem grupos de argilo-minerais que exibem propriedades expansivas, assim, a adição de líquidos polares, como o glicol, a glicerina ou a água causam, devido sua entrada nos espaços interplanares, um aumento anômalo ou expansão dos seus espaçamentos.

Outra característica dos argilo-minerais é a presença de OH ou H<sub>2</sub>O na sua estrutura. A água pode ocupar os espaços interlamelares, e o aquecimento sob determinada temperatura pode eliminá-la, provocando modificações nas estruturas que são detectadas no difratograma de raios-X e que são úteis na identificação dos grupos de argilo-minerais.

Os difratogramas de amostras simplesmente orientadas, glicoladas e calcinadas servem para a identificação dos diferentes grupos de argilo-minerais.

Para análise das argilas usou-se duas metodologias:

1) Método Não Orientado (pó)- A amostra foi colocada numa lâmina de vidro com fenda no Difratômetro de Raios-X, num feixe de varredura de 0 a 80° (ângulo 2 Theta). Todos os minerais da amostra foram analisados.

2) Método Orientado (suspensão)- Colocou-se cerca de 100 mL da amostra num béquer de 200 mL, e acrescentou-se uma pitada de pirofosfato de sódio, completando-se com água destilada até completar o béquer. A homogeneização do material é feita usando um bastão com ponta de borracha. O material é levado ao banho de ultra-som por 3 minutos para desagregar o material argiloso. O sobrenadante é transferido para um tubo de ensaio que é completado com água destilada até a altura da linha do suporte do aparelho centrifugador, aonde a amostra foi levada por 8 minutos, com velocidade de 750 rotações por minuto (750 rpm). Transferiu-se o sobrenadante para outro tubo de ensaio e colocou-se novamente na centrífuga durante 38 minutos, à velocidade de 5000 rpm, para separar a fração menor que 0,004 mm (fração argila). O material de fundo foi utilizado para fazer as lâminas que foram estudadas de três formas distintas:

a) Amostra Natural - Após a secagem da lâmina à temperatura ambiente, ela foi passada no Difratômetro de Raios X, numa varredura de 0 a 32°C (ângulo 2 Theta). Todos os minerais da fração argila foram identificados.

b) Amostra Glicolada - Colocou-se a mesma num dessecador contendo glicol ( $C_2H_6O_2$ ) por 48 horas. A lâmina ficou posicionada sobre uma tela, próxima ao fundo do dessecador. Após este período, retirou-se a lâmina e a mesma foi novamente passada no Difratorômetro de Raios X. Aqui ocorreu a expansão de alguns picos.

c) Amostra Calcinada - Colocou-se a lâmina numa mufla com aquecimento gradativo até  $490^\circ C$ , temperatura na qual a amostra permaneceu por 4 horas. Após o calcinação, retirou-se a lâmina, aguardou-se o seu resfriamento e a ela foi novamente passada no Difratorômetro de Raios X em condições idênticas às anteriores. Neste caso, os picos dos minerais hidratados não apareceram.

Para o estudo das especiações químicas dos metais, executou-se o fracionamento das amostras pelo método de extração seqüencial da fração areia fina em 10 amostras de sedimento da última campanha, os quais possuíam maiores concentrações de metais pesados. O método foi adaptado do método de extração seqüencial desenvolvido por Egreja Filho (2000) para metais pesados em solos muito intemperizados.

A escolha das soluções extratoras inicia-se pela delimitação prévia das fases possíveis de serem fontes de metais pesados nos sedimentos utilizados. Em função das análises mineralógicas, do pH e do conhecimento sobre o processo de gênese desses sedimentos, acredita-se que as fases sólidas mais importantes sejam os minerais silicatados 1:1, representados pela caulinita; os óxidos de ferro de boa cristalinidade, como hematita e goethita; os óxidos de ferro de baixa cristalinidade, representados pela ferridrita; óxidos cristalinos de alumínio, como a gibbsita; e os componentes orgânicos, representados pelos ácidos húmicos.

O método constituiu-se de uma extração seqüencial em 7 frações, a saber: F1= metal solúvel e trocável ( $KNO_3$ ); F2= metal adsorvido especificamente com baixa intensidade ( $NaH_2PO_4$ ); F3= metal associado à fração orgânica ( $NaClO$  e EDTA); F4= metal ocluído em óxidos de ferro amorfo ( $NH_2OH.HCl/HCl$ ); F5= metal ocluído em óxidos de Al ( $NaOH/NaF/EDTA$ ); F6= metal ocluído em óxidos de Fe cristalinos ( $HCl/ac.$  Ascórbico/citrato de sódio); F7= fração residual ( $HNO_3/HCl/HF$ ).

Pesou-se 1,000 g de cada amostra, em duplicata, em tubo apropriado. A primeira fração, F1, que corresponde a forma solúvel e trocável, foi obtida pela extração com 20 mL de  $KNO_3$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com agitação à temperatura ambiente, por 30 minutos. Na fração F2, constituída por de metais adsorvidos especificamente (adsorção fraca) à caulinita e óxidos de Fe e Al, obtidos de 25 mL da mistura de  $NaH_2PO_4$  a  $0,16725 \text{ mol L}^{-1}$ , NaF a  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA a  $0,0083 \text{ mol L}^{-1}$ , com agitação por 30 minutos a  $70^\circ C$  e  $pH= 3,65$ . A fração F3, que retira os metais ligados à

matéria orgânica, constituiu-se de duas extrações seguidas, por 20 minutos de agitação, com a amostra a 70 °C, com 10 mL de NaOCl a 0,7 mol L<sup>-1</sup> e pH ajustado a 8,5 e uma extração com 10 mL de EDTA a 0,01 mol L<sup>-1</sup>, com 5 minutos de agitação à temperatura ambiente. Para obtenção da fração F4, constituída por metais ocluídos em óxidos de Fe amorfo através de 25 mL da mistura de NH<sub>2</sub>OH.HCl a 0,4 mol L<sup>-1</sup> e HCl a 0,25 mol L<sup>-1</sup>, com agitação por 20 minutos a 50 °C. Para a fração F5, fração de metais ocluídos ou adsorvidos muito fortemente nos óxidos de alumínio, utilizou-se uma extração com agitação por 20 minutos a 80 °C de 25 mL da mistura entre NaOH a 1 mol L<sup>-1</sup>, NaF a 0,05 mol L<sup>-1</sup> e EDTA a 0,025 mol L<sup>-1</sup>. A fração F6, fração de metais ocluídos ou adsorvidos muito fortemente nos óxidos de Fe cristalinos, consistiu na agitação da amostra, com 25 mL da mistura de entre HCl a 4,2 mol L<sup>-1</sup>, ácido ascórbico a 0,0375 mol L<sup>-1</sup> e citrato de sódio a 0,03 mol L<sup>-1</sup>, por 30 minutos a 70 °C. A última fração F7, foi realizada, por ataque ácido com HNO<sub>3</sub>, HCl e HF, concentrados, à quente em cadinhos de teflon e em digestor de microondas.

Os extratos foram recolhidos do sobrenadante após a centrifugação, e entre a aplicação de um extrator e outro, procedeu-se uma lavagem da amostra com água destilada, descartando o sobrenadante após nova centrifugação. Os metais de interesse de cada extrato foram analisados pelo ICP/OES do CPMT/IGC/UFGM, após apropriada diluição.

#### **4.4.2- Água**

Os metais foram diretamente analisados no Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, de Argônio (ICP-OES) do laboratório de geoquímica do CPMT/IGC/UFGM, equipamento Spectroflame M DOS tipo FMV 05/S/N 06/089 e os elementos maiores, Na e K foram analisados por um Fotômetro de Chama, equipamento Fotômetro de Chama Digital, marca Micronal modelo B462, numa faixa de medição de K e Na variando de 0 a 100 e resolução de leitura 0,01.

### **5.1- Introdução**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados do monitoramento das águas fluviais na área de estudo, e comparados aos resultados obtidos em outros estudos realizados nesta mesma área. Estes estudos são o próprio monitoramento realizado pela CMM, em pontos selecionados no rio São Francisco, nos córregos Barreiro Grande e Consciência, afluentes da margem direita do rio São Francisco, e considerados dentro da área de influência da fábrica de refino do zinco e resultados do trabalho de Lundhamer (1991)

### **5.2—Resultados dos Metais Pesados**

As tabelas 5.1, 5.3, 5.5 e 5.7 mostram as concentrações de metais (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) na água bruta, além de outros parâmetros, como pH e condutividade e alguns elementos maiores.



**Tabela 5.1-** Resultados da primeira campanha de amostragem de água para os pontos amostrados no período de dezembro de 2003.

PARÂMETROS/LOCALIZAÇÃO	PADRÃO CLASSE 2 (RES. CONAMA 357)	Lago	10	08	12	14	53	33	13	06	16	29	19	27	20	24	C1	26	25	
Zinco Total (mg/l Zn)	0,18	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	<0,5	<0,5	
Cádmio Total (mg/l Cd)	0,001	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	<0,5	<0,5	
Chumbo Total (mg/l Pb)	0,01	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	<0,5	<0,5	
Cobalto Total (mg/l Co)	0,05		<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	<0,5	<0,5	
Cobre Total (mg/l Cu)			<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	-	-	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	<0,5	-	<0,5	<0,5	
Cromo Total (mg/l Cr)	0,05		<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	-	<0,1	<0,1	
Níquel Total (mg/l Ni)	0,025		<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	<0,5	<0,5	
Manganês Total (mg/l Mn)	0,1		0,14	0,14	0,13	0,16	-	-	-	0,13	0,15	0,14	0,19	0,13	0,24	0,14	-	0,17	0,16	
Alumínio Total (mg/l Al)	0,1		1,17	1,09	1,12	1,12	-	-	-	1,04	1,13	1,63	1,07	1,11	1,10	1,08	-	1,66	1,90	
Cálcio Total (mg/l Ca)			6,08	6,50	6,76	6,54	-	-	-	6,77	6,40	6,69	6,78	6,53	6,30	6,16	-	6,78	6,96	
Potássio Total (mg/l K)			2,38	2,11	2,47	2,56	-	-	-	2,34	2,42	2,51	2,47	2,40	2,54	2,49	-	2,47	2,54	
Magnésio Total (mg/l Mg)			1,46	1,43	1,46	1,59	-	-	-	1,48	1,52	1,45	2,58	1,44	3,64	1,43	-	1,85	1,63	
Sódio Total (mg/l Na)			2,44	2,08	2,39	2,75	-	-	-	2,26	2,39	2,32	2,46	2,17	2,53	2,32	-	2,21	2,17	
Sílica Total (mg/l Si)			0,46	0,45	0,48	0,46	-	-	-	0,45	0,44	0,55	0,45	0,45	0,46	0,44	-	0,55	0,59	
Ferro Total (mg/l Fe)			-	0,65	0,66	0,61	0,75	-	-	-	0,59	0,72	0,98	0,79	0,61	0,75	0,77	-	0,97	1,62
Condutividade elétrica, 25°C (µS/cm <sup>-1</sup> )	100*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
pH	6 a 9	-	6,88	7,0	7,1	6,8	-	-	-	7,2	5,2	7,25	6,7	7,27	6,7	7,14	-	7,25	7,15	

Os elementos selecionados nos pontos analisados tiveram concentrações abaixo do limite de detecção do aparelho para a coleta do mês de dezembro (tabela 5.2). A faixa de pH determinado é bastante próxima da neutralidade (6,4 a 7,2), estando dentro do estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005, que estabelece valores de 6,0 a 9,0 para águas de todas as classes. Apenas o ponto 16 possui valor mais baixo, com pH 5,2 próximo a captação de água da CMM. No dia da amostragem de água, observou-se um grande acúmulo de matéria orgânica, o que pode ser a causa da acidez da água.

O pH é um dos principais fatores determinantes de especiação geoquímica dos metais, a sua distribuição entre a fase dissolvida e particulada, e, conseqüentemente, a maior ou menor disponibilidade dos íons (Jenne & Luoma, 1975; in Laybauer 1995). O pH básico favorece as formas particuladas e coloidais dos metais, a decantação desses, para o compartimento sedimentar, onde podem ficar retidos e considerados poucos biodisponíveis. Já em meio ácido à neutro, predominam as formas iônicas do metal, na fase dissolvida.

O alumínio, o ferro e o manganês são considerados importantes elementos constituintes dos solos e substratos rochosos, considerados compostos naturais das águas que drenam a bacia do Rio São Francisco, no território mineiro. A concentração desses elementos em água está em desacordo com o estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 (acima do padrão) em quase todo o território mineiro.

Contudo, os valores extremamente elevados denotam a interferência das atividades antrópicas. No caso do alumínio, o aumento de sua concentração está associado com o período de chuvas. O alumínio e o manganês apresentam concentrações superiores ao padrão em todos os pontos monitorados a longo do SF e estão representadas em vermelho.

Os elementos Ca, Mg, K e Na são facilmente lixiviados sob condições de intemperismo intenso e são altamente solúveis, o que torna comum que suas concentrações nos rios sejam maiores em período de chuva. A média, desvio padrão, valores máximo e mínimo dos elementos maiores e do pH podem ser vistos na tabela 5.2.

Tabela 5.2- Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo dos elementos maiores da campanha de dezembro de 2003.

Parâmetro	Mn mg/l	Al mg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Si mg/l	Fe mg/l	pH
Média	0,155	1,248	6,558	2,438	1,743	2,345	0,479	0,805	6,895
Desvio Padrão	0,031	0,283	0,266	0,119	0,663	0,179	0,050	0,274	0,549
Valor Máximo	0,240	1,900	6,960	2,560	3,640	2,750	0,590	1,620	7,270
Valor Mínimo	0,130	1,040	6,080	2,110	1,140	2,080	0,440	0,590	5,200

Tabela 5.3- Resultados da segunda campanha de amostragem de água para os pontos amostrados no período de março de 2004 .

PARAMETROS/LOCALIZAÇÃO	PADRÃO CLASS E 2 (RES CONAMA 357)	Lago	10	08	12	14	53	33	13	06	16	29	19	27	20	24	C1	26	25
Zinco Total (mg/l Zn)	0,18	<0,5	-	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cádmio Total (mg/l Cd)	0,001	<0,5	-	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Chumbo Total (mg/l Pb)	0,01	<0,5	-	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cobalto Total (mg/l Co)	0,05	<0,5	-	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cobre Total (mg/l Cu)		<0,10	-	<0,10	<0,10	<0,10	-	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cromo Total (mg/l Cr)	0,05	<0,5	-	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Níquel Total (mg/l Ni)	0,025	<0,5	-	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Manganês Total (mg/l Mn)	0,1	0,05	-	0,06	0,05	0,05	-	-	0,06	0,06	0,08	0,06	0,36	0,13	0,61	0,14	0,50	0,14	0,07
Alumínio Total (mg/l Al)	0,1	0,89	-	1,07	1,07	1,13	-	-	1,55	1,11	1,10	1,09	1,12	1,11	1,49	1,08	1,23	1,14	1,16
Cálcio Total (mg/l Ca)		5,48	-	4,68	4,89	0,96	-	-	4,86	4,94	4,82	4,55	8,20	5,31	10,61	6,16	6,25	5,65	4,66
Potássio Total (mg/l K)		2,75	-	13,21	4,47	0,71	-	-	4,90	4,90	4,05	3,37	3,76	3,84	4,26	2,49	1,88	3,84	6,82
Magnésio Total (mg/l Mg)		1,46	-	1,28	1,32	1,46	-	-	1,34	1,34	1,24	1,29	7,89	2,97	8,51	1,43	3,37	3,24	1,56
Sódio Total (mg/l Na)		2,62	-	2,02	1,79	3,12	-	-	1,93	1,63	1,91	1,96	2,02	2,00	2,19	2,32	2,71	1,93	1,96
Sílica Total (mg/l Si)		4,89	-	4,97	5,00	7,39	-	-	5,18	5,01	4,92	0,55	5,00	5,01	4,38	0,44	5,32	4,95	4,91
Ferro Total (mg/l Fe)		0,28	-	0,79	0,76	0,52	-	-	0,89	0,80	0,81	0,78	0,94	0,78	1,22	0,75	1,66	0,93	0,81
Condutividade elétrica, 25°C (µS/cm <sup>-1</sup> )	100*	57,5	-	48,4	46,1	46,9	-	-	47,6	46,0	49,3	49,0	134,0	68,4	170,0	45,6	88,7	72,6	50,0
pH	6 a 9	5,97	-	7,75	8,20	5,17	-	-	6,01	6,33	6,28	6,20	6,26	6,05	6,09	6,00	7,57	6,03	6,06

Nessa campanha, o ponto 14 (tabela 5.3) apresentou pH mais baixo, no ponto localizado no lago (Lago), dando um caráter levemente ácido as águas.

A condutividade é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. De acordo com CONAMA 357/2005, níveis superiores a 100mS/cm indicam ambientes impactados. A dissolução de eletrólitos em água aumenta a sua condutividade e, dependendo da concentração de eletrólitos totais dissolvidos, pode conferir ao meio características eletroquímicas que o tornam altamente corrosivo.

A condutividade alta a partir dos pontos sob a influência da fábrica (ponto 27), demonstrou a grande influência da CMM na qualidade das águas do rio, com a introdução de íons.

Os valores muitos elevados encontrados para as medidas da condutividade elétrica das amostras de água, nos pontos 27, 20 e 24, evidenciaram a presença de altas concentrações de sais ou ácidos em solução, caracterizando assim interferências antrópicas. A causa pode ser o lançamento de despejos industriais e/ou esgotos domésticos.

A concentração dos íons ou complexos do alumínio e o manganês ainda continuam superiores ao padrão, sendo o manganês a partir da CMM.

Os valores das duas campanhas (dez/3003 e março/2006) apresentaram médias de concentrações bem semelhantes, com exceção das concentrações do potássio total e silício total, cujas médias estavam mais altas na primeira campanha (Tabela 5.2 e 5.4).

Tabela 5.4- Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo dos elementos maiores da campanha de março de 2004.

Parâmetro	Mn mg/l	Al mg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Si mg/l	Fe mg/l	pH	Condutividade $\mu$ S/cm
Média	0,161	1,155	5,465	33,852	2,647	2,139	4,528	0,848	6,398	68,007
Desvio Padrão	0,179	0,164	2,052	114,329	2,378	0,396	1,763	0,302	0,801	36,903
Valor Máximo	0,610	1,550	10,610	447,000	8,510	3,120	7,390	1,660	8,200	170,000
Valor Mínimo	0,050	0,890	0,960	0,710	1,240	1,630	0,440	0,280	5,170	45,600

Os resultados obtidos e apresentados nas tabelas 5.5 e 5.7 apontam as concentrações dos metais nas águas em per período chuvoso, demonstrando que as concentrações dos metais atendem à legislação em vigor.

Em relação ao pH, em cada campanha, pontos específicos apresentaram valores levemente mais ácidos, porém foi na 4ª campanha (tabela 5.7) que o pH tendeu a valores

levemente baixos em diversos pontos. Isto pode ser explicado por precipitação pluviométrica elevada e solo protegido por cobertura vegetal existindo uma certa quantidade de CO<sub>2</sub> derivado da atividade bacteriana que favorece a decomposição de organismos mortos, notadamente de vegetais gerando de ácidos húmicos e fúlvicos, e conseqüentemente, uma redução do pH (Baird, 2002). A dissolução deste CO<sub>2</sub> na água do solo depende da sazonalidade e da pluviosidade, o que significa que quanto maior a chuva maior a quantidade de CO<sub>2</sub> e assim, maior acidez.

Tabela 5.5- Resultados da terceira campanha de amostragem de água para os pontos amostrados no período de outubro de 2005.

PARÂMETROS/LOCAÇÃO	PADRÃO CLASSE 2 (RES CONAMA 357)	Lago	10	08	12	14	53	33	13	06	16	29	19	27	20	24	C1	26	25
Zinco Total (mg/l Zn)		0,011	-	-	<0,003	-	0,0058	<b>1,385</b>	0,0087	0,0031	0,0145	-	0,0891	<0,003	0,0805	<0,003	0,0229	0,0514	<0,003
Cádmio Total (mg/l Cd)		<0,008	-	-	<0,008	-	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	-	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008
Chumbo Total (mg/l Pb)	<b>0,01</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cobalto Total (mg/l Co)	<b>0,05</b>	<0,015	-	-	<0,015	-	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	-	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Cobre Total (mg/l Cu)		<0,0025	-	-	<0,0025	-	0,0111	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	-	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	0,00337	<0,0025	<0,0025
Cromo Total (mg/l Cr)	<b>0,05</b>	<0,010	-	-	<0,001	-		<0,001	<0,001	<0,001	<0,010	-	<b>0,0649</b>	<0,001	<0,001	0,0330	<0,001	<0,001	<0,001
Níquel Total (mg/l Ni)	<b>0,025</b>	<0,002	-	-	<0,002	-	<0,002	<0,002	<0,0020	<0,002	<0,0020	-	<0,0020	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,0020	<0,002
Manganes Total (mg/l Mn)	<b>0,1</b>	0,0198	-	-	0,0127	-	0,0125	0,594	0,0179	0,0114	0,0142	-	0,0274	0,0135	0,0228	0,0114	<b>0,537</b>	0,022	0,0129
Alumínio Total (mg/l Al)	<b>0,1</b>	<b>0,211</b>			0,0219		0,0297	<b>0,226</b>	0,0461	0,0294	0,0181	-	0,0248	0,0434	0,0203	0,0169	<b>0,809</b>	0,0245	0,0158
Ferro Total (mg/l Fé)		0,204	-	-	0,0372	-	0,0389	2,829	0,0977	0,0380	0,0455	-	0,0649	0,0451	0,0531	0,0329	2,835	0,0438	0,0457
Condutividade elétrica, 25°C (µS/cm <sup>-1</sup> )	<b>100*</b>	60,7	-	-	57,5	-	50,9		54,7	55,6	54,2	-	51,0	47,2	49,2	47,2		56,0	45
pH	<b>6 a 9</b>	6,7	-	-	6,3	-	6,4	7,0	6,6	6,8	6,0	-	6,9	6,8	<b>5,9</b>	6,3	6,0	6,7	6,0

Tabela 5.6- Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo dos elementos

Parâmetro	Zn mg/l	Cr mg/l	Mn mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	pH	Condutividade µS/cm
Média	0,167	0,049	0,095	0,105	0,458	6,457	52,820
Desvio Padrão	0,429	0,023	0,200	0,206	1,007	0,378	4,478
Valor Máximo	1,385	0,065	0,594	0,809	2,835	7,000	60,700
Valor Mínimo	0,003	0,033	0,011	0,015	0,033	5,900	45,000

Tabela 5.7- Resultados da quarta campanha de amostragem de água para os pontos amostrados no período de março de 2006.

PARÂMETROS	PADRÃO CLASSE 2 (RES CONAMA 357)	Lago	10	08	12	14	53	33	13	06	16	29	19	27	20	24	C1	26	25
Zinco Total (mg/l Zn)	0,18	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	-	0,0193	0,0057	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,089	<0,0003	0,1000	<0,0003	0,0249	0,0728	<0,0003
Cádmio Total (mg/l Cd)	0,001	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	-	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008
Chumbo Total (mg/l Pb)	0,01	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cobalto Total (mg/l Co)	0,05	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Cobre Total (mg/l Cu)		<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033
Cromo Total (mg/l Cr)	0,05	-	-	-	-	-	0,0003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0053	-
Níquel Total (mg/l Ni)	0,025	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171	<0,0171
Manganes Total (mg/l Mn)	0,1	<0,0029	0,022	0,0107	0,0369	0,0118	0,1286		0,0571	0,0133	0,0563	0,0248	<0,0029	0,0267	0,0546	0,033	0,0157	0,0517	0,0287
Alumínio Total (mg/l Al)	0,1	0,0376	0,267	0,3586	0,3889	0,3281	1,107		0,3762	0,2469	0,3581	0,4169	0,0872	0,3703	0,3529	0,4126	0,658	0,63	0,2846
Magnésio Total (mg/l Mg)		0,52	0,618	0,62	0,789	0,632	0,538		0,891	0,603	0,865	0,4078	0,886	0,991	0,817	0,753	0,2497	0,507	0,4033
Ferro Total (mg/l Fe)		0,1987	0,4012	0,4015	0,467	0,3281	0,769	0,769	0,554	0,3807	0,507	0,4477	0,0493	0,4483	0,4772	0,4711	0,4767	0,544	0,524
Condutividade elétrica, 25°C (µS/cm)	100*	42	39,7	39,9	38,9	39,4	-	42,0	41,8	40,06	41,2	39,00	42,3	38,5	43,2	38,8	14,5	39,5	38,8
pH	6 a 9	6,8	5,6	6,4	6,0	5,9	-	6,8	5,8	5,4	6,3	6,4	5,0	5,9	5,6	6,1	5,9	5,8	5,9

Tabela 5.8- Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo dos elementos maiores da campanha de março de 2006 .

Parâmetro	Zn mg/l	Cr mg/l	Mn mg/l	Al mg/l	Mg mg/l	Fe mg/l	PH	Condutividade μS/cm
Média	0,052	0,003	0,038	0,393	0,652	0,456	5,9875	38,798
Desvio Padrão	0,040	0,004	0,030	0,239	0,204	0,168	0,480	6,432
Valor Máximo	0,100	0,005	0,129	1,107	0,991	0,769	6,800	43,200
Valor Mínimo	0,006	0,000	0,011	0,038	0,250	0,049	5,000	14,500

Com base nas tabelas 5.5 e 5.7, constata-se que a concentração do zinco esteve acima do padrão legal no ponto amostrado nas águas do Córrego Barreiro Grande, cujo valor está 7,6 vezes maior que o limite estabelecido pelo CONAMA 357/2005.

A presença de zinco no Córrego Barreiro Grande deve-se ao passivo ambiental existente no fundo do seu leito. Ressalta-se que, apesar da CMM ter interrompido o lançamento de rejeitos no córrego Barreiro Grande, há muitos anos, o zinco continua sendo disponibilizado para o rio São Francisco, por meio desse curso d'água. Segundo Mosetto (2003), nos EUA, e em várias outras partes do mundo, reconheceu-se que, os compostos tóxicos presentes nos sedimentos dos rios, lagos, áreas alagáveis e corpos de água de regiões costeiras têm o potencial de desencadear uma degradação ambiental continuada mesmo nos casos onde a coluna d'água desses ambientes estejam dentro de critérios 'aceitáveis' de qualidade segundo os padrões vigentes. Reconhece-se também que, sedimentos contaminados, podem causar impactos negativos à qualidade da água mesmo após a interrupção da descarga de efluentes ou abatimento completo das emissões ao corpo receptor.

Comparando-se as concentrações dos elementos das quatro campanhas com os dados volumétricos de precipitação, observou-se que em outubro de 2005, cuja pluviosidade foi a mais baixa das três (considerando que dezembro de 2003 seja superior a 100), alguns dos metais como o alumínio, ferro e manganês também tiveram suas concentrações mais baixas. Isto pode indicar uma diminuição de material em suspensão e coloidal nas águas fluviais.

Os gráficos das figuras 5.2 a 5.15, apresentam as comparações espaciais das concentrações dos elementos que apresentaram valores superiores aos padrões estabelecidos (CONAMA 357/2005).

Em relação à concentração do elemento zinco em amostras da margem direita há uma pequena elevação de sua concentração (figura 5.1), mesmo que inferior ao padrão da legislação, e essa alteração ocorre justamente a partir do ponto de influência da CMM e também é visível a alta concentração desse elemento no Córrego Barreiro Grande, porém isso não é observado em



geral nas amostras obtidas no rio São Francisco, mesmo a partir da confluência desses dois rios, mostrando o grande poder de diluição que o rio São Francisco possui.

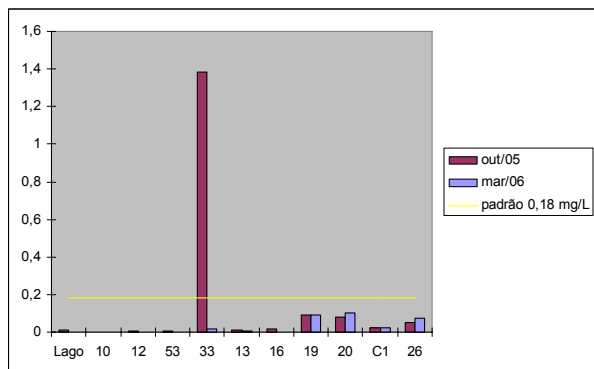


Figura 5.1- Distribuição do Zinco total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

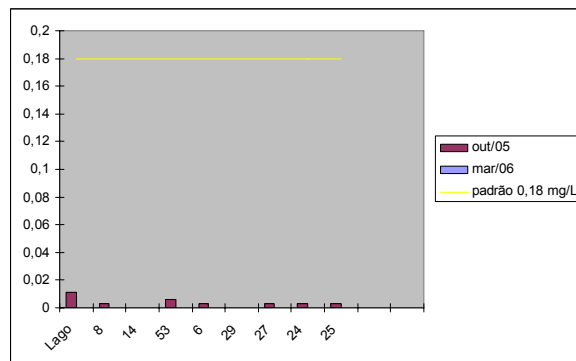


Figura 5.2- Distribuição do Zinco total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

Em relação ao elemento cromo (figuras 5.3 e 5.4), suas concentrações em amostras aumentam na margem à direita em a partir da influência da fábrica da CMM, comportamento semelhante ao do zinco e também na margem esquerda, a partir a jusante do córrego Consciência. Essas concentrações diminuem ao longo do rio São Francisco, de acordo com a área investigada.

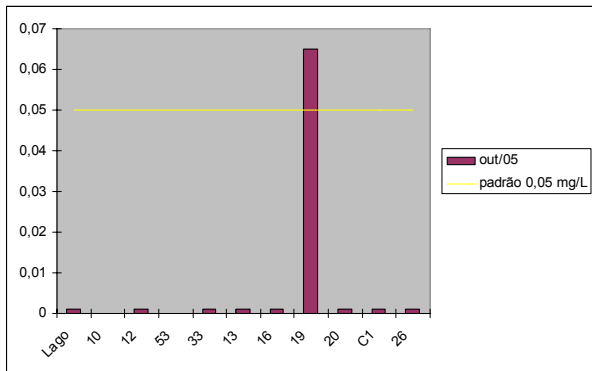


Figura 5.3- Distribuição do Cromo total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

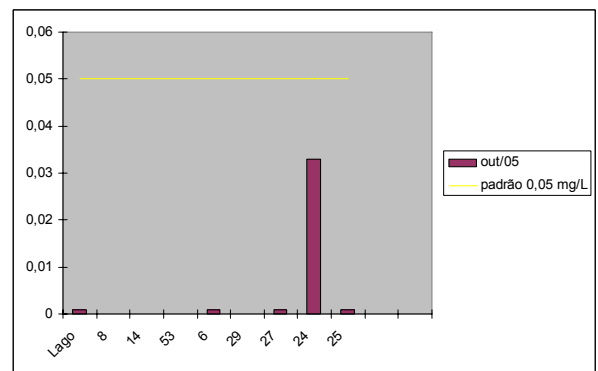


Figura 5.4- Distribuição do Cromo total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

O elemento alumínio (figuras 5.5 e 5.6), como já foi discutido anteriormente, apresentou valores elevados principalmente em amostras da campanha de março de 2006.

Em relação a localização das amostras nas margens do rio, não se observou nenhuma tendência a maiores concentrações devido ao fator de distribuição espacial.

Porém, é nítida a elevada concentração desse elemento nos córregos Barreiro Grande e Consciência, que por se tratarem de cursos d'água menores e por estarem sofrendo processos de solapamento e erosões em seus leitos. Devido a falta das matas ciliares, eles também recebem grande quantidade de material lixiviado por agentes como a chuva e o vento.

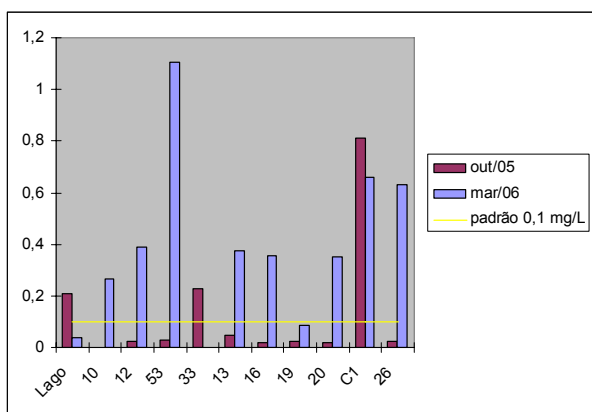


Figura 5.5- Distribuição do Alumínio total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

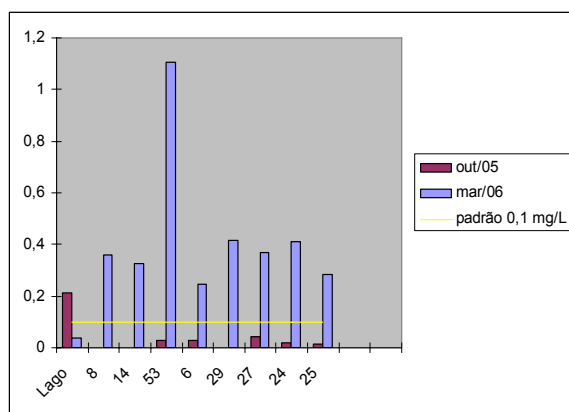


Figura 5.6- Distribuição do Alumínio total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

A concentração do elemento manganês (figura 5.7 e 5.8), mostra valores mais altos em amostras da margem direita do rio SF e apresentam-se concentrações elevadas nos córregos Barreiro Grande (ponto 33) e Consciência (ponto C1) como já descrito anteriormente para o alumínio.

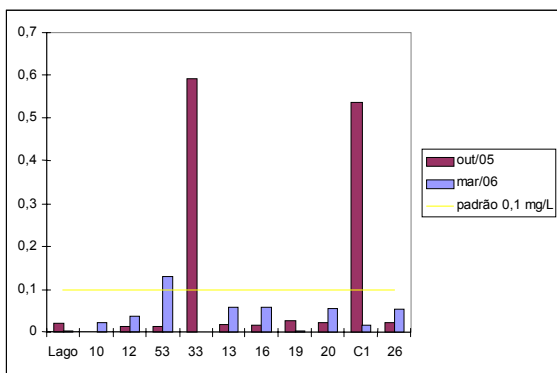


Figura 5.7- Distribuição do Manganês total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

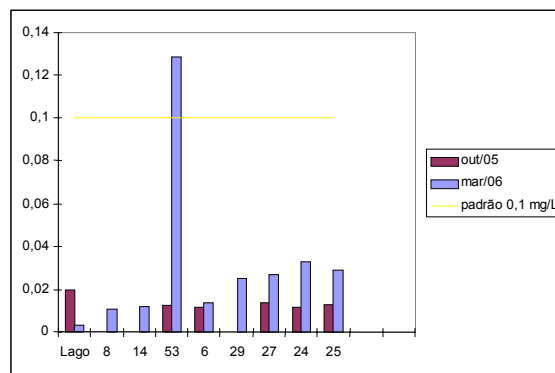


Figura 5.8- Distribuição do Manganês total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

O ferro total (figuras 5.9 e 5.10) não é citado na legislação (CONAMA 357/2005) e sim o ferro dissolvido, por isso não se fez nenhuma comparação. O ferro é um elemento muito abundante no substrato e em vários solos, tendendo a concentrações elevadas, e esse fato também é agravado nos períodos chuvosos pelo mesmo fato já descrito para o alumínio e manganês.

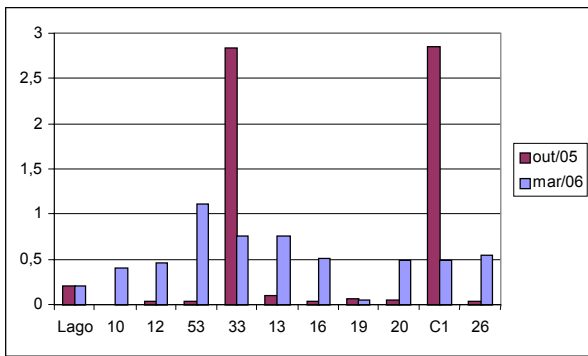


Figura 5.9- Distribuição do Ferro total na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

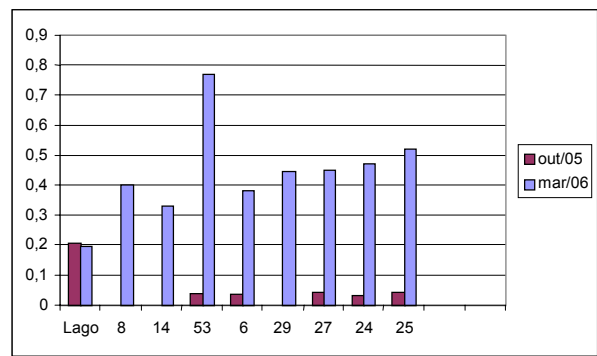


Figura 5.10- Distribuição do Ferro total na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

Em relação ao pH (figuras 5.11 e 5.12), seu valor em relação às margens não sofre alterações como a condutividade (figuras 5.13 e 5.14) também, apresentando valores bem próximos.

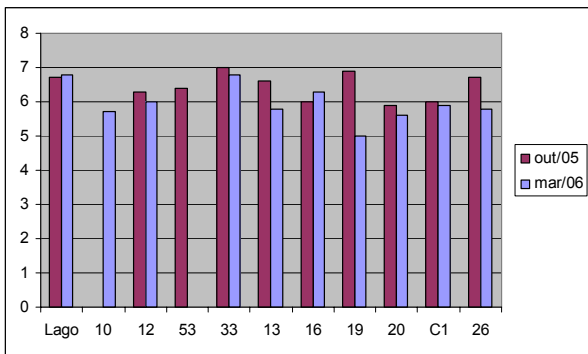


Figura 5.11- Distribuição do pH na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

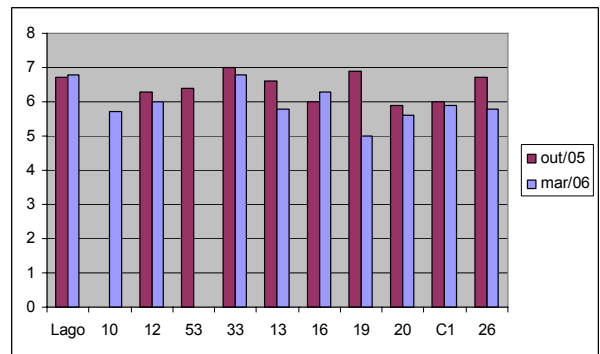


Figura 5.12- Distribuição do pH na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

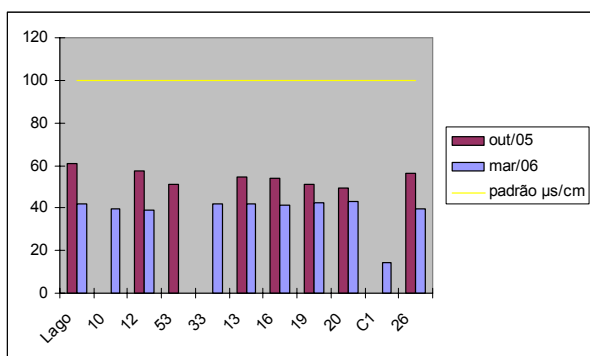


Figura 5.13- Distribuição da condutividade na margem direita do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

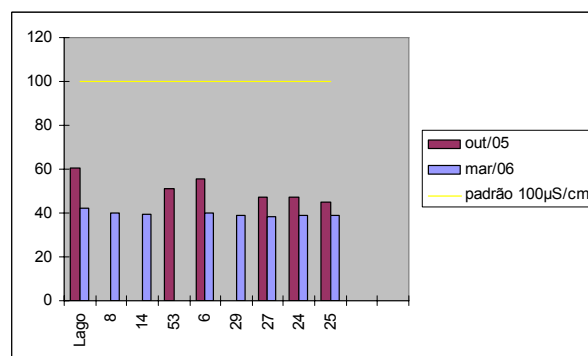


Figura 5.14- Distribuição da condutividade na margem esquerda do rio São Francisco, campanhas de outubro de 2005 e março de 2006.

### 5.3—Comparação dos resultados encontrados da área com outros trabalhos

O relatório do CETEC (1980), com o objetivo de estabelecer normas e padrões adequados às características do Brasil, em termos de poluição ambiental por metais pesados, apresentou resultados do monitoramento no período entre 1979 a 1980, onde um dos pontos localiza-se no rio São Francisco, a jusante da barragem de Três Marias.

O monitoramento na área foi realizado pelo CETEC, na época em que a CMM lançava toda a lama proveniente dos filtros utilizados no processo industrial na água, sem critérios ambientais adequados. A maior concentração de Zn encontra-se nestes lamas.

Assim, a análise das fontes de águas, brotando nas margens do rio São Francisco, que recebiam os efluentes líquidos que percolavam o terreno contaminado pela lama e que acabava por atingir o nível d'água, apresentaram valores até em torno de pH=3,5 e concentração de zinco entre 1.500 a 1.920 mg/l.

O teor de metais pesados, avaliados pelo CETEC (1980), nos quatro pontos indicados na figura 4.3, podem ser vistos nas tabelas em anexo.

Entre as análises realizadas foram incluídos outros metais, devido à necessidade de se conhecer as concentrações de ocorrência natural de alguns metais, em águas superficiais.

Pelas análises realizadas, as águas do rio São Francisco, em seu estado normal, tinham as seguintes características físico-químicas, nos locais amostrados: pH ao redor de 7,0; dureza baixa (< 30 mg/l de CaCO<sub>3</sub>); oxigênio dissolvido ao redor de 85% da saturação na superfície, podendo chegar a menos de 50% próximo ao fundo do rio e baixo teor de matéria orgânica biodegradável (a maior DBO<sub>5</sub> verificada foi de 6,3 mg/l).

De maneira geral, a dureza baixa aumenta a toxicidade de metais pesados e a alcalinidade, e variando de 20,0 até 25,0, indica que aquelas águas são bastante susceptíveis às quedas de pH pela introdução de íons  $H_3O^+$ .

As concentrações de metais analisados encontrados no Rio São Francisco foram, em geral, inferiores aos padrões DN-COPAM 10/86. O único metal que apresentou concentrações com a possibilidade de comprometer a vida aquática do rio foi o zinco. Analisando a uniformidade nas concentrações detectadas em todas as verticais da estação 1, concluiu-se sobre a ausência de influência da CMM neste local. As concentrações medidas representam, provavelmente, aquelas encontradas naturalmente nas águas do rio.

A partir da estação 2, situada no início da área de influência direta da fábrica de Zn da CMM, observou-se um aumento nas concentrações de zinco detectadas na margem direita do rio, ou seja na parte que recebia diretamente os lançamentos de efluentes. Fato similar ocorreu nas estações 3 e 4, sendo que na estação 4 ocorreram as maiores concentrações desse elemento, 1,44 a 1,46 mg/l

No relatório, três aspectos importantes foram levantados, a persistência de concentrações anômalas de zinco em amostras de toda a margem direita do rio, a ocorrência das maiores concentrações na estação 4, a mais distante dos locais de lançamento, e a verificação desses fatos em períodos de elevada pluviosidade, dezembro a fevereiro. A primeira observação mostra que não ocorre uma diluição dos efluentes em todo o corpo d'água do rio, mas preferencialmente transporte e concentração na margem direita, e que este fato continua persistindo além da estação 4. A segunda indica a existência de áreas de acúmulo de efluentes após a confluência com o Ribeirão Consciência e a terceira salienta que as condições críticas, quanto às concentrações elevadas de zinco nas águas do rio, coincidem com o período de chuvas.

Comparando-se os valores obtidos pelo CETEC com os de hoje observa-se que, com exceção do ponto 33 na campanha de outubro de 2005, mais nenhum ponto apresentou valores tão altos.

Ao comparar os resultados do alumínio e manganês, do CETEC (1980) aos obtidos neste trabalho, observa-se que houve um aumento em suas concentrações.

Quanto ao relatório do IGAM, o último monitoramento já publicado, relativo ao primeiro trimestre de 2004, o IQA (Índice de Qualidade das Águas) do ponto a jusante de Três Marias, localizado a cerca de 6,0 km do vertedouro da Barragem da CEMIG, como pode ser visto na figura 3.7, foi considerado médio e a CT (Contaminação por tóxicos) foi considerada alta. Em 2005, o IQA foi médio (faixa que varia de 50 a 70), passando de 66,05% dos pontos no ano de 2004 para 67,01% dos pontos em 2005, mostrando uma pequena melhora em relação a 2004. Os parâmetros responsáveis por isso foram as coliformes termotolerantes e a turbidez, relacionados aos lançamentos de esgotos domésticos "in natura" nos corpos d'água e ao assoreamento dos rios da região, respectivamente. Em relação a CT média também houve uma melhora, em 2004 era de 8% e 2005

passou para 42%. Para a área a jusante do reservatório de Três Marias o IQA passou de médio para bom e a CT passou de alta (devido aos fenóis) para baixa segundo IGAM (2004).

O IQA é um índice desenvolvido para avaliar o impacto de esgotos domésticos nas águas utilizadas para o abastecimento público, e sua classificação na área se deve aos parâmetros fosfato, coliformes totais e fecais nas águas, que estão em desacordo com o limite de Classe 2 estabelecido pela CONAMA 357/2005 para esses parâmetros. Além destes, outro elemento diferencia, o teor de oxigênio dissolvido-OD. Essa situação tem sido observada na série histórica dos níveis de oxigênio dissolvido nesta estação de monitoramento, estando associada, especialmente, à regra de operação do reservatório. Quanto à CT, foi considerada alta devido ao índice de fenóis que tornou-se pior em relação ao ano de 2003. O teor de zinco total no último trimestre de 2004, cuja amostragem foi em fevereiro, foi acima do permitido, com 0,25 mg/l. Deve-se mencionar que as águas do trecho em análise são enquadradas pela CONAMA 357/2005 como classe 2, que são águas destinadas, a- ao abastecimento doméstico após tratamento convencional; b- à proteção das comunidades aquáticas; c- à recreação de contato primário (natação, esqui-aquático e mergulho); d- à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; e- à criação natural e/ou intensiva (agricultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Outros estudos como, o de Mozeto (2005), também analisaram as concentrações de metais em amostras, conforme distribuição da figura 5.17. Os resultados das análises dos metais que apresentaram concentrações superiores aos seus respectivos limites de detecção, estão representados na tabela 5.9.

Tabela 5.9- Comparação dos resultados da campanha de amostragem de água para os pontos correspondentes das campanhas do período de junho de 2006 realizada por Mozeto (2006) e março de 2006.

Ponto	Padrão CONAMA 357/05	SF0	Lago	SF1	12	SF2	16	SF3	19	SF4	20
Zn mg/l	0,180	0,040	<0,00 03	0,115	<0,00 03	<0,02 0	<0,00 03	0,156	<0,00 03	0,121	<0,00 03
Pb mg/l	0,010	0,003	<0,05	0,008	<0,05	0,002	<0,05	<0,00 1	<0,05	0,002	<0,05
Mn mg/l	0,1	<0,1	<0,02 9	0,104	0,036 9	<0,1	0,056 3	0,747	<0,00 29	0,122	0,054 6
Cu mg/l	0,009	<0,00 8	<0,00 33	0,045	<0,00 33	<0,00 8	<0,00 33	<0,00 8	<0,00 33	<0,00 8	<0,00 33

A tabela 5.9 compara as concentrações de metais selecionados, em amostras de campanhas realizadas no período chuvoso e no período de seca. O resultado do período de seca (junho de 2006) foi extraído do relatório de Mozeto et al (2006). Os valores em vermelho, significam concentrações superiores ao padrão CONAMA 357/2005, para Classe 2. Observa-se que para o zinco todos os valores da campanha de junho de 2006 foram superiores à campanha de março de 2006, porém nenhum valor ultrapassou a limite legal para águas de classe 2. Em relação aos metais pesados chumbo e cobre, os seus respectivos limites de detecção não possibilitam fazer comparações de sazonalidade.

O manganês também apresentou valores bem elevados na campanha de junho, e em alguns casos superiores ao recomendado pela legislação. Isso pode ser explicado pela influência antrópica, pois os pontos com esses valores altos, estão localizados nas áreas que poderiam ser consideradas como as “mais impactadas”, como é o caso da confluência com os córregos Barreiro Grande e Consciência, e nas proximidades do dique da CMM.

A CMM também instalou pontos de monitoramento, distribuídos na área de sua influência direta e indireta do empreendimento. Estes pontos localizam-se, um a montante da CMM, no rio São Francisco (SF1) (figura 5.15) e os dois outros a jusante dessa Companhia, no mesmo rio (SF4 e SF5) (figuras 5.16 e 5.17).

As concentrações dos pontos no rio São Francisco apresentam todos um mesmo comportamento, porém, nos pontos a jusante da CMM, as concentrações de zinco são um pouco mais altas do que nas do ponto a montante. No mês de fevereiro de 2003, todos os pontos mostraram picos na concentração de zinco, sendo o SF5 (figura 5.17), o mais alto, com 0,98 mg/l. Esse fato também



foi confirmado pelo IGAM no mesmo ano, em seu ponto de monitoramento, que fica mais afastado da CMM. Devido a maior distância da fábrica, o resultado do IGAM apresentou valores mais baixos, de em torno de 0,25 mg/l.

No ponto SF1 (figura 5.15) outro pico volta a ocorrer em 2003, no mês de maio, chegando a 0,68 mg/l. As médias de concentração de zinco, nos três pontos, estão abaixo do padrão DN COPAM 10/86, com 0,12 mg/l, 0,12 mg/l e 0,13 mg/l, respectivamente para os pontos SF1, SF2 e SF4.

As médias do pH nos pontos de amostragem do Rio São Francisco também são próximas da neutralidade, porém com valores mais altos em relação ao monitoramento do CETEC (1980)

Comparando-se, também, os resultados de monitoramento da CMM e do IGAM em 2003, percebe-se que os valores de pH da campanha da CMM são mais básicos.

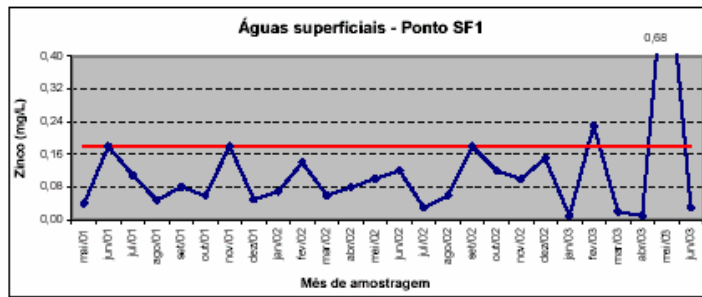


Figura 5.15- Monitoramento da qualidade das águas superficiais no ponto SF1-rio São Francisco- parâmetro zinco (CMM, 2003).

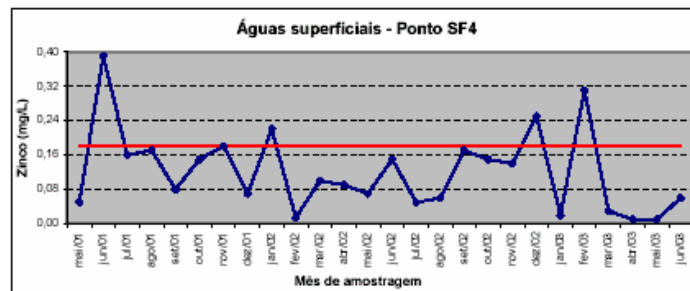


Figura 5.16- Monitoramento da qualidade das águas superficiais no ponto SF4-rio São Francisco- parâmetro zinco (CMM, 2003).

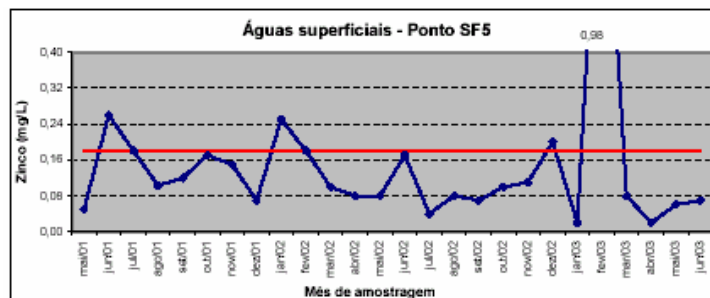


Figura 5.17- Monitoramento da qualidade das águas superficiais no ponto SF5-rio São Francisco- parâmetro zinco (CMM, 2003).

No trabalho de Lundhamer (1991) os pontos amostrados em 1991 estão distribuídos segundo a figura 5.18.

Esse trabalho apresentou valores bem mais elevados que os atuais, provavelmente resultados da falta de cuidados e política ambiental nesta época (tabela 5.10). Todo efluente gerado pelo processamento de zinco, na lavagem das áreas internas da fábrica, dos filtros e dos esgotos sanitários foram enviados a dois decantadores, onde ocorreu a adição de um agente flocculante. Após este tratamento, o líquido era introduzido no Ribeirão Consciência (pontos 9 e 11).

A lama proveniente dos filtros e em cuja composição encontra-se o zinco em maior concentração em conjunto com outros elementos, era depositado no terreno da fábrica através de uma correia transportadora, sem maiores critérios.

A parte líquida percolou pelo terreno, apresentando diversos pontos de ressurgência nas margens do rio, em frente à CMM nas margens do Rio São Francisco ( pontos 5, 6 e 8).

O efluente da eletrólise e a água de refrigeração da fábrica de ácido sulfúrico eram introduzidos diretamente no solo, sem qualquer tipo de tratamento, escoando para o rio São Francisco devido à topografia do terreno e constituição geológica.

Estes fatos causaram concentrações altas do zinco, do cádmio e do chumbo na área de entorno da CMM, na margem direita do rio, ou seja, em pontos que recebem os efluentes diretos da CMM, até pontos mais afastados nesta mesma margem, mostrando que estes metais são transportados na forma solúvel, antes de se precipitarem junto com o sedimento. Depois do Córrego Consciência, o teor de zinco vai diminuindo gradativamente.

As concentrações de cádmio em amostras de 1991 foram valores elevados. Assim os resultados foram bastante diferentes aos obtidos nas campanhas de 2003 à 2006, cujos resultados estiveram todos abaixo do limite de detecção do aparelho. Tal fato pode ser explicado pela redução de lançamento de efluentes no solo da área.

O cádmio é extremamente tóxico e potencialmente carcinogênico para o homem. Segundo WHO (1992) apresenta grande mobilidade na água, podendo ser transportado por distâncias consideráveis, de até 50 km da fonte. Após seu lançamento e transporte, o cádmio tende a depositar-se no sedimento, permanecendo disponível à biota aquática por longos períodos, já que não é biodegradável.

Os análises de chumbo mostraram concentrações altas, em 1991, em 3 pontos, todos na área de influência da CMM. Porém nas amostragens de 2003 à 2006 as concentrações foram baixas em todos os pontos. Todas as concentrações determinadas foram menores do que o limite preconizado pela legislação, tanto nos corpos d'água do Rio São Francisco, como no Córrego Barreiro Grande. Ressalta-se que teores baixos de chumbo em meio hídrico, em período chuvoso, são aceitáveis, já que a maioria de seus compostos é praticamente insolúvel.

O trabalho realizado em 1990 por Lundhamer et al. (1991) mostrou valores para o parâmetro pH bem mais baixo que os valores atuais. A média dos resultados é 5,4, dando uma certa acidez às águas do Rio São Francisco e ao Córrego Consciência. Estes valores de pH foram os mais baixos encontrados na área investigada.

Na figura 5.18 são apresentadas as localizações dos pontos amostrados por Lundhamer (1991), para investigação dos metais pesados.

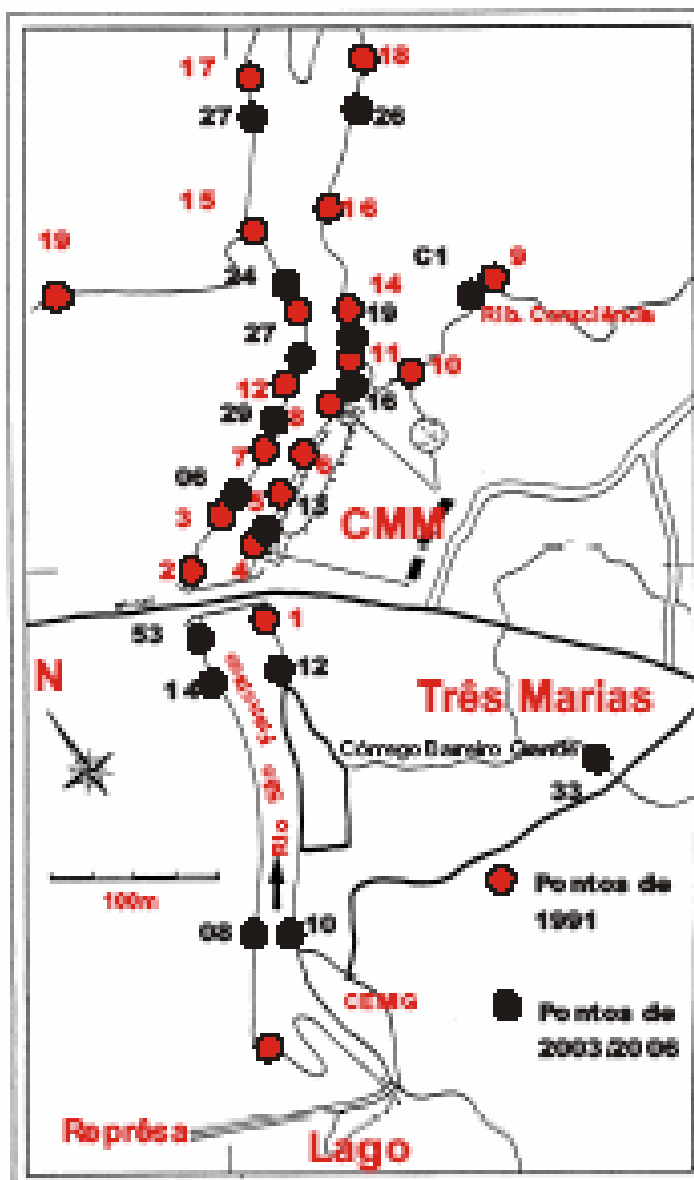


Figura 5.18- Mapa de pontos mostrando os locais de amostragem realizadas nos trabalhos de Lundhamer (1991).

Tabela 5.10– Resultados de análises de zinco, cádmio, alumínio e chumbo nas amostras das águas superficiais referentes a campanha de amostragem realizada em 1991 (Lundhamer, 1991).

Ponto	pH	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)	Al (mg/l)	Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)	Mn (mg/l)
1	6,3	0,299	<0,006	0,44	0,036	0,018	<0,01	0,059
2	5,6	0,062	<0,006	0,44	<0,001	< 0,01	< 0,01	0,040
4	5,3	105,314	0,885	<0,01	<0,001	0,062	0,100	15,160
5	5,2	0,321	<0,006	0,53	<0,001	0,013	< 0,01	0,075
6	5,3	7,92	0,065	<0,01	<0,001	< 0,01	0,02	1,950
7	5,3	0,084	<0,006	0,50	0,030	0,062	< 0,01	0,101
8	5,3	0,253	<0,006	<0,01	0,034	0,070	< 0,01	0,068
9	5,5	0,022	0,510	0,88	<0,001	< 0,01	< 0,01	0,059
11	4,5	4,411	0,257	0,40	<0,001	< 0,01	< 0,01	0,242
12	5,3	2,750	0,040	1,10	<0,001	< 0,01	< 0,01	0,119
13	5,3	2,926	0,023	0,44	0,030	< 0,01	< 0,01	0,726
14	5,3	3,960	0,009	<0,01	0,034	< 0,01	< 0,01	0,204
15	5,3	0,047	<0,006	<0,01	<0,001	< 0,01	< 0,01	0,022
16	5,3	1,650	0,018	0,40	<0,001	< 0,01	< 0,01	0,081
17	5,3	0,033	<0,006	<0,01	<0,001	< 0,01	< 0,01	0,024
18	5,3	0,097	<0,006	0,40	<0,001	< 0,01	< 0,01	0,015

De maneira geral, observa-se que todos os metais hoje possuem concentrações menores, mostrando que houve uma diluição de seus teores na água e que a quantidade de metais pesados que chegam nos rios investigados são menores, devido provavelmente, ao maior controle dos efluentes, como o das fábricas de zinco.

A tabela 5.11 mostra diversos padrões nacionais e internacionais estabelecidos por diversos autores e organizações, indicando uma gama de valores permitidos. Essas diferentes faixas de valores padrões variam internacionalmente. Isto vem mostrar como é importante estabelecer o background da área de estudo e também ter sempre em mente a utilidade da água que se está estudando.

Tabela 5.11- Limites estabelecidos por associações nacionais e internacionais, para água destinada ao consumo humano .

<b>Elemento</b>	<b>OMS<sup>1</sup></b> (1981) mg/l	<b>MS<sup>2</sup></b> (Portaria 36/1990) ppm	<b>Allen<sup>3</sup></b> ppm	<b>Hidrosfera<sup>4</sup></b>	<b>DN COPAM</b> 01/90 para classe 2 <sup>5</sup>	<b>EQG<sup>6</sup></b> ppm	<b>Alloway e</b> Ayres <sup>7</sup> ppm
<b>Al</b>	0,2	0,2	100 - 2000	0,24	0,1	0,1	-
<b>As</b>	0,01	0,01	--	0,0004	0,01	0,025	0,0002- 0,23
<b>Cd</b>	0,005	0,005	--	<0,0002	0,001	0,005	0,00001- 0,003
<b>Cr</b>	0,01	0,01	--	0,0002	0,5	0,05	0,0001- 0,006
<b>Cu</b>	1,0	1,0	2 - 50	0,0002	0,02	<1,0	0,002-0,03
<b>Fe</b>	0,3	0,3	50 - 1000	0,067	0,3	0,3	0,01-1,4
<b>K</b>	--	--	2 - 100	2,3	-	-	-
<b>Mn</b>	0,1	0,1	1 - 80	0,012	0,1	<0,05	0,00002- 0,13
<b>Na</b>	200	--	2 - 100	6,3	--	<200	-
<b>Ni</b>	0,1	--	--	0,01	0,025	-	0,00002- 0,027
<b>Pb</b>	0,01	0,01	--	0,005	0,03	0,01	0,00006- 0,12
<b>Zn</b>	5,0	5,0	5 - 50	0,01	0,18	<5	0,0002-0,1
<b>pH</b>	6,5 – 8,5	--	--		6,0–9,0	6,5-8,5	-

<sup>1</sup>OMS- Propriedades para o consumo humano.

<sup>2</sup>MS- Água para consumo humano do Ministério da Saúde, 1990.

<sup>3</sup>Allen- Essential concentrations in river water, 1974.

<sup>4</sup>Hydrosphere- Valores médios por Lermann, 1979.

<sup>5</sup>DN COPAM 10/86 para Classe 2.

<sup>6</sup>EQG- Canadian Environmental Quality Guidelines para comunidade, 2003 (site EPA).

<sup>7</sup>Alloway e Ayres- 1993 in Macêdo (2002).

## 6- Distribuição Espacial dos Metais Pesados nos Sedimentos de Corrente

### 6.1- Resultados da Determinação dos Metais Pesados Seleccionados

A tabela 6.1 mostra as concentrações de metais (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) no sedimento de corrente, além de outros parâmetros, como pH e condutividade.

Tabela 6.1- Resultados das campanhas de amostragem de sedimento de corrente para os pontos amostrados nos períodos de dezembro de 2003, março de 2004 e outubro de 2006 e comparação com os dados de 1991. Os valores em azul representam as concentrações nos sedimentos acima do TEL, os valores em vermelho são as concentrações acima do PEL e os valores em verde são as concentrações acima do valor de referência da área em estudo.

Amostra	pH	Cond. $\mu\text{s}/\text{cm}$	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
09 1991			8,46	8,73	74	142	32	75	123
Lago dez/03	7,28		<1	8	26	37	14	16	33
Lago março/04	5,97	57,5	<1	15	22	16	10	23	48
Lago out/05	6,7	60,7	<0,5	11	24	18	6	14	29
07 1991			1,29	7,22	57	55	31	54	112
10 dez/03	6,9		<1	7	19	38	13	22	32
10 D março/04	7,0		<1	6	20	51	15	16	24
10 D out/05									
39 1991			1,26	7,6	71	102	55	86	204
08 dez/03	6,9		<1	9	17	40	15	22	26
08 março/04	7,75	48,4							
08 out/05			<0,5	9	48	44	15	20	140
12 dez/03	6,8								
12 março /04	8,2	46,1							
12 out/05	6,3	57,5							
53 dez/03	6,01	47,6	<1	5	6	50	9	11	9
53 março/04									
53 out/05	6,4	50,9							
01 1991			0,98	6,38	65	105	33	69	160
6D dez/03	8,2		<1	6	20	29	13	44	1040
6D março /04	5,17	46,9							
6D out/05	6,6	54,7	9,6	7	43	25	8	39	1579
02 1991			1,20	7,51	81	74	32	39	249
6E dez/03	7,2								
6E março /04	6,33	46,0							
6E out/05	6,8	55,6							
45 1991			0,97	6,15	79	82	31	57	2473
16 dez/03	5,2		12	7	85	24	11	67	1238
16 março/04	6,28	49,3							
16 out/05	6,0	54,2	11,9	9	100	28	11	60	1304
53 1991			1,34	7,20	138	116	92	36	124
29 dez/03	7,25		<1	7	15	47	19	23	69
29 março/04	6,20	49,0	<1	8	17	53	15	19	28
29 out/05			<0,5	14	13	70	14	11	105

50 1991			13,1	9,60	-	43	37	195	32.169
19D dez/03	6,14		7	7	24	23	12	44	655
19D março/04	6,26	134,0	<1	10	15	27	14	21	37
19D out/05	6,9	51	5,6	10	49	29	10	68	854
51 1991			1,16	8,74	105	98	31	39	174
27 dez/03	7,29		<1	6	21	58	16	19	67
27 março/04	6,05	68,4	<1	8	13	45	13	18	36
27 out/05	6,8	47,2	<0,5	9	18	57	14	16	124
36 1991			19,9	11	192	61	19	338	6.646
20D dez/03	6,8		23	10	112	32	13	380	>5.000
20D março/04	6,09	170,0							
20D out/05	5,9	49,2	0,7	8	25	57	11	21	304
38 1991			1,10	8,21	106	94	31	40	191
24 dez/03	7,14								
24 março/04	6,0	45,6							
24 out/05	6,3	47,2							
37 1991			0,97	8,40	90	63	32	871	75
26 dez/03	7,25								
26 março/04	6,03	72,6							
26 out/05	6,7	56,0	3	6	30	29	9	58	819
52 1991			0,55	7,65	88	78	102	61	252
25 dez/03	7,15								
25 março/04	6,06	50,0							
25 out/05	6,0	45	1,2	5	14	26	7	19	185
C1 dez/03	6,4		<1	10	15	125	9	22	20
C1 março/04	7,75	15,86							
C1 out/05			<0,5	11	24	96	6	14	50
C3 (49) 1991			132	27	125	92	28	213	16.455
C3 dez/03	6,55		13	10	72	31	12	283	3.482
C3 março/04	7,57	88,7							
C3 out/05	6,0	401,0							
BG1 dez/03									
BG1 março/04									
BG1 out/05	6,5	347,0	0,8	16	24	29	9	28	224
BG2 dez/03									
BG2 março/04									
BG2 out/05	6,1	69,3	19	17	84	40	14	122	3.705
BG3 dez/03			<1	12	43	65	26	26	50
BG3 março/04			<1	9	28	57	16	47	124
BG3 out/05	7,0	700,0	1,3	29	83	49	15	53	316
BG4 dez/03									
BG4 março/04									
BG4 out/05	7,0	630	11,4	16	65	28	10	51	1.424
VGQS TEL			0,596	N	35,7	37,3	18	35	123,1
VGQS PEL			3,53	N	70	90	35,9	91,3	315
Referência			0,4	11,3	24,0	23,7	10,0	17,7	36,7



A tabela 6.2 apresenta os dados estatísticos das três campanhas de amostragem.

Tabela 6.2- Média, desvio padrão e valores máximo e mínimo da concentração dos metais pesados das três campanhas de amostragem de sedimento de corrente.

Parâmetro		pH	Cond. μS/cm	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
<b>Média</b>	Dezembro de 2003	6,824	-	13,750	8,000	36,530	46,077	14,000	75,308	901,614
<b>Desvio Padrão</b>		0,676	-	6,702	2,041	32,500	26,875	4,509	116,375	1570,915
<b>Valor Máximo</b>		8,200	-	23,000	12,000	112,000	125,000	26,000	380,000	5000,000
<b>Valor Mínimo</b>		5,200	-	7,000	5,000	6,000	23,000	9,000	11,000	9,000
<b>Média</b>	Março de 2004	6,820	64,604	-	9,333	19,167	41,500	13,833	24,000	49,500
<b>Desvio Padrão</b>		0,901	38,033	-	3,077	5,419	16,343	2,137	11,524	37,426
<b>Valor Máximo</b>		8,200	170,000	-	15,000	28,000	57,000	16,000	47,000	124,000
<b>Valor Mínimo</b>		5,970	15,860	-	6,000	13,000	16,000	10,000	16,000	24,000
<b>Média</b>	Outubro de 2005	6,820	64,604	-	9,333	19,167	41,500	13,833	24,000	49,500
<b>Desvio Padrão</b>		0,901	38,033	-	3,077	5,419	16,343	2,137	11,524	37,426
<b>Valor Máximo</b>		8,200	170,000	-	15,000	28,000	57,000	16,000	47,000	124,000
<b>Valor Mínimo</b>		5,970	15,860	-	6,000	13,000	16,000	10,000	16,000	24,000

As figuras 6.1 a 6.9 seguir apresentam as distribuições dos metais em cada campanha de amostragem e separadamente para cada margem do Rio São Francisco e para o Córrego Barreiro Grande seguida pelas discussões dos resultados.

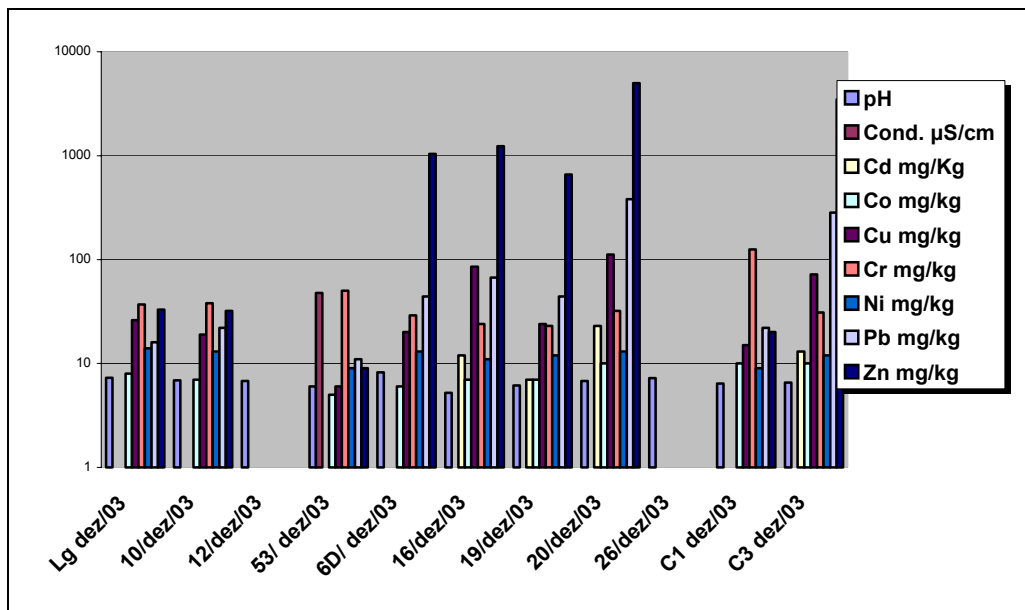


Figura 6.1- Distribuição dos parâmetros selecionados na margem direita, na campanha de dezembro de 2003.

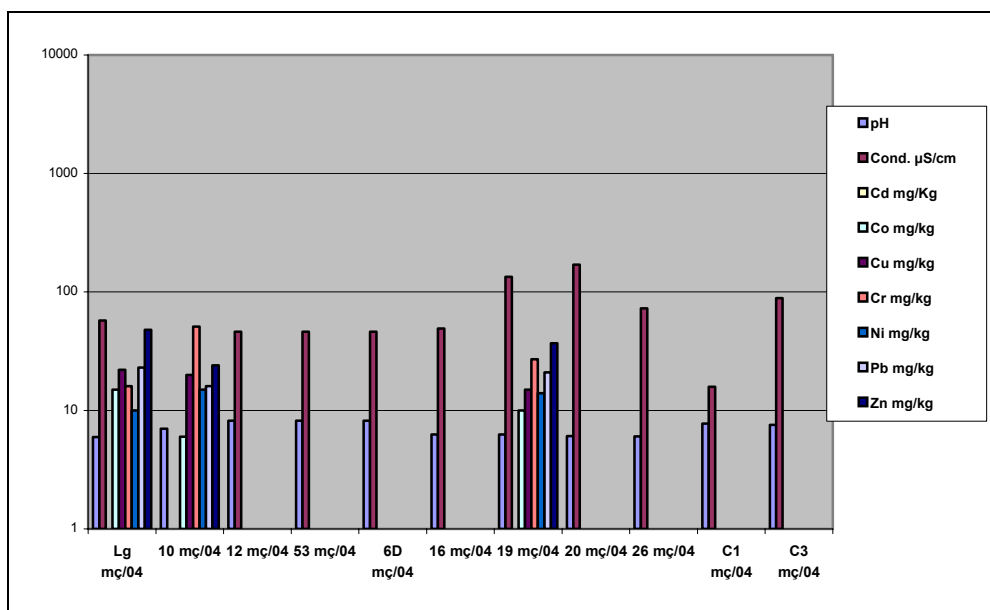


Figura 6.2- Distribuição dos parâmetros selecionados na margem direita, na campanha de março de 2004.

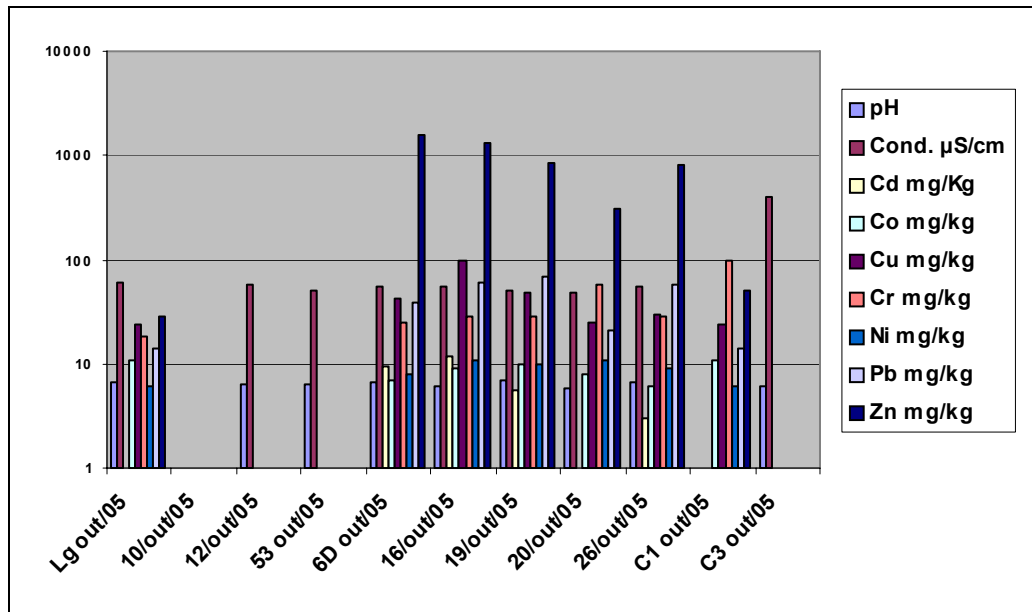


Figura 6.3- Distribuição dos parâmetros selecionados na margem direita, na campanha de outubro de 2005.

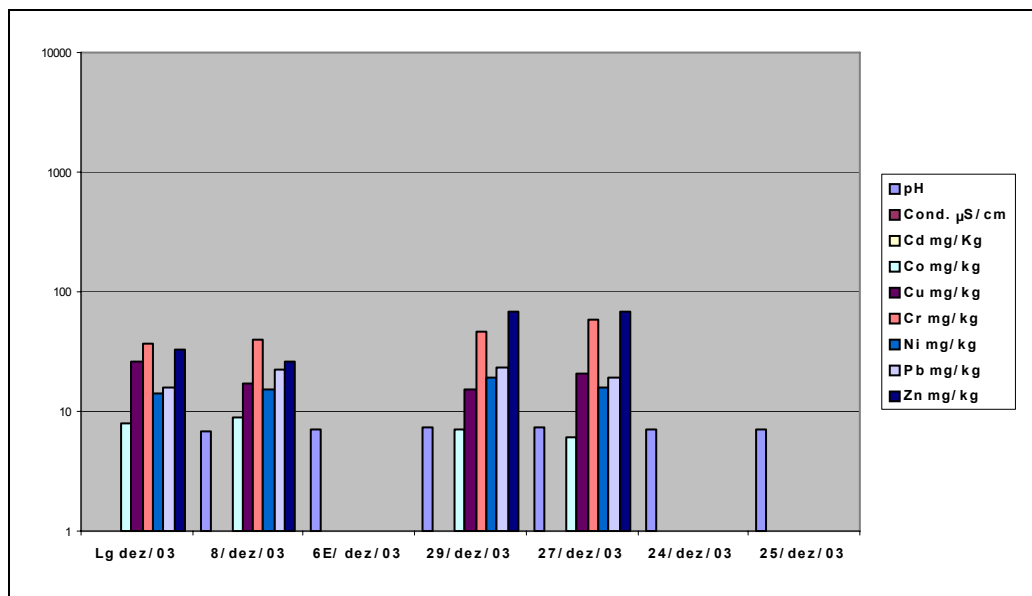


Figura 6.4- Distribuição dos parâmetros selecionados na margem esquerda, na campanha de dezembro de 2003.

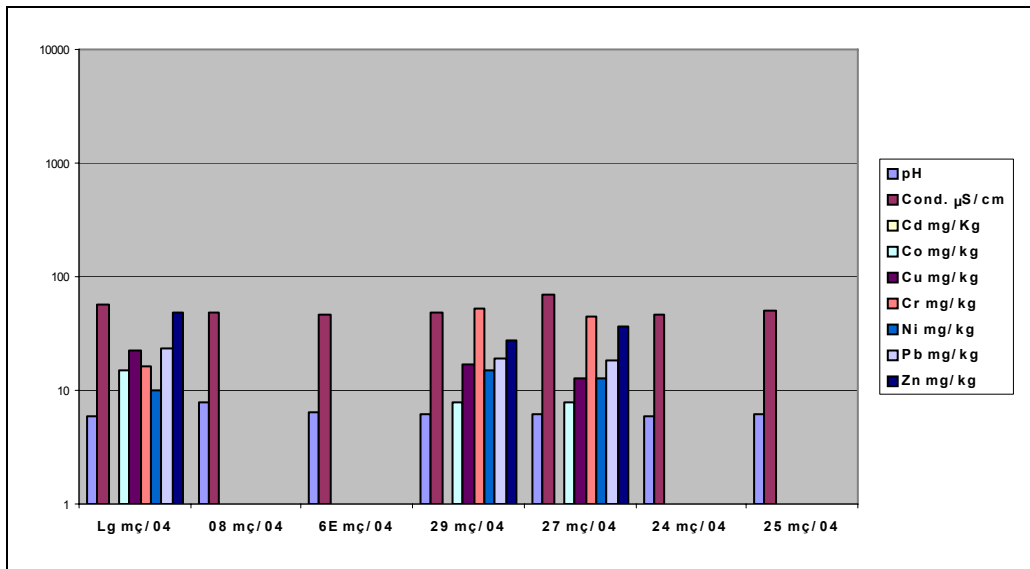


Figura 6.5- Distribuição dos parâmetros selecionados na margem esquerda, na campanha de março de 2004.

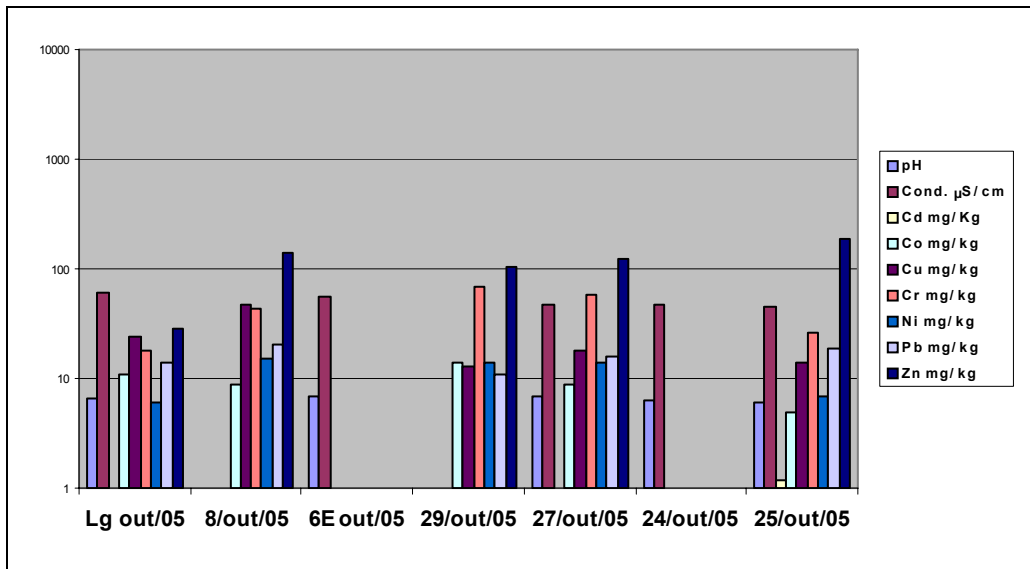


Figura 6.6- Distribuição dos parâmetros selecionados na margem esquerda, na campanha de outubro de 2005.

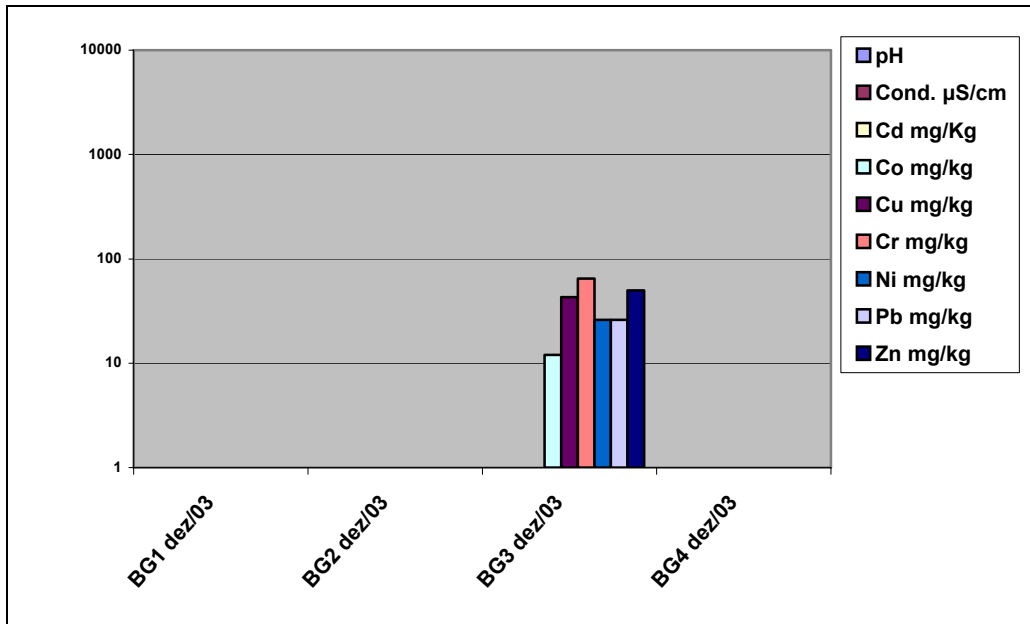


Figura 6.7- Distribuição dos parâmetros selecionados no córrego Barreiro Grande, na campanha de dezembro de 2003.

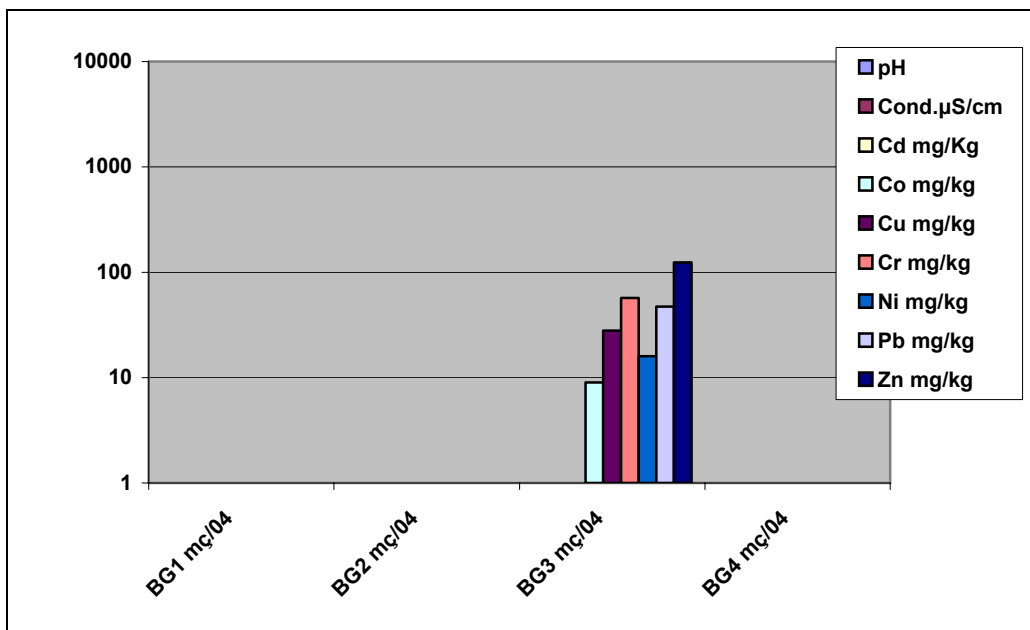


Figura 6.8- Distribuição dos parâmetros selecionados no córrego Barreiro Grande, na campanha de março de 2004.

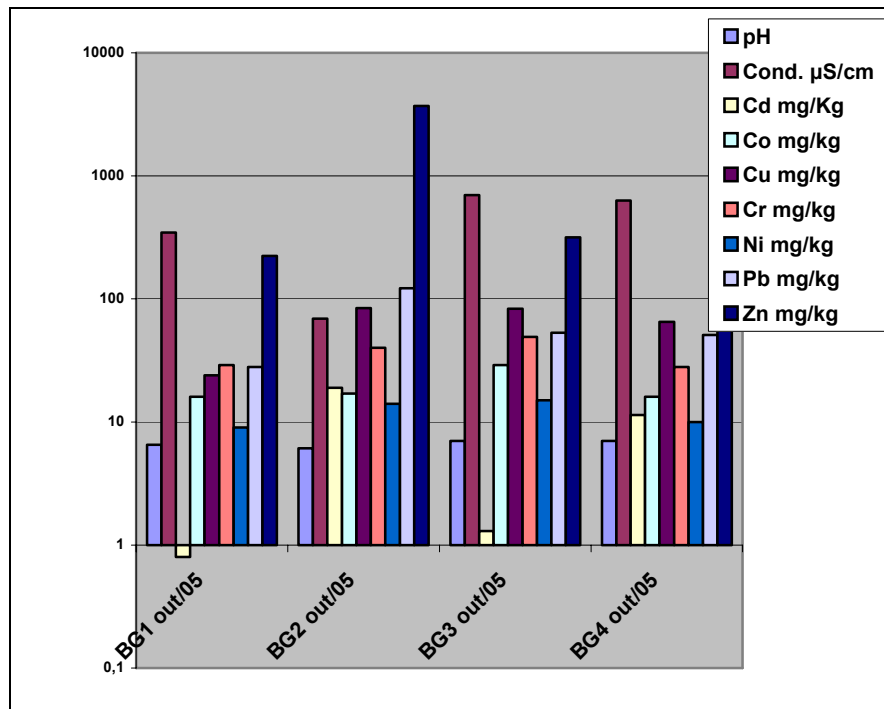


Figura 6.9- Distribuição dos parâmetros selecionados no córrego Barreiro Grande, na campanha de outubro de 2005.

Foi realizada a correlação de Pearson para comparação estatística dos resultados e em relação às esses resultados, o cobalto apresentou correlações positivas com o cádmio, condutividade e ferro, e negativa com o cromo e níquel.

Já o cádmio, a correlação foi positiva com o zinco, e negativa com a condutividade e com o níquel.

O cobre só apresentou correlação negativa com o pH e a sua correlação mais significativa foi com o zinco.

O cromo apresentou correlação positiva com o níquel e negativa com o zinco, manganês e magnésio.

A melhor correlação do níquel, além do cromo, foi com o pH, e negativa com o alumínio, manganês e magnésio.

O chumbo teve melhor correlação com o manganês e nenhum outro parâmetro apresentou correlação negativa com o chumbo.

O zinco, por sua vez teve melhor correlação com o manganês, seguido pelo magnésio, e do cobre e cádmio e negativa com o cromo e o pH.

O alumínio e o ferro correlacionaram bem e o manganês e o magnésio também.

Pode-se dizer que o Fe-Al são bons suportes geoquímicos apenas para o Co, e o manganês é para o chumbo e zinco.

As correlações do pH foram em geral não muito significativas e baixas, sendo o níquel o melhor elemento correlacionado.

A condutividade teve alta correlação com o ferro e com o cobalto e negativa com o manganês, magnésio e cádmio.

Tabela 6.3-Análise de correlação de PEARSON entre os parâmetros analisados para avaliação do comportamento da distribuição dos metais pesados na área.

Correlações (Pearson)	Co	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	pH	Co	Fe	Al	Mn	Mg
Co		.577	.245	-.013	-.116	.094	.256	.020	.79	.721	.28	.279	.309
		.001	.093	.927	.426	.522	.075	.918	.000	.004	.332	.333	.283
Cd			.343	.088	-.072	.177	.493	.043	-.058	.258	.335	.337	.142
			.074	.650	.712	.357	.007	.879	.864	.444	.314	.310	.676
Cu				.345	.481	.481	.530	-.118	.443	.403	.290	.161	.157
				.016	.001	.001	.000	.534	.066	.153	.314	.583	.591
Cr					.543	.017	-.021	.064	.032	.388	.064	-.224	-.373
					.000	.906	.886	.738	.901	.170	.828	.441	.189
Ni						.107	.106	.403	.230	.189	-.139	-.20	-.066
						.464	.467	.027	.359	.517	.637	.946	.821
Pb							.274	.022	.156	.270	.166	.585	.442
							.057	.909	.535	.351	.571	.028	.114
Zn								-.014	.057	.117	.388	.626	.535
								.943	.821	.691	.171	.017	.049
pH									.184	.267	-.344	-.187	-.111
									.305	.318	.192	.487	.683
Cond.										.544	.135	-.015	-.070
										.029	.617	.957	.796
Fe											.511	.198	-.019
											.030	.430	.939
Al												.219	.319
												.383	.197
Mn													.692
													.001

Conteúdos: Correlação= coeficiente de correlação linear (PEARSON) e p-Value= probabilidade de significância.

## 6.2—Interpretações dos Resultados

Para interpretação dos dados, considerou-se a amostra coletada do lago como ponto de referência, uma vez que ele se localiza a montante da área investigada e que permite ter uma base dos níveis naturais (dos solos e rochas) locais/regionais que são erodidos e transportados aos lagos.

Em relação à margem direita e os afluentes dessa margem, pela campanha de dezembro de 2003 (figura 6.1) observou-se que para o lago, os parâmetros, com exceção do Cu e do Zn, possuem concentrações na maioria das vezes, iguais ou inferiores aos demais pontos.

O cádmio só pode ser detectado através do equipamento utilizado, a partir do ponto 16, permanecendo alto nos pontos 19 e 20, com concentração de 12, 7 e 23 mg/kg, respectivamente.

O zinco, a partir do ponto 06 tem seu valor muito alto, 1040 mg/kg, chegando a ser superior a 5000 mg/kg no ponto 20. O mesmo acontece com o Pb, que apresenta a mesma variação na concentração que o Zn.

O cobre nos pontos 16 e 20 é superior ao background, com valores bem altos, de 85 e 112 mg/kg, respectivamente. O níquel não tem grandes variações em suas concentrações.

Os pontos no córrego Consciência têm concentrações de metais bem diferentes. No C1 longe da influência da CMM, apenas o elemento Cr teve valor alto, já no C3, que já sofre influência da CMM, os elementos Cd, Cu, Pb e Zn estiveram elevados, nas mesmas proporções que os pontos no rio São Francisco localizados na área de influência da CMM (16, 19 e 20).

O pH se mantém, de maneira geral, próximo da neutralidade, com média de 6,8.

Na campanha de março de 2004 (figura 6.2), as concentrações são mais baixas que na campanha de dezembro de 2003.

O valor de referência tem concentrações semelhantes, com Cu e Zn mais altos em relação aos demais elementos e esses apresentaram correlações. O cádmio esteve abaixo do limite de detecção do aparelho em todos os pontos. Nessa campanha já existe informação sobre a condutividade, que até o ponto 16 tem valor regular e nos pontos 19 e 20 aumenta, sendo superior a 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , e depois vai diminuindo novamente.

Os valores da campanha de outubro de 2005 (figura 6.3) foram muito semelhantes ao da campanha de dezembro de 2003. O valor de referência apresentou-se semelhante aos valores anteriores.

O zinco foi elevado no ponto 06 (1579 mg/kg) e permanecendo elevado (próximo a 1000 mg/kg) nos demais pontos a jusante.

A condutividade tem a mesma média que a campanha anterior, de 64  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

O cromo teve valores variando de 16 à 57 mg/kg, e no ponto C1 seu valor chegou a 96 mg/kg.



O cobre, a semelhança da campanha de dezembro de 2003, repetiu sua alta concentração de 100 mg/kg, porém no ponto 20 que também tinha concentração alta em dezembro, na campanha de outubro de 2005, apresentou concentração do Cu de 25 mg/kg.

O cádmio teve concentrações altas a partir do ponto 06, diminuindo no ponto 20 e voltando a aparecer no ponto 26.

Em relação a margem esquerda, na campanha de dezembro de 2003 (figura 6.4), observou-se concentrações mais baixas em relação a margem direita, de todos os metais e também valores de concentrações bem semelhantes ao ponto de referência.

O zinco tem maiores concentrações nos pontos 29 e 27, com 69 e 67 mg/kg, respectivamente. Seus correspondentes, pontos 16 e 19, tiveram concentrações de 1238 e 655 mg/kg, respectivamente. O cádmio teve concentrações inferiores ao limite de detecção do aparelho e o Cr e o Pb, valores altos, como no background.

Na campanha de março de 2004, nessa margem (figura 6.5) as concentrações foram também inferiores as da margem direita resultando em condutividade mais baixa..

O zinco teve o maior valor no ponto 27, com 36 mg/kg, que corresponde ao ponto 19 da margem direita, que teve valor de 37 mg/kg, nessa campanha.

O cromo na margem esquerda obteve valores altos, chegando a 53 mg/kg no ponto 29.

Também nessa margem observou-se que os valores da campanha de dezembro foram mais altos.

Na campanha de outubro de 2005, a margem esquerda (figura 6.6) também tiveram concentrações mais baixas dos metais. O zinco e o cromo foram os responsáveis pelas mais altas concentrações. O zinco mesmo alto, teve quedas em relação a margem direita, como por exemplo o ponto 27 com 124 mg/kg na margem esquerda e 655 na sua margem direita correspondente e o ponto 25 com 185 mg/kg na margem esquerda e 819 mg/kg na sua margem direita correspondente.

Os demais elementos têm concentrações bem semelhantes ao ponto de referência.

Em relação às demais campanhas, os valores de zinco em outubro de 2005, foram em geral, mais elevados.

Os pontos do Barreiro Grande apresentaram concentrações de metais semelhantes aos demais pontos monitorados que sofrem influência da CMM (figuras 6.7, 6.8 e 6.9).

O cádmio teve valores altos, principalmente no BG2 e BG4. O cobalto e o cobre também estiveram mais altos se comparado com o background e até mesmo com os outros pontos monitorados. Já o chumbo, cromo e o níquel não mostraram grandes diferenças de concentrações com os demais pontos no rio São Francisco, com exceção do chumbo no BG2 na última campanha.

Em relação ao zinco, os pontos BG2 e BG4 tiveram concentrações altas, compatíveis aos valores das áreas sob influência da CMM.

Interpretando esses resultados tem-se que, em relação ao rio São Francisco, há um nítido aumento da concentração dos metais a partir do ponto a jusante da ponte da BR040, e principalmente na margem direita. Considerando como background a média das concentrações das amostras do lago encontrados nas três campanhas de amostragem, percebe-se que o zinco chega a ter concentrações de até 125 vezes superior ao background, no ponto logo a jusante da confluência com o córrego Consciência e que, esse valor diminui a medida que se distancia dos locais de influência da CMM.

No córrego Consciência observa-se também um grande aumento nas concentrações dos elementos ao comparar os pontos C1 e C3, que estão respectivamente a montante e a jusante da área de influência da CMM, e a concentração do zinco aumenta em até 70 vezes.

No Barreiro Grande os valores são também elevados em relação principalmente ao zinco e ao cádmio.

O lago que foi utilizado para valor de referência apresentou valores altos de Cu e Zn, que podem formar compostos estáveis, principalmente com os sulfetos, que dificilmente serão liberados para a coluna d'água. O cobre é o menos móvel entre os metais de transição.

Os sais de chumbo são pouco solúveis em água. Devido a essa baixa solubilidade, os sais de chumbo tendem a precipitar, formando soluções complexas. Por isso, quase todo o chumbo dos sistemas aquáticos está confinado ao sedimento.

Os valores muito elevados das águas amostradas para a medida de condutividade elétrica, próximas aos locais de influência da CMM e nos córregos Consciência (ponto C3) e Barreiro Grande, evidenciam a presença de altos teores de sais dissolvidos ou ácidos em solução, caracterizando interferências antrópicas, mediante lançamento de despejos industriais e/ou esgotos domésticos.

As águas do córrego Consciência e os pontos BG1, BG3 e BG4 do Barreiro Grande destacam-se dos demais, por apresentarem valores 4 à 7 vezes acima daquele de referência assinalado pela CETESB que é de  $100\mu\text{S}/\text{cm}$ . Tal fato evidencia que esses trechos vêm recebendo em suas águas, percolados ou surgências da Barragem Velha, bem como do passivo ambiental depositado no seu entorno.

### **6.3 – Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS) para a proteção da vida aquática**

Encontram-se destacados na Tabela 6.1 os valores de concentração que violaram os limites definidos pelos valores-guia de qualidade de sedimento empíricos.

Para o cádmio, 26,5% das amostras violaram o PEL, para o cobre, 17,6%, o cromo, somente 5,9%, para o níquel, nenhuma amostra violou o PEL, para o chumbo foram 8,8% e por último, mas não menos importante, o zinco foi que obteve o maior número de amostras que violaram o PEL, totalizando 35,3% de suas amostras. Assim, pode se presumir que o zinco e o cádmio é que possuem violações mais significativas chegando a 15,9 para o zinco e 6,5 vezes para o cádmio e esses pontos estão localizados no rio São Francisco a partir da área de influência de CMM, e no córrego Consciência em ponto localizado dentro da CMM e no córrego Barreiro Grande. Pode-se dizer que se está diante de violações extremas, com probabilidade muito alta, dessas medidas de concentrações resultarem (estar resultando) em toxicidade à fauna aquática (organismos bentônicos e peixes).

Para o cádmio 14,7% das amostras tiveram valores superiores ao TEL, já para o cobre, 14,7% das amostras foram superiores ao TEL e 17,6 foram superiores ao valor de referência. Em relação ao cromo, 47,1% das amostras foram superiores ao TEL e 32,3 superiores ao valor de referência. Nenhuma amostra apresentou valor crítico para o níquel, estando 67,6% acima do valor de referência. Para o chumbo 29,4% das amostras estavam acima do TEL e o zinco, 17,6%. O maior valor de chumbo encontrado foi 3,2 vezes superior ao valor crítico.

Pela legislação, Resolução 344/2004, como o cádmio e chumbo apresentaram valores entre os níveis 1 e 2, que são níveis de classificação do material a ser dragado no rio, caso se efetue a dragagem do sedimento no rio, deverão ser feitos estudos complementares para caracterização da área e estudos de ecotoxicidade, item III do capítulo 7 dessa Resolução: “*o material cuja concentração de mercúrio, cádmio, chumbo ou arsênio, ou de PAHs do Grupo A estiver entre os níveis 1 e 2, ou se a somatória das concentrações de todos os PAHs estiver acima do valor correspondente a soma de PAHs, deverá ser submetido a ensaios ecotoxicológicos, entre outros testes que venham a ser exigidos pelo órgão ambiental competente ou propostos pelo empreendedor, de modo a enquadrá-lo nos critérios previstos nos incisos I e II deste artigo*”.

A tabela 6.4 apresenta os níveis para classificação dos sedimentos a serem dragados.

Tabela 6.4- Níveis de classificação do material a ser dragado (CONAMA 344/2004)

POLUENTES		NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO			
		(em unidade do material seco)			
		ÁGUA DOCE		ÁGUA SALINA-SALOBRA	
		NÍVEL 1	NÍVEL 2	NÍVEL 1	NÍVEL 2
Metais Pesados e Arsênio (mg/kg)	Arsênio (As)	5,9 <sup>1</sup>	17 <sup>1</sup>	8,2 <sup>2</sup>	70 <sup>2</sup>
	Cádmio (Cd)	0,6 <sup>1</sup>	3,5 <sup>1</sup>	1,2 <sup>2</sup>	9,6 <sup>2</sup>
	Chumbo (Pb)	35 <sup>1</sup>	91,3 <sup>1</sup>	46,7 <sup>2</sup>	218 <sup>2</sup>
	Cobre (Cu)	35,7 <sup>1</sup>	197 <sup>1</sup>	34 <sup>2</sup>	270 <sup>2</sup>
	Cromo (Cr)	37,3 <sup>1</sup>	90 <sup>1</sup>	81 <sup>2</sup>	370 <sup>2</sup>
	Mercúrio (Hg)	0,17 <sup>1</sup>	0,486 <sup>1</sup>	0,15 <sup>2</sup>	0,71 <sup>2</sup>
	Níquel (Ni)	18 <sup>3</sup>	35,9 <sup>3</sup>	20,9 <sup>2</sup>	51,6 <sup>2</sup>
	Zinco (Zn)	123 <sup>1</sup>	315 <sup>1</sup>	150 <sup>2</sup>	410 <sup>2</sup>
Pesticidas organo-clorados (µg/kg)	BHC (Alfa-BHC)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
	BHC (Beta-BHC)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
	BHC (Delta-BHC)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
	BHC (Gama-BHC / Lindano)	0,94 <sup>1</sup>	1,38 <sup>1</sup>	0,32 <sup>1</sup>	0,99 <sup>1</sup>
	Clordano (Alfa)	-	-	2,26 <sup>3</sup>	4,79 <sup>3</sup>
	Clordano (Gama)	-	-	2,26 <sup>7</sup>	4,79 <sup>7</sup>
	DDD	3,54 <sup>1</sup>	8,51 <sup>1</sup>	1,22 <sup>1</sup>	7,81 <sup>1</sup>
	DDE	1,42 <sup>1</sup>	6,75 <sup>1</sup>	2,07 <sup>1</sup>	374 <sup>1</sup>
	DDT	1,19 <sup>1</sup>	4,77 <sup>1</sup>	1,19 <sup>1</sup>	4,77 <sup>1</sup>
	Dieldrin	2,85 <sup>1</sup>	6,67 <sup>1</sup>	0,71 <sup>1</sup>	4,3 <sup>1</sup>
	Endrin	2,67 <sup>1</sup>	62,4 <sup>1</sup>	2,67 <sup>1</sup>	62,4 <sup>1</sup>
PCBs (µg/kg)	Bifenilas Policloradas - Totais	34,1 <sup>1</sup>	277 <sup>1</sup>	22,7 <sup>2</sup>	180 <sup>2</sup>

#### 6.4—Avaliação Granulométrica

Em relação à análise da granulometria, a camada superficial dos sedimentos analisados mostra um padrão granulométrico não muito homogêneo, porém há um domínio textural da classe areia, com teor de 57% da amostra total no conjunto analisado (tabela 6.5). As exceções, como o Lago, 6, 19D e C1 apresentam uma textura siltosa, mas nenhuma amostra apresentou a textura argilosa, o que mostra a baixa contribuição de pelitos para a área .

A abundância da textura arenosa no sedimento reflete a litologia descrita para a área com granulação silte a areia fina com aleitamento gradacional e lentes de arcósio e também a competência de transporte de material do rio São Francisco que devido sua alta vazão permite que o material mais fino seja transportado em suspensão ao longo de sua calha nessa região.

Tabela 6.5- Distribuição granulométrica das amostras nas frações areia, silte e argila.

Amostra	Areia	Silte	Argila
Lago	24,719	58,891	16,39
12	59,551	24,729	15,72
53	73,04	18,97	7,99
6D	51,345	34,655	14,03
6	36,569	43,231	20,2
16	39,036	39,984	20,98
19D	36,909	45,991	17,1
27	70,894	23,506	5,6
20D	55,218	31,092	13,69
24	77,653	17,537	4,81
26	52,075	31,395	16,53
25	53,824	30,506	15,67
09	35,997	47,123	16,88
BG1	69,399	24,951	5,65
BG2	79,412	16,918	3,67
BG3	81,216	14,184	4,6
BG4	69,462	24,898	5,64
<b>Média</b>	<b>56,840</b>	<b>31,091</b>	<b>12,068</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>17,638</b>	<b>12,457</b>	<b>6,048</b>
<b>Máximo</b>	<b>81,216</b>	<b>58,891</b>	<b>20,98</b>

### 6.5- Constituição Mineralógica da Fração Areia e da Fina (<2 $\mu\text{m}$ )

Os argilominerais, em conjunto com a matéria orgânica e os óxidos e hidróxidos de Fé/Mn são responsáveis pelo suporte de uma parcela significativa de metais pesados no ecossistema aquático, devido sua grande área superficial. Da mesma forma que esses materiais retiram cátions de solução, eles repõem uma quantidade equivalente de outros cátions em solução, devido suas elevadas capacidades de troca iônica. No caso dos argilominerais, o mecanismo regulador dessa troca de cátions é seletivo e baseado nas propriedades de sorção dessas partículas, que encontram-se carregadas de cargas negativas, representadas por  $\text{SiOH}^-$ ,  $\text{AlOH}^{2-}$  e grupos de  $\text{AlOH}^-$ , capturam cargas positivas para encontrarem o equilíbrio para encontrarem o equilíbrio. É nesse processo que os metais pesados em solução são aprisionados e liberados (Forstner & Wittmann, 1981).

A capacidade de troca de cátions observada nos argilominerías é decorrente da redução do tamanho de partícula e aumento da área superficial do mineral. A seqüência esperada para essas trocas obedece a seguinte ordem: caolinita<clorita<ilita<montmorilonita.

Esse item visa caracterizar qualitativamente as assembléias mineralógicas presentes nas frações areia e pelítica do sedimento e averiguar se existem diferenças nas paragêneses do segmento da área.

A avaliação da constituição mineralógica da fração areia-argila dos sedimentos de corrente foi realizada através da difração de Raios-X., segundo duas metodologias (método não orientado e método orientado) conforme descrito na metodologia (capítulo 4). As parâgeneses mineralógicas resultantes dessa análise são apresentadas na tabela 6.6 e nas figuras 6.10 a 6.13.

Tabela 6.6- Mineralogia das frações areia, silte e argila.

Pontos	Areia/silte (2 mm- 2µm)					Argila (<2µm)				
	Caolinita	Quartzo	Muscovita	Feldspato	Goethita	Feldspato	Muscovita	Caolinita	Goethita	Clorita
06D	X	X	X	X			X	X		X
19D	X	X	X	X	X		X	X	X	
20D	X	X	X			X	X	X	X	
16	X	X	X			X	X	X	X	
27	X	X		X			X	X	X	
26	X	X	X				X	X	X	
25	X	X	X	X		X	X	X	X	
BG2	X	X	X		X		X	X	X	
BG3	X	X	X				X	X	X	
BG4	X	X	X			X	X	X	X	

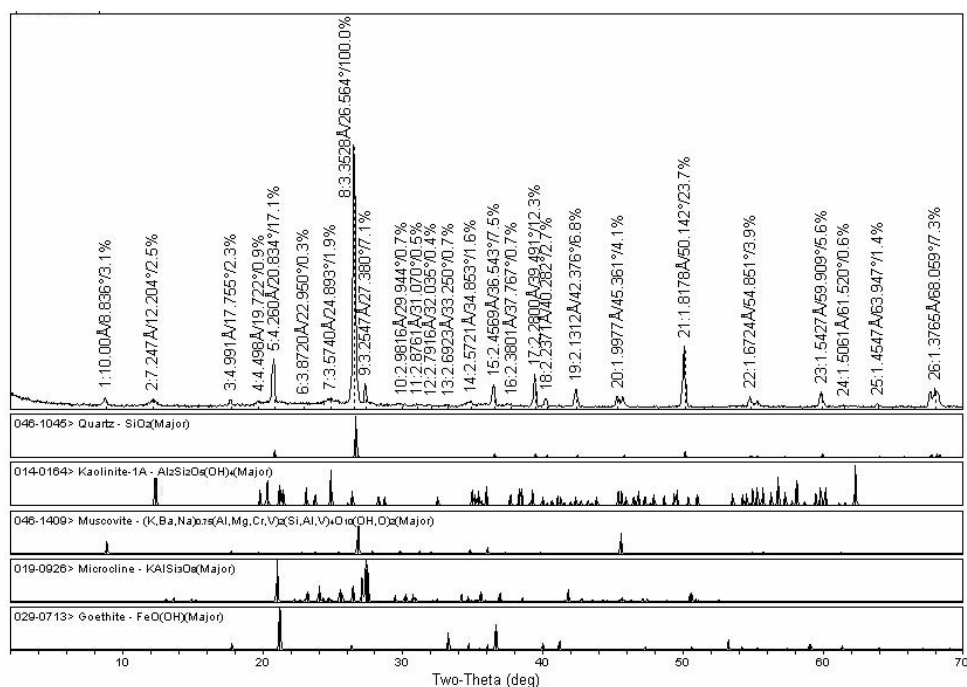


Figura 6.10- Difratoograma de raios-X da fração pó total da amostra do ponto 19D

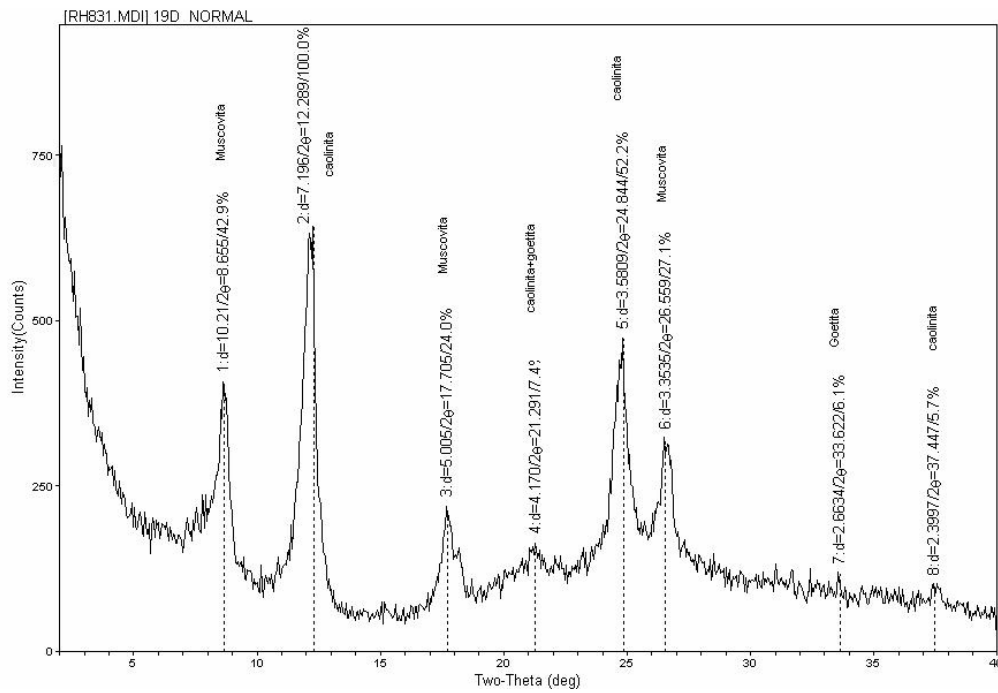


Figura 6.11- Difratoograma de raios-X da fração argila normal da amostra do ponto 19D.

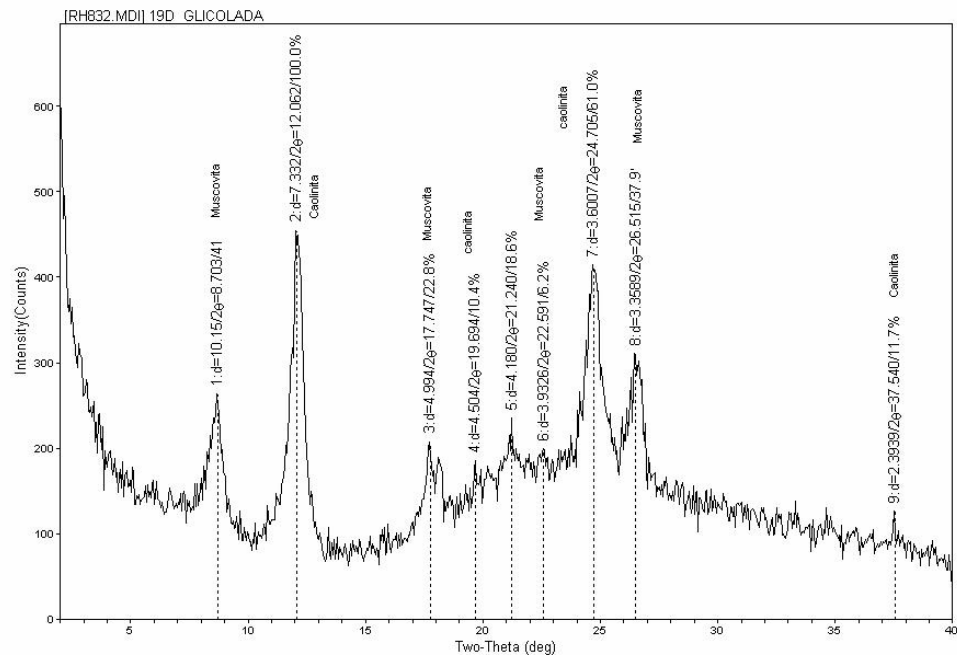


Figura 6.12- Difratoograma de raios-X da fração argila glicolada da amostra do ponto 19D.

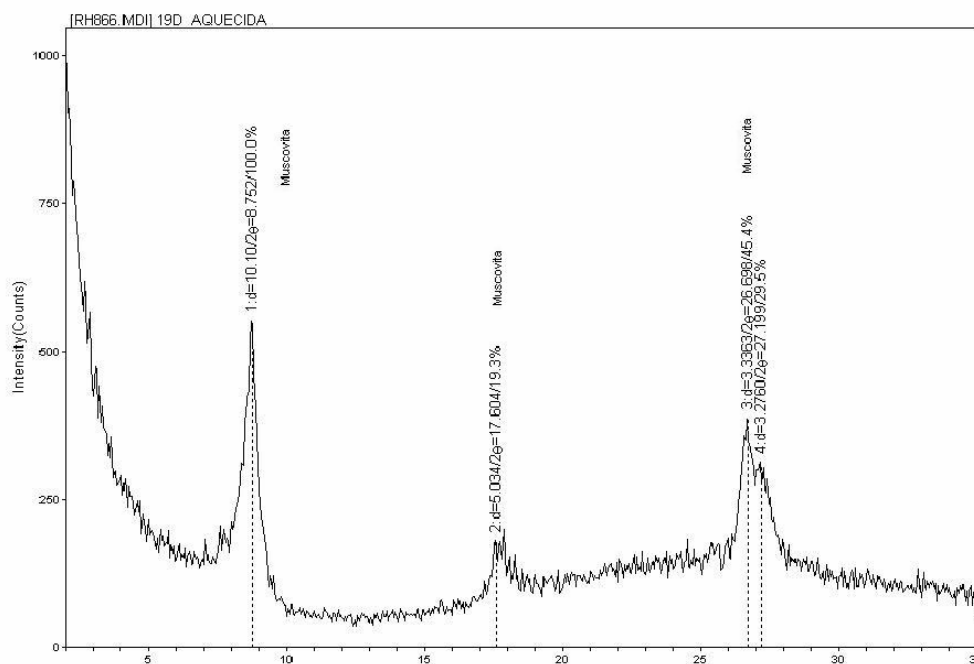


Figura 6.13- Difratoograma de raios-X da fração argila aquecida (calcinada) da amostra do ponto 19D.

A análise mineralógica, por difratograma de raios-X, nas frações areia e silte, evidenciou a presença de quartzo, muscovita, caolinita, feldspato e goethita em quase todas as amostras analisadas, nessa mesma ordem quantitativa. Uma vez que os difratogramas foram muito semelhantes para as diferentes amostras, foram mostrados e discutidos apenas os referentes ao ponto 19D.

De maneira geral, as amostras apresentam mineralogia simples e típica de materiais intemperizados, com a presença de caolinita e óxidos de ferro, como a goethita. Porém não muito avançado, não foi evidenciada a gibsita e ainda há muscovita em quantidades expressivas.

As figuras 6.10 a 6.13 mostram os difratogramas da fração argila (método orientado-suspensão) da amostra 19D, em três formas distintas (normal, glicolada e aquecida) para confirmar a identificação dos argilominerais presentes na suspensão.

Nos difratogramas da amostra 19D podem ser visualizadas as reflexões basais da caolinita e da muscovita. Para a confirmação dessa paragênese a amostra foi primeiramente glicolada, não demonstrando modificação, em função dos argilominerais presentes. Após ser calcinada/aquecida, verificou-se a destruição da caolinita existente na amostra, e ocorreu um reforço nos picos da muscovita. Do ponto de vista quantitativo, observa-se um, pequeno predomínio da muscovita sobre a caolinita.

Em resumo, a interpretação dos difratogramas dos sedimentos superficiais demonstra a ausência de sulfetos, e a presença de clorita e feldspato em função da litologia descrita para a área com arcózios e metamorfismo incipiente. A ausência de hematita também reflete o grau de hidratação dos óxidos de ferro, por se tratar de um ambiente aquático.



## 6.6– Comparação dos resultados encontrados com outros trabalhos

Ao comparar os valores atuais com os de 1991 observa-se que o ponto considerado como background, o lago, possui valores de concentrações de zinco, cádmio e chumbo mais altos em 1991. Isso também foi observado em outros pontos, como os localizados próximos a linha de transmissão, o ponto do dique à esquerda, o localizado à esquerda no rio S.F. próximo ao retorno da água e o último ponto no rio S.F. na sua margem esquerda.

O ponto do dique em 1991 apresentou valor elevadíssimo de zinco, 2.473 ppm, e superior aos valores atuais. Já as concentrações dos outros elementos analisados aumentaram em relação à 1991, nesse ponto. Mas foi o ponto de retorno de água que apresentou o maior valor de concentração de zinco (32.169 ppm) e de cádmio (13,1 ppm).

Os pontos localizados a jusante da confluência do córrego Consciência têm concentrações semelhantes em todos os períodos amostrados. Já no último ponto na margem direita do rio S.F., as concentrações de Zn e Cd aumentaram em relação à 1991.

Outros pontos, como no córrego Consciência, o zinco e o cádmio foram maiores em 1991, com 16.455 ppm e 132 ppm, respectivamente. No córrego Barreiro Grande houve um aumento da concentração dos elementos em relação a 1991.

O cádmio teve seus valores mais altos em todos os pontos, mas a partir da área de influência da CMM (pontos 19 e 20 na margem direita) é que as diferenças de concentrações de 1991 e atuais são maiores, decrescendo a medida que se afasta dessa área.

De maneira geral, em 1991 todos os pontos apresentaram valores superiores ao TEL e PEL, totalizando quase 100% das amostras analisadas, mostrando o nível alto de contaminação que havia naquela área e que hoje já é menor, porém ainda crítico para alguns parâmetros, como o zinco e o cádmio.

A tabela 6.8 apresenta a proporção de amostras que estavam acima dos VGQS (TEL e PEL).

Tabela 6.7- Porcentagem de amostras superiores aos VGQS de 1991 e recentes.

Parâmetro	Cd %	Cu %	Cr %	Ni %	Pb %	Zn %
TEL	71,4	15,4	50,0	71,4	71,4	64,3
PEL	28,6	84,6	50,0	28,6	28,6	28,6
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	92,9
TEL	14,7	14,7	47,1	2,9	29,4	17,6
PEL	26,5	17,6	5,9	0	8,8	35,3
TOTAL	41,2	32,3	53,0	2,9	38,2	52,9

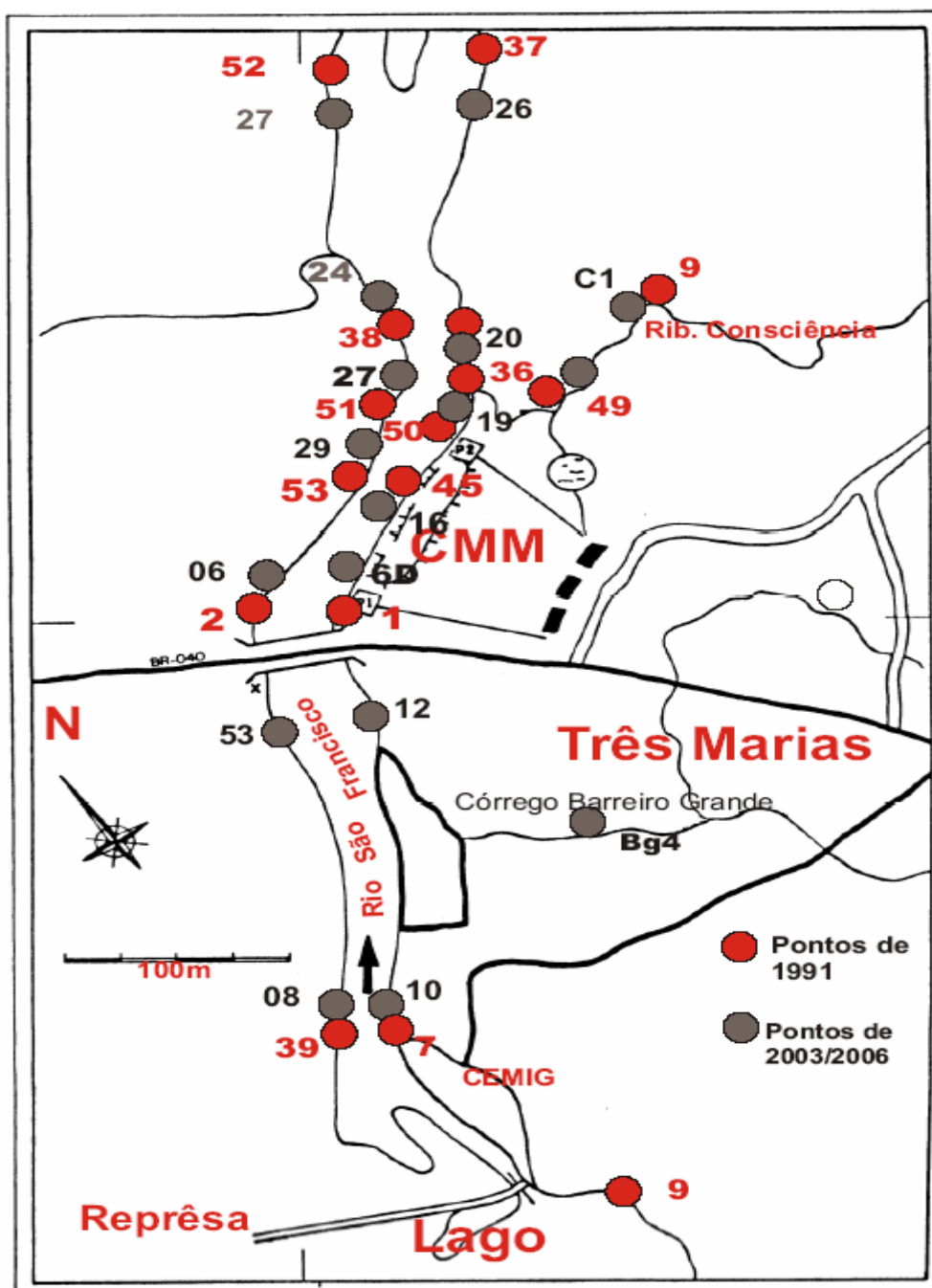


Figura 6.14- Mapa de pontos dos sedimentos de corrente amostrados nas campanhas de 1991 e 2003/2005.

## **7- Extração Sequencial dos Metais Pesados nas amostras de sedimentos de corrente**

---

### **7.1- Conceitos Básicos Iniciais**

A especiação química descreve as diferentes formas (espécies) em que um elemento existe num sistema. As espécies de metais em sistemas aquáticos ou as formas de associações dos metais com as fases dos sedimentos são: (1) adsorvidos nas partículas de superfície (como argilas, ácidos húmicos e óxi-hidróxidos metálicos) (2) ligados a carbonatos; (3) ocluídos nos óxi-hidróxidos de ferro e/ou manganês; (4) ligados com a matéria orgânica; (5) ligados a sulfetos e (6) ligados a matriz, comumente formada de alumínio silicatos (Salomons & Forstner, 1980; in Nascimento, 2003).

A biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade dos íons metálicos estão diretamente ligadas à sua especiação. A determinação da concentração total de um elemento é muito importante, no entanto, torna-se cada vez mais necessário o refinamento dessa informação, como por exemplo, a diferenciação das formas químicas de um elemento numa determinada matriz (especiação). É fundamental a compreensão de que o grau de toxicidade de um elemento químico em relação aos seres vivos, é também função da especiação desses elementos.

A simples presença de elevadas concentrações de metais pesados em sedimentos não é uma clara indicação de risco para as comunidades bentônicas. No entanto, uma vez biodisponível, o elemento químico poderá ser incorporado na cadeia alimentar do homem.

Nesse contexto, o risco de contaminação da biota está relacionado, sobretudo, com a fração fracamente ligada aos metais, que é basicamente composta por metais adsorvidos às superfícies por forças iônicas, mais a parte do conteúdo metálico co-precipitado em hidróxidos e carbonatos, e parte incorporado à matéria orgânica e sulfetos. Presume-se, que metais ligados a óxidos e os que fazem parte da estrutura cristalina dos minerais estão presos por ligações extremamente fortes que não são rompidas pelas atividades metabólicas, tanto por plantas como por animais.

Conceitualmente, as diferentes fases sólidas dos sedimentos podem ser seletivamente extraídas mediante procedimentos de extração semelhantes aos empregados em análise química de solos. Esses procedimentos podem ser agrupados em métodos para apenas separar os metais ligados à fração cristalina, da biodisponível ou em outros esquemas mais elaborados, que empregam extrações sequenciais simples ou combinadas. Os primeiros métodos normalmente envolvem uma extração simples (por exemplo com HCl 0,1 M) podendo oferecer um contraste nítido entre amostras de referência (não afetadas pela contaminação antropogênica) do que seria o procedimento da determinação total da concentração do metal. Apesar da rapidez e relativa simplicidade, os métodos de extração simples apresentam a dificuldade para encontrar um reagente efetivo na dissolução quantitativa das formas não residuais do metal sem atacar as formas detríticas. O uso de

extração seqüencial, embora mais demorado, pode fornecer informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e química, mobilização e transporte dos metais (Tessier et al., 1979; in Nascimento *op cit*, p. 128 ).

No método de extração seqüencial, uma mesma amostra é submetida a uma série de extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada fração. O extrator atua modificando as propriedades químicas, citadas anteriormente, que influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente.

Diversos trabalhos de extração seqüencial têm sido realizados com base no método desenvolvido por Tessier *et al.* ( 1979; in Nascimento, *op cit*, p.128, *et seq*) na tentativa de identificação das formas químicas em que os metais pesados ocorrem nos solos. A metodologia adotada por Tessier *et al.* (1979; in Nascimento, *op cit*, p.128, *et seq*) separa os metais nas fases trocáveis e carbonato (as mais solúveis), associados a óxidos de ferro e de manganês à matéria orgânica (de baixa solubilidade) e residual (a mais estável).

De acordo com Salomons (1980), as técnicas de extração seqüencial são usadas para determinar as associações químicas de metais com fases específicas do sedimento, onde o potencial de disponibilidade dos compostos tóxicos para a biota pode eventualmente ser estimado. Apesar do considerável número de pesquisas que emprega a extração seqüencial para identificar as frações fisico-químicas com as quais os metais estão associados, (Ankley et al, 1996; in Nascimento, *op cit*, p.128, *et seq*), autores argumentam que uma deficiência importante nesse modelo é que muito do trabalho é feito com sedimentos já oxidados, em decorrência das etapas do procedimento, tal como a de secagem. Assim, essas técnicas são apropriadas somente para examinar a disponibilidade do metal em sedimentos oxidados, subestimando a importância das contaminações metal-sulfeto no horizonte anaeróbico, um dos mais importantes dos ambientes aquáticos.

Dadas a falta de seletividade dos reagentes e desuniformidade dos métodos de extração seqüencial, o Bureau de Referência da Comunidade Européia (BCR) propôs uma marcha com quatro etapas, incluindo a residual, para minimizar os erros acumulados em muitas etapas, que podem chegar a nove (Miller et al, 1986; in Nascimento, *op cit*, p.128 , *et seq*) e para padronizar os procedimentos, possibilitando comparações. Esse método é composto pelas seguintes frações: solúvel em ácido (HOAc 0,11 mol L<sup>-1</sup>, 16 horas), redutível (NH<sub>2</sub>OH.HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH=2, 16 horas), oxidável (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e residual (HCl/HF/HNO<sub>3</sub>).

A Tabela 7,1 sumariza uma série de protocolos de extração seqüencial que têm sido propostos para utilização em solos e sedimentos.

Tabela 7.1- Processos de extração sequencial comumente utilizados para o fracionamento de metais pesados em solos e sedimentos

<b>Autores</b>	<b>Seqüência de Extratores</b>	<b>Frações Extraídas</b>
Gatehouse et al. (1977)	H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> OAc/HOAc NH <sub>2</sub> OH.HCl/HOAc H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .HCl HClO <sub>4</sub>	Solúvel em água Trocável Óxidos de Fe e Mn Sulfetos e orgânicos Fases de Fe não-silicatadas Residual
TESSIER et al. (1979)	MgCl <sub>2</sub> NaOAc/HOAc NH <sub>2</sub> OH.HCl/HOAc H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> / NH <sub>4</sub> OAc HF/HClO <sub>4</sub>	Trocável Carbonatos Óxidos Ligados à matéria orgânica Residual
SPOSITO et al. (1982)	KNO <sub>3</sub> NaOH EDTA HNO <sub>3</sub>	Trocável Adsorvido Ligados à matéria orgânica Carbonatos e sulfetos
MILLER e McFEE (1983)	H <sub>2</sub> O KNO <sub>3</sub> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> EDTA  NH <sub>2</sub> OH.HCl/ HNO <sub>3</sub> Citrato-Na/NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Solúvel em água Trocável Ligados à matéria orgânica Carbonatos, oclusos em óxidos de Fe amorfos  Ocluso em óxidos de Mn Ocluso em óxidos de Fe cristalinos Sulfetos Residual
Psener et al. (1984)*	NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NaOH HCl NaOH quente	Orgânicos e húmicos (parte) Húmicos Carbonatos, hidróxidos de Fe, sulfetos (parte) Caulinita (parte), sulfetos
SHUMAN e HARGROVE (1985)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaClO NH <sub>2</sub> OH.HCl/NH <sub>4</sub> OAc (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ácido ascórbico/tampão de oxalato HCl/HF/HNO <sub>3</sub>	Trocável Ligados à matéria orgânica Óxidos de Mn Óxidos de Fe amorfos Óxidos de Fe cristalinos Residual
Kersten e Forstner (1986)*	NH <sub>4</sub> OAc NaOAc/HOAc NH <sub>2</sub> OH.HCl/ HNO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / NH <sub>4</sub> OAc HNO <sub>3</sub>	Trocável Carbonatos Óxidos de Mn Óxidos de Fe amorfos Sulfetos e orgânicos Residual
Zeien e Brümmer (1989)*	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> OAc NH <sub>2</sub> OH.HCl/NH <sub>4</sub> OAc (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> EDTA (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ácido ascórbico/tampão de oxalato HF/HClO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	Adsorvido inespecificamente Adsorvido especificamente Óxidos de Mn Ligados à matéria orgânica Óxidos de Fe amorfos Óxidos de Fe cristalinos Residual
Hirner et al.	H <sub>2</sub> O	Solúvel em água

(1990)*	NH <sub>4</sub> Oac C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>3</sub> OH C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>3</sub> OH/KOH HCl HF HF/HClO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	Trocável Orgânicos extraídos c/solvente Ácidos húmicos e fúlvicos Matriz mineral mais solúvel Matriz mineral insolúvel Residual
GOMES et al. (1997)	KCl 0,005 mol L <sup>-1</sup> BaCl <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> NaClO NaOH 1,25 mol L <sup>-1</sup> Ácido ascórbico/tampão de oxalato (agitação no escuro) HF/HClO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	Solúvel em água Trocável Ligados à matéria orgânica Óxidos de Al Óxidos de Fe Residual

A metodologia proposta por TESSIER *et al.* (1979), na qual todas as outras se baseiam, foi desenvolvida para sedimentos. GOMES (1996; in: Egreja, 2000) iniciou uma adaptação da metodologia que se ajusta melhor aos solos brasileiros gerando uma marcha que inclui a extração dos óxidos de Al, na forma de Gb, que são muito importantes em solos e sedimentos altamente intemperizados. Aperfeiçoamentos para refinar essa metodologia foram propostos por EGREJA (2000).

GOMES *et al.* (2001; in Egreja, *op cit*, p.131) empregaram a metodologia de extração com NaOH para caracterizar a forma ligada aos óxidos de Al.

Tradicionalmente, os extratores de metais pesados associados à matéria orgânica do solo são soluções oxidantes ou complexantes. Das oxidantes, as mais comuns são o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito de sódio (PICKERING, 1981; URE, 1990; in EGREJA *op cit*, p.131, *et seq*). Vários são os autores que afirmaram ser o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muito agressivo à fração mineral, tanto silicatos quanto os óxidos, em especial os de manganês (TOKASHIKI *et al.*, 1986; SHUMAN, 1983 e 1985; in EGREJA *op cit*, p.131). Entretanto, o hipoclorito, em meio alcalino, possui a vantagem de manter intacta a fase mineral. Dentre os extratores complexantes, o Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tem sido o principal, sendo comum também o uso de EDTA e DTPA. Contudo, muitos autores, como SHUMAN (1983; in EGREJA *op cit*, p.131, *et seq*), alegaram que esses extratores, em especial o pirofosfato, atacam os óxidos de Fe, superestimando a fração orgânica, caso os óxidos de ferro não sejam extraídos antes dela. Ambos os princípios, complexação e oxidação, foram utilizados para otimizar a recuperação dos metais pesados da fração orgânica.

## 7.2- Escolha dos Extratores

A escolha dos extratores teve por base o tipo de matriz que seria investigada. Em se tratando de sedimento deve ser ter em mente que o material investigado é uma mistura complexa de fases sólidas que pode incluir argilo-minerais, silicatos, matéria orgânica, óxidos metálicos tais como FeOOH, MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, minerais e uma população bacteriológica (Hart, 1982; in Nascimento, *op cit*, p.128, *et seq*). A SEDNET, European Sediment Research Network (2003; in: Nascimento *op cit*, p.128, *et seq*), define sedimentos como sólidos (constituídos por matéria orgânica e/ou inorgânica), suspensos ou depositados, atuando como o principal componente de uma matriz que é susceptível de ser transportada pela água. Dentre os constituintes do sedimento, as partículas do componente detrítico, ou seja, os fragmentos de rocha e minerais derivados da terra pelo intemperismo e fornecidos aos lagos e oceanos por rios, gelos e vento, são comumente grãos de quartzo, feldspato, illita, montmorilonita, caolinita e minerais pesados (turmalina, zircônia, rutilo e ilmenita). As argilas minerais, óxidos-hidróxidos de ferro e manganês e os minerais pesados são os que retêm a maioria dos metais pesados como Pb, Cd e Zn no componente autigênico.

Escolhidas as fases sólidas, delimitam-se os tipos de interações possíveis, entre os metais e essas fases. Segundo os dados de outros trabalhos, os óxidos de Fe, Al e Mn associam-se aos metais por adsorção específica, oclusão e coprecipitação (SPARK, 1995, McKENZIE, 1980, BARROW, 1989, BRÜMMER, 1988, KINNIBURGH e JACKSON, 1982, McBRIDE, 1994; in Egreja *op cit*, p.131, *et seq*).

Os compostos orgânicos podem formar complexos solúveis e pouco solúveis com os metais, além da possibilidade de retenção puramente eletrostática e os minerais de argila 1:1 adsorvem os metais específica ou eletrostaticamente, sendo a adsorção eletrostática o principal processo (ALLOWAY, 1990a; McBRIDE, 1994; in Egreja *op cit*, p.131, *et seq*).

Na escolha dos procedimentos de extração, optou-se por uma metodologia para teores óxidos/hidróxidos, matéria orgânica, e residuais.

Um forte indício de que as extrações de óxidos são completas nestes sedimentos é a ausência da cor avermelhada do sedimento (característica de óxidos) observada após o término das extrações. A introdução da fração F2 e o posicionamento da fração orgânica anteriormente à fração de metais adsorvidos especificamente F4 ocorreram em razão da relativa seletividade do extrator de F2 sobre os metais ligados principalmente à caolinita e à gibbsita, da sua baixa extração de metais da fração orgânica e da elevada extração destes pelo extrator da fração F4. A fração F4, por sua vez, deve ser mantida mesmo em solos com baixas relações FeOxa/FeDit, uma vez que hidróxidos de Fe (III) podem ser formados, a partir das pequenas quantidades de Fe solubilizadas pelos demais extratores, e podem ter ocluído ou adsorvido fortemente parte dos metais extraídos das demais frações e não

removidos com a lavagem. Assim, a manutenção dessa fração onde virtualmente não existam óxidos de ferro amorfos pode auxiliar no monitoramento da qualidade das extrações.

A seguir, serão apresentados os resultados da extração dos metais associados aos dez sedimentos estudados. Optou-se por apresentar os resultados em gráficos de barra mostrando ambos: a porcentagem de cada elemento em cada fração e para cada ponto, e a porcentagem que cada fase representa na distribuição de determinado elemento. O primeiro modo facilita a comparação dos teores dos metais entre os sedimentos e o segundo possibilita uma melhor visualização da importância que estas fases representam na adsorção de determinado elemento.

### **7.3- Resultados das Extrações Sequenciais e Interpretações**

Na figura 7.1, observa-se a grande quantidade de zinco e chumbo extraído em todas as frações no ponto 6D. O zinco está principalmente nas frações F2 (adsorção fraca a óxidos de Fe e Al), cerca de 80% da amostra e a F4 (adsorção forte aos óxidos de ferro amorfo), cerca de 70% da amostra. O chumbo é maior nas frações F3 (fração orgânica) e F5 (adsorção forte aos óxidos de alumínio), e pouco nas frações F2 e F7 (residual). Esses metais são os que têm maiores concentrações nesse ponto. O cromo é o terceiro metal que aparece em maiores proporções nas extrações, e a maior parte dele está na fração residual, sendo seguido pelo níquel maior nas frações F3, F5 e F7. O cromo é resistente ao intemperismo e tende a se concentrar como elemento residual em argilas e sua correlação positiva com o níquel mostra suas associações. O cádmio em proporções muito pequenas, cerca de 2%, pode ser notado nas frações F1 (solúvel e trocável), F2, F3 e F5. O cobre tem sua maior porcentagem na fração F7 e o cobalto na fração F1.

É na forma residual que o maior número de metais estão presentes, com exceção do cádmio e na forma solúvel e trocável, com exceção do cromo.





Figura 7.1- Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 06D.

O zinco em relação aos metais analisados no ponto 19D, conforme figura 7.2, ainda representa cerca de 80% do total da fração F2, caindo para 60% da fração F4 e apresentando também importância na fração residual, com 60% do total da amostra. O chumbo tem proporções mais elevadas nas frações F3 e F5 como anteriormente, e muito pouco, menos que 10%, na fração residual. O níquel também aparece, principalmente nas frações F3 e F5. O cromo aqui também é maior na fração residual. O cádmio aparece, muito pouco, cerca de 2% das amostras, nas frações F1, F2 e F3. O cobre também é maior na F7.



Figura 7.2- Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 19D.

Em relação ao ponto 20D da figura 7.3, o zinco em relação aos metais analisados ainda aparece em maior proporção nas frações F2 e F4, com 40% do total da amostra em ambos os casos. O chumbo tem proporções mais elevadas nas frações F3 e F5 como anteriormente, com 50%, e muito pouco, menos que 10%, na fração residual. O níquel também aparece, principalmente nas frações F3 e F5. O cromo aqui também é maior na fração residual. O cádmio também com cerca de 2% nas frações F1 e F2 e o cobre é maior na residual.

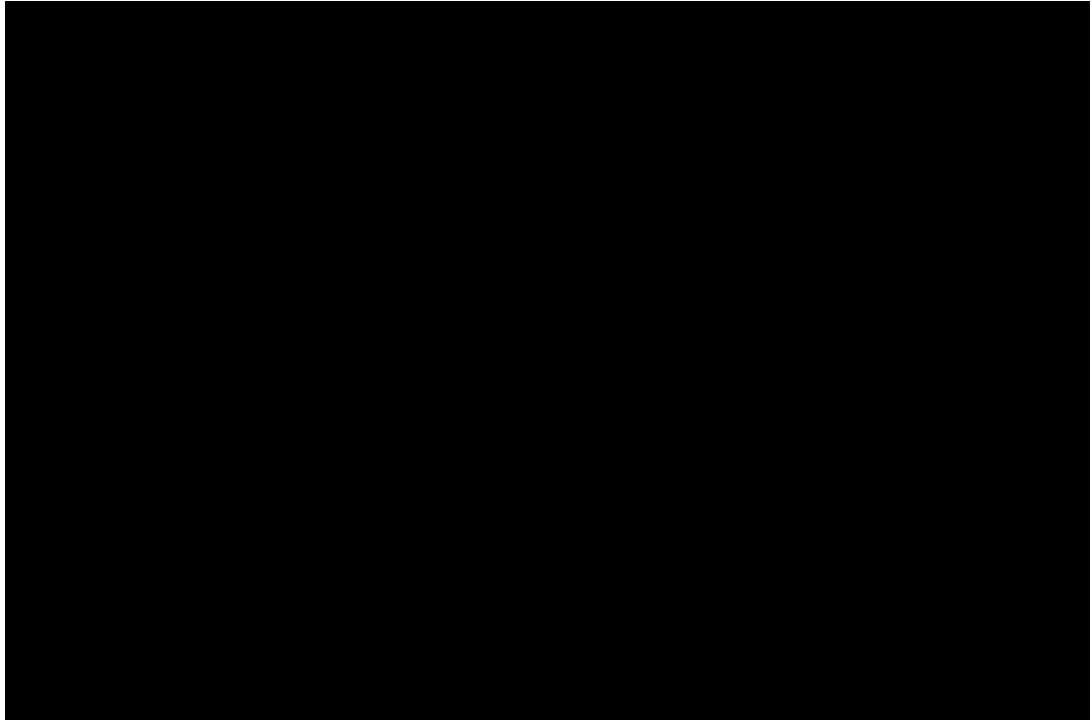


Figura 7.3- Porcentagem de cada elemento extraído em cada um dos sete fracionamentos no ponto 20D.

No ponto 27, da figura 7.4, o chumbo é o metal que prevaleceu em quase todas as frações, com exceção da F7 (residual). Nas frações F3 e F4 esse metal foi quase 70% do total da amostra. O zinco em relação aos metais analisados nesse ponto representa cerca de 20% do total de cada fração F5, F6 e F7.

O níquel também aparece, nas mesmas proporções em todas as frações e diminuindo na fração residual. O cromo também é maior na fração residual, representando quase 60% do total da amostra. O cádmio aparece muito pouco, cerca de 2% das amostras, nas frações F1, F2 e F3. O cobre também é maior na F7.

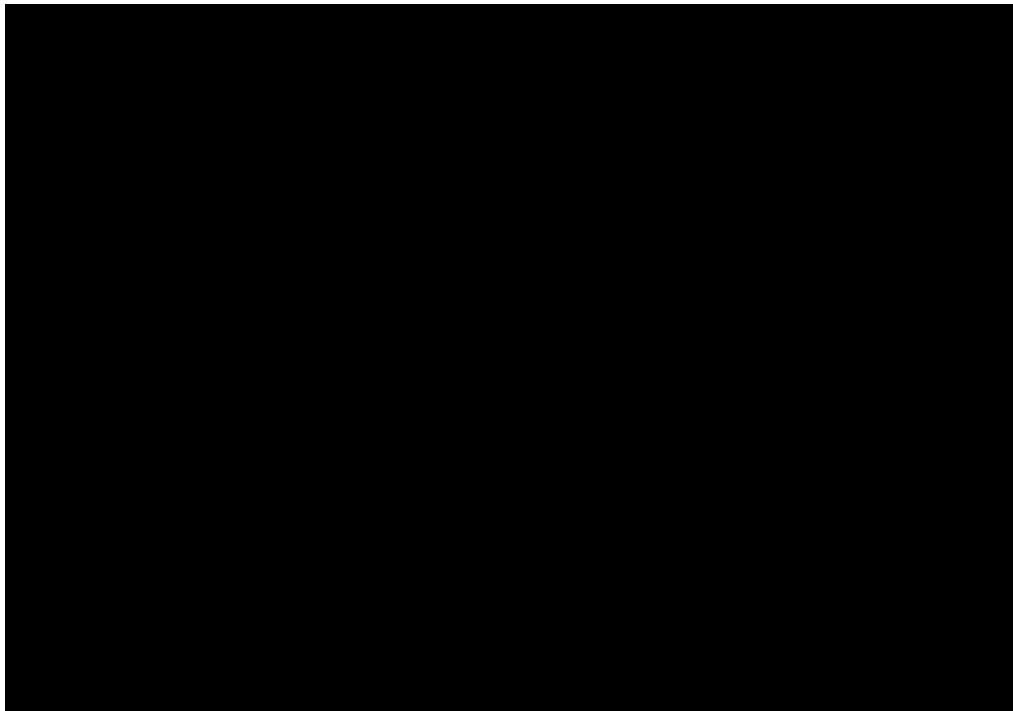


Figura 7.4- Porcentagem de cada elemento extraído em cada um dos sete fracionamentos no ponto 27.

No ponto 16 como o zinco foi muito elevado, figura 7.5, é o metal que se sobressai em quase todas as frações, com exceção da F5. Ele representa cerca de 90% da F1 e nas frações F2 e F4 ele é alto como nos demais pontos já descritos. O cromo também é elevado na F5 seguida pela F7. O cádmio contribui com cerca de 5% do total da amostra na fração F1.

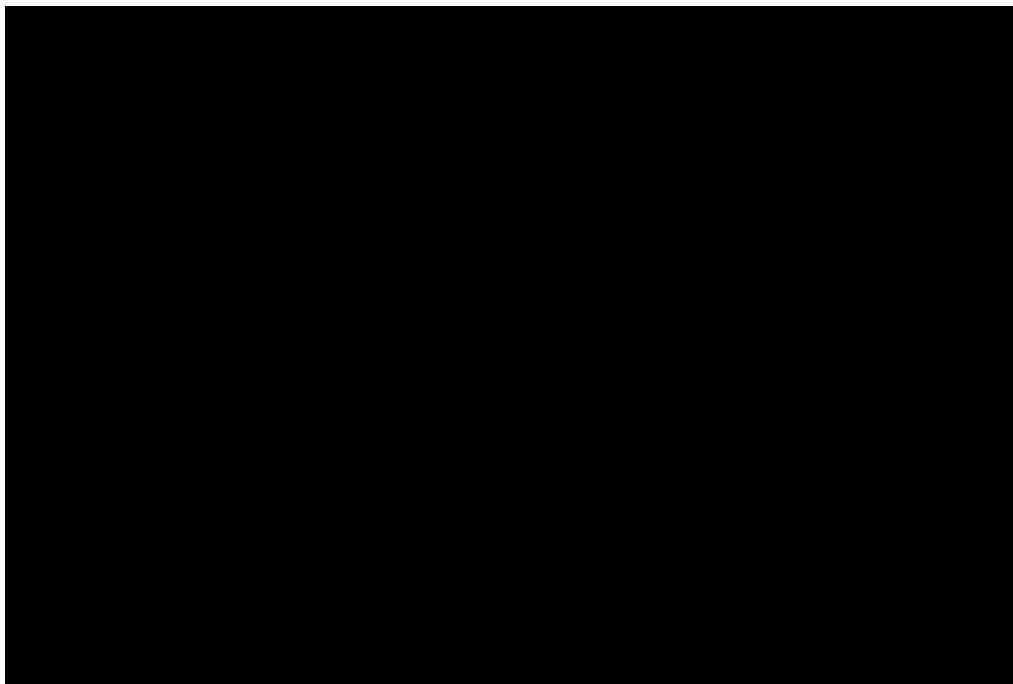


Figura 7.5- Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 16.

O zinco no ponto 25, conforme figura 7.6, é maior na fração F7, cerca de 60% da amostra, e também nas frações F1 e F5, com cerca de 40%. O zinco desaparece na F3. O chumbo é o metal mais abundante nas frações, com mais de 60% na F3 e um pouco menos na F4. O cádmio aparece na F1, o cromo na F7 e o níquel em todas as frações.

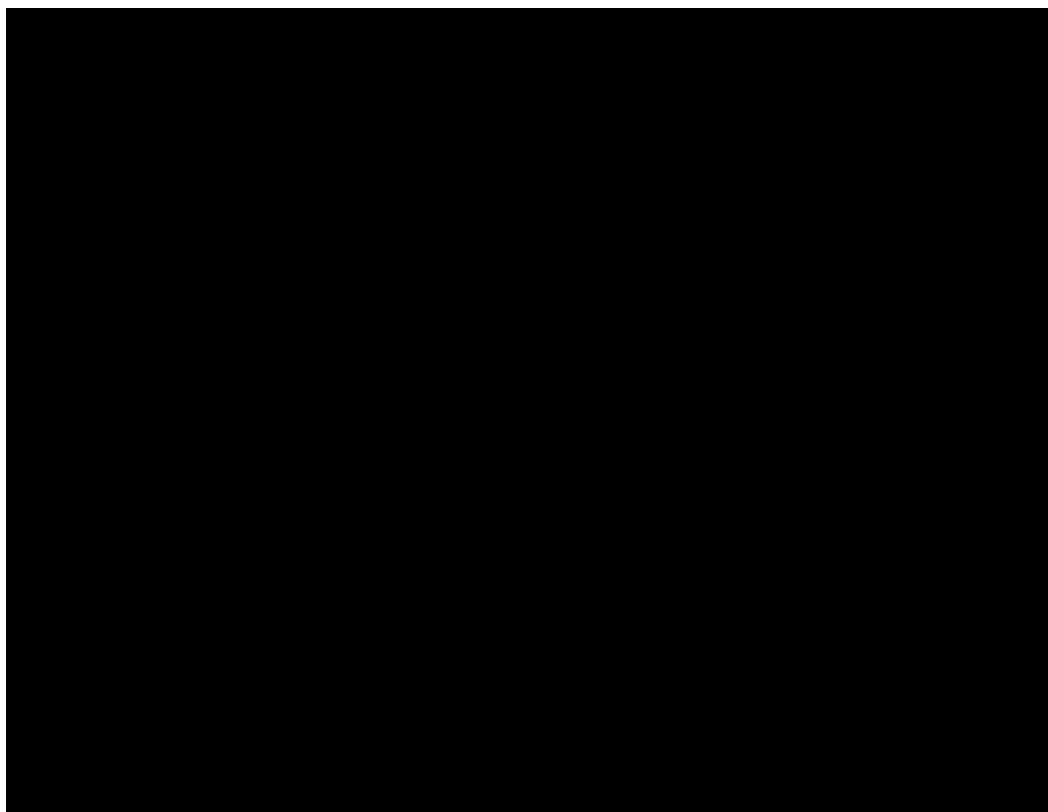


Figura 7.6- Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 25.

O zinco também é alto no ponto 26, conforme a figura 7.7, principalmente na F1 e F2, com cerca de 90% da fração. O chumbo é alto na F3 e F5 e o cádmio em proporções muito pequenas, cerca de 2%, pode ser notado nas frações F1, F2, F3 e F5.

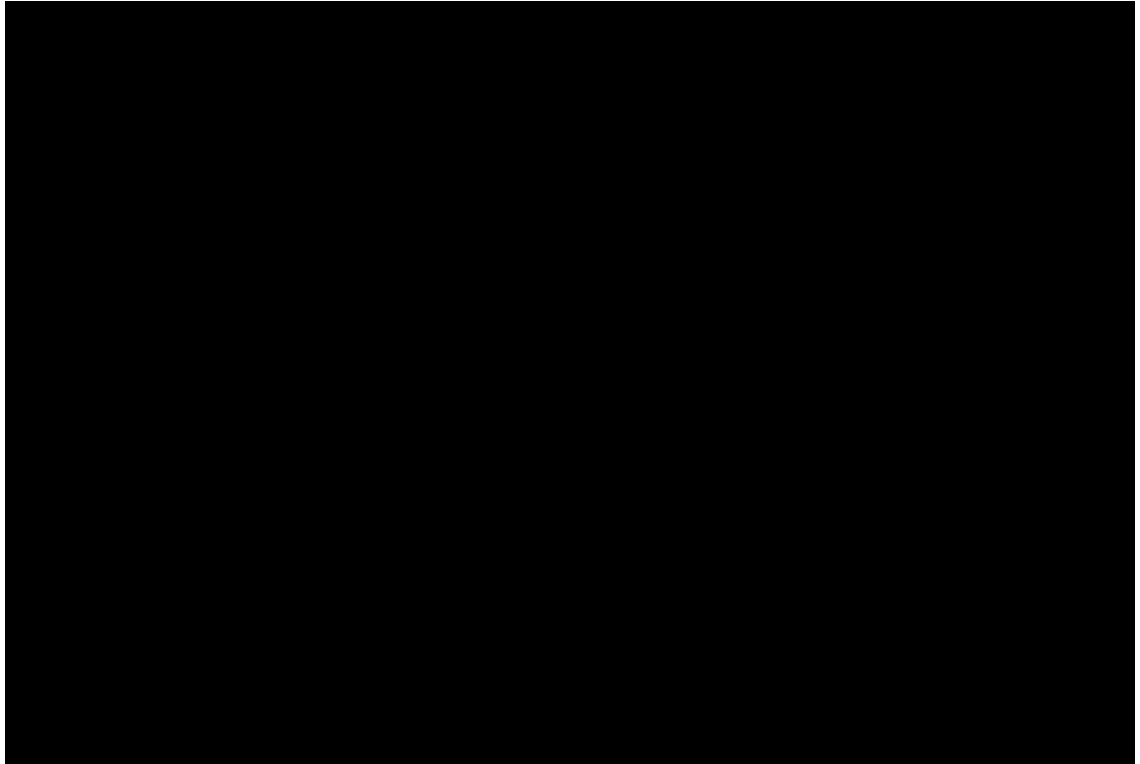


Figura 7.7- Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto 26.

Nesse ponto BG2, figura 7.8, o chumbo é o metal que aparece em maior proporção em cada fração, principalmente F5, F1, F3 e F4. É seguido pelo zinco nas frações F2 e F4. Nesse ponto destaque para o cádmio na fração F6, com cerca de 10% da fração em relação aos outros metais. Nesse ponto o cádmio teve concentrações elevadas.

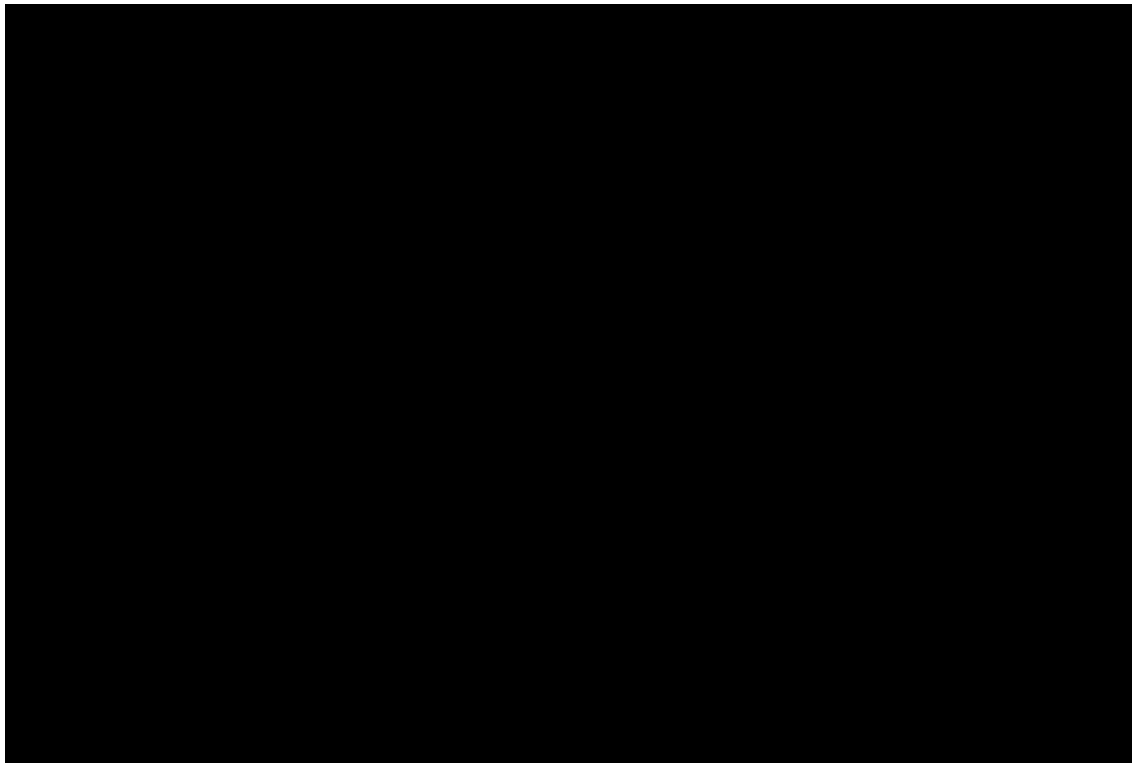


Figura 7.8- Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto BG2.

No ponto BG3 da figura 7.9, o zinco perfaz quase 100% das frações F1, F2 e, F4 e o chumbo teve maiores proporções nas frações F3 e F5. Os demais metais mantiveram as distribuições já descritas anteriormente para os outros pontos.

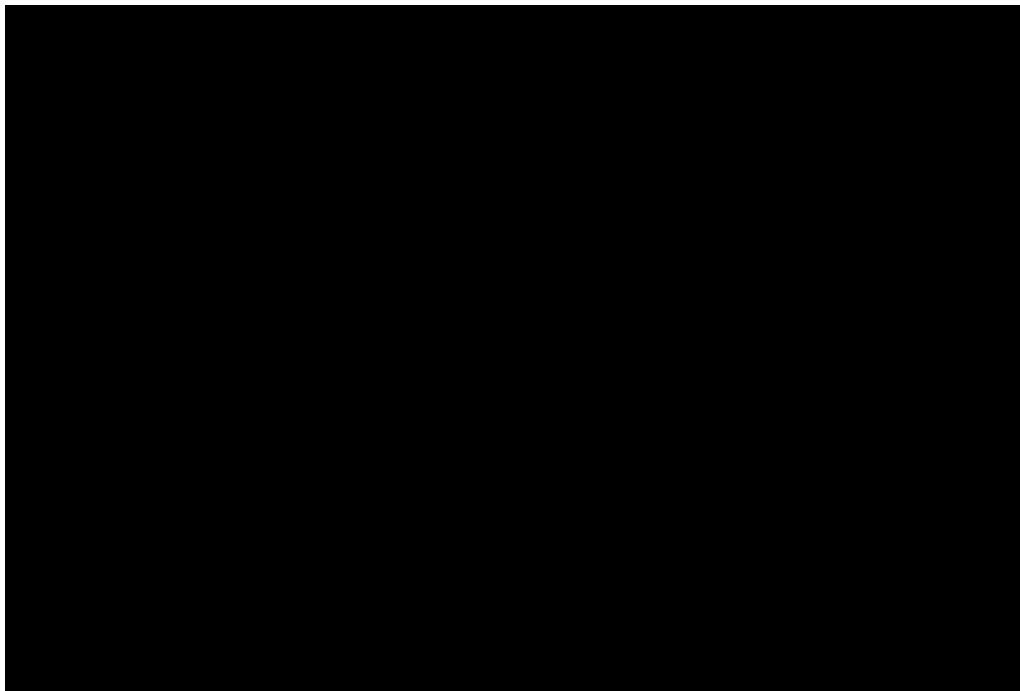


Figura 7.9- Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto BG3.

No ponto BG4 da figura 7.10, o zinco seguiu o mesmo padrão do ponto anterior, porém em menores proporções e o chumbo também. O cádmio aparece com cerca de 5% na F1.

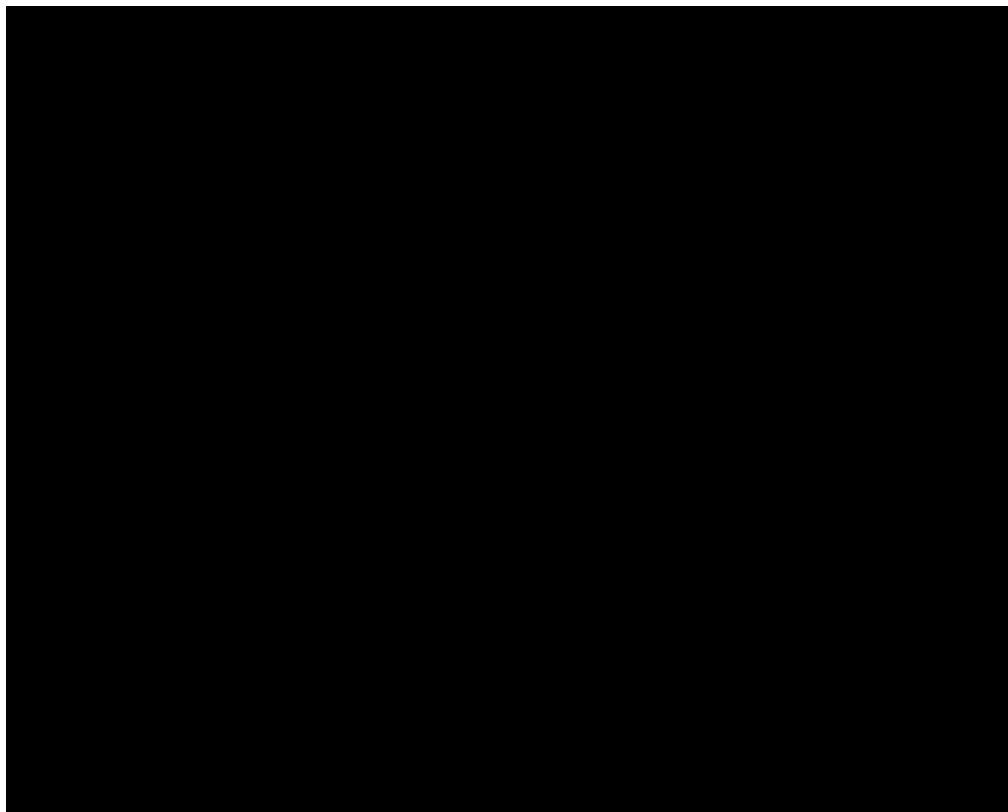


Figura 7.10- Porcentagem de cada elemento extraído em cada uma dos sete fracionamentos no ponto BG4.

Como já foi falado anteriormente, e confirmado na figura 7.11, o zinco é mais abundante nas frações F2 e F4, seguidos pelas frações F1 e F6. O zinco é um dos metais mais móveis, superado pelo cádmio e pelo níquel. O zinco pode ser distribuído e redistribuído em todas as frações do solo, dependendo do pH, segundo Xiang et al (1995; in Egreja, *op cit*, p.131, *et seq*). A fração F2 refere-se a grande afinidade do Zn com a caolinita, e aos óxidos de Fe e Al (ligações fracas) com uma ligação fraca, o que torna o zinco mais disponível. Já as frações F4 e F6, são ligações mais fortes com óxidos de ferro, diminuindo assim a disponibilidade do zinco. Embora, a correlação do zinco com o ferro não ter sido alta, observou-se com esses resultados a grande importância dos óxidos de ferro como suportes geoquímicos para o zinco, que pela paragênese descrita no capítulo 6, a goethita é o mineral mais importante.

Nos óxidos de ferro, o metal adsorvido superficialmente pode ser ocluído com o tempo, pela precipitação de novas camadas de hidróxido sobre a superfície onde estava adsorvido.

O pH também tem grande influência na adsorção do zinco pelos óxidos de ferro e alumínio (fração 2, 4 e 6), à medida que o pH aumenta, aumenta a adsorção dos metais (Egreja, *op cit*, p.131, *et seq*).

Esse metal apresentou pouca associação com a fração residual e com a matéria orgânica.



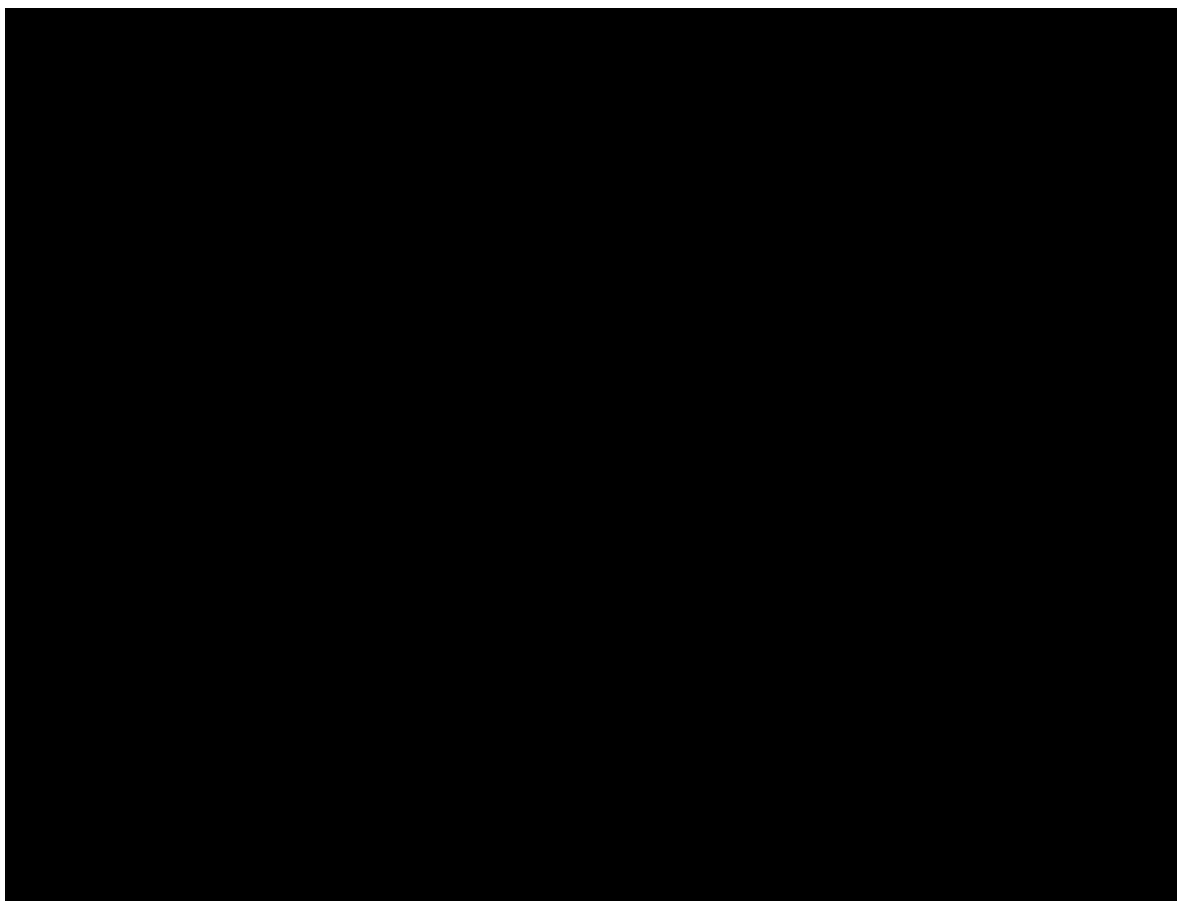


Figura 7.11- Teores de zinco nas diferentes frações da extração seqüencial das amostras estudadas.

A maior parte do cádmio foi extraída nas primeiras extrações até a fração orgânica (F3), o que indica sua maior disponibilidade para o ambiente, como mostra na figura 7.12. Isso aumenta o perigo de se ter o cádmio nas concentrações encontradas nos sedimentos da área. Somente um ponto apresentou o cádmio na fração residual, mostrando sua alta solubilidade, que deve estar relacionado aos minerais primários descritos na área, como a muscovita. Foi também observada a correlação entre o cádmio e o zinco, devido a afinidade que existe entre esses dois metais.

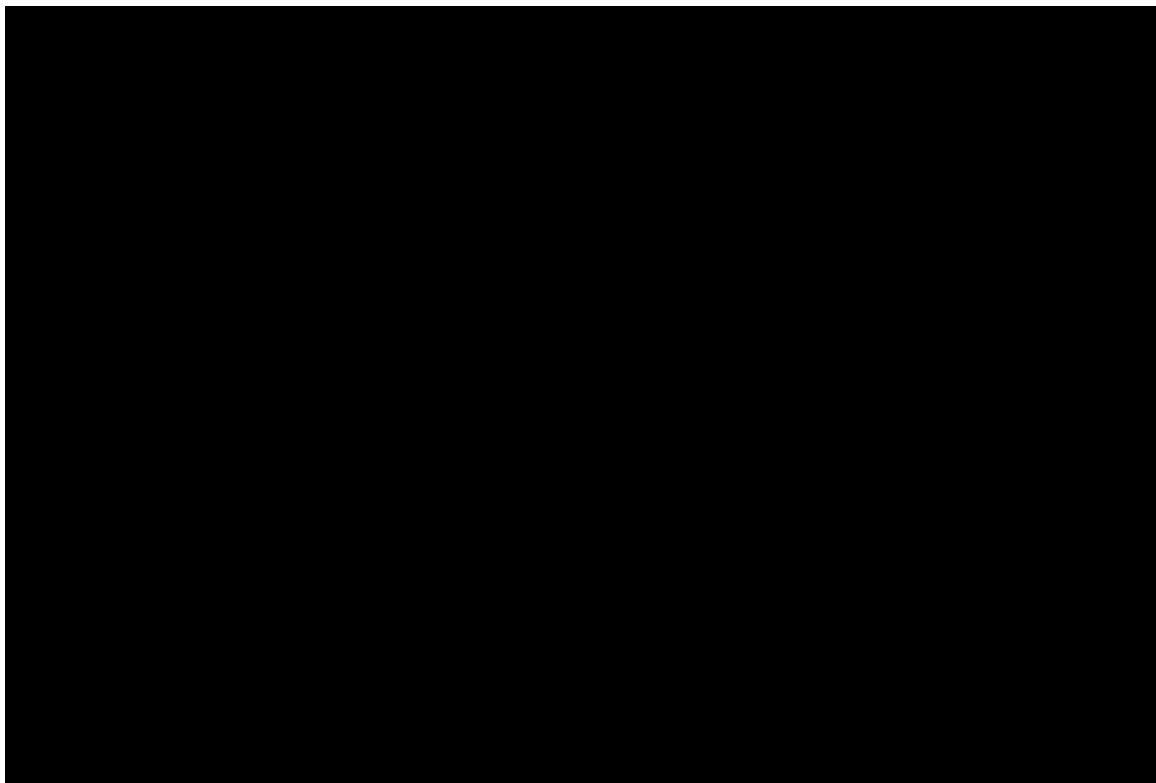


Figura 7.12- Teores de cádmio nas diferentes frações da extração seqüencial das amostras estudadas.

O chumbo é o metal menos móvel, e isso é devido a sua elevada afinidade por matéria orgânica, óxidos de ferro, manganês e alumínio e minerais silicatados, além da precipitação de sais e hidróxidos pouco solúveis. Contudo o chumbo pôde ser encontrado na fração F1, isso pode ser devido a formação a ácidos fúlvicos solúveis com esse metal, conforme figura 7.13.

De maneira geral o aumento das concentrações de metais pesados em fases geoquímicas menos estáveis do sedimento (fração trocável e solúvel), isto é, o aumento da biodisponibilidade dos mesmos, geralmente reflete incrementos de origem antropogênica no compartimento de sedimentos.

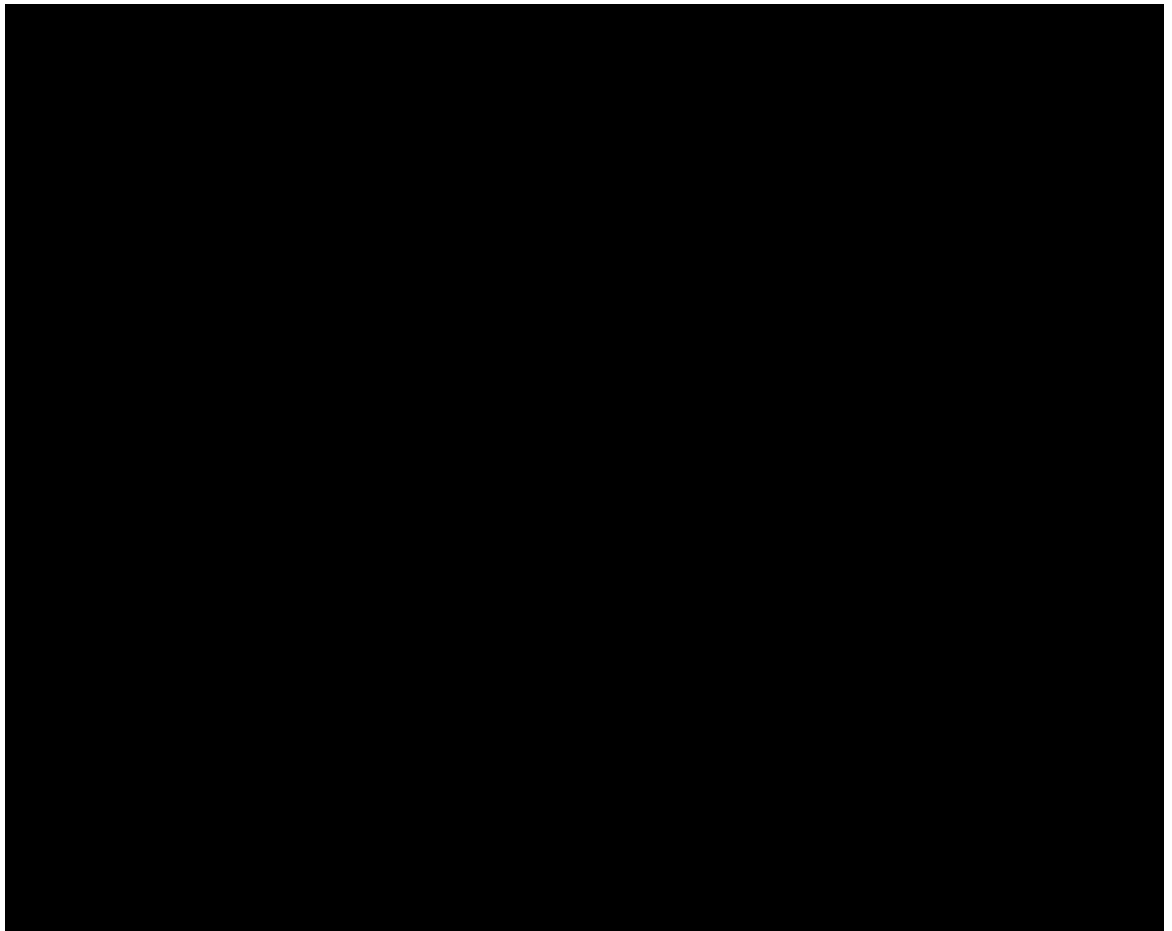


Figura 7.13- Teores de chumbo nas diferentes frações da extração seqüencial das amostras estudadas.

O cobre é um metal pouco móvel e na figura 7.14, observou que além da fração residual, as frações 2 e 6, também contêm maiores quantidades de cobre. O cobre também possui forte afinidade pelos óxidos de ferro e alumínio, além da matéria orgânica.

Existe pouca quantidade de cobre na fração solúvel, mas na fração residual sua concentração é maior que o chumbo.

Devido a sua presença na fração 2, o cobre pode se tornar disponível, dependendo do pH, pois pHs mais elevados aumentam a estabilidade desse metal.

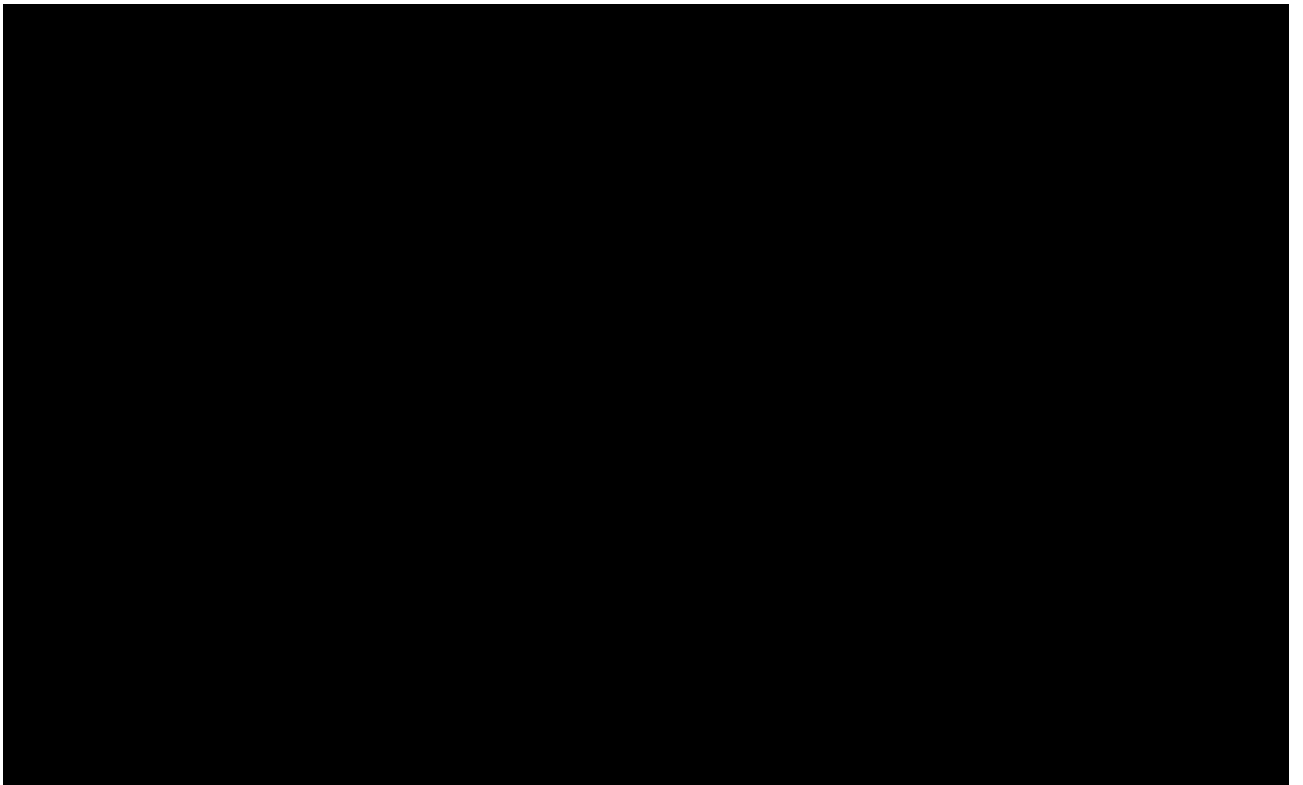


Figura 7.14- Teores de cobre nas diferentes frações da extração seqüencial das amostras estudadas.

## 8. Conclusão

---

O trabalho tem como conclusões os itens a seguir:

a) Para avaliação da qualidade das águas superficiais utilizou-se a Resolução CONAMA 357/2005. Em relação aos parâmetros Al, Mn e Fe suas concentrações estavam acima dos valores estabelecidos pela legislação, porém isto tem sido verificado pelo IGAM em todo território mineiro. Os elementos Ca, Mg, K e Na também foram altos, devido a litologia representada por arcózios e também por serem muito solúveis na água. A condutividade foi alta a partir dos pontos a jusante da Votorantim Metais, o que reflete a interferência antrópica, como o lançamento de efluentes. Outros parâmetros que foram acima do estabelecido pela legislação nas campanhas realizadas, foram o zinco, o cromo e o pH. O zinco foi alto no Córrego Barreiro Grande, valor até 5,6 vezes maior em relação estabelecido na legislação, o que pode estar associado aos esgotos, que são importantes fontes de metais para o ambiente. O excesso do metal eliminado pelo organismo humano ou de animais é excretado nos esgotos. Também observou uma pequena elevação da concentração do zinco na margem direita em relação à margem esquerda, e a jusante da Votorantim, no Rio São Francisco, reforçando a hipótese da interferência dessa indústria e uma persistência desse metal junto a margem direita sem ocorrer sua diluição, porém o zinco não é transportado para a margem oposta. O cromo teve valores de concentrações semelhantes ao zinco, com pequena elevação na margem direita e a jusante da Votorantim. O pH teve como média a neutralidade, porém em alguns pontos obteve-se pH mais ácido (cerca de 5,0), que foi relacionado a presença de matéria orgânica. Os demais parâmetros como Cd, Pb, Co, Cu e Ni estavam abaixo do estabelecido pela legislação para rios Classe 2. Em relação aos dados do CETEC (1980) observou-se que as concentrações naquela época eram mais elevadas, e que o zinco também estava mais concentrado na margem direita, a partir da Votorantim. Em relação ao trabalho de Lundhamer (1991), observou que, naquela época, os valores das concentrações dos metais, como zinco e cádmio eram muito altos, devido principalmente ao lançamento direto dos efluentes da Votorantim no solo, que eram lixiviados para os recursos hídricos, em pontos localizados na margem direita do Rio São Francisco e a jusante da Votorantim.

b) Tanto para a água como para o sedimento foi considerado o ponto localizado no lago, como ponto de *background*, uma vez que está a montante da área. Essa escolha se mostrou adequada, visto que seus valores foram em geral inferiores ou próximos aos valores encontrados nos outros pontos a jusante.

c) Em relação aos sedimentos, a distribuição espacial das concentrações dos metais mostrou que houve um aumento no Rio São Francisco a partir do ponto a jusante da ponte da BR040, e

principalmente na margem direita. Foi considerado como background a média das concentrações das amostras do lago encontrados nas três campanhas de amostragem e percebeu-se que o zinco chegou a ter concentrações de até 125 vezes superior ao background, no ponto logo a jusante da confluência com o córrego Consciência e que esse valor diminui a medida que se distancia dos locais de influência da Votorantim. Esse valor elevado na concentração do zinco também foi observado no ponto localizado no córrego Consciência dentro da fábrica.

d) Os Valores Guias de Qualidade de Sedimento se mostraram boas ferramentas para avaliação do risco de contaminação da vida aquática e a utilização dos valores TEL e PEL auxiliaram muito na quantificação da contaminação. Na área, o zinco e o cádmio foram os metais que violaram os valores do PEL, chegando a 15,9 vezes acima do limite, no caso do zinco, e 6,5 vezes, no caso do cádmio, em pontos localizados no Rio São Francisco, a partir da Votorantim, no Córrego Consciência dentro da fábrica e no Córrego Barreiro Grande. Pode-se dizer que se está diante de violações extremas, com probabilidade muito alta, dessas medidas de concentrações resultarem (estar resultando) em toxicidade à fauna aquática (organismos bentônicos e peixes).

e) Em relação ao fracionamento, o zinco apresentou-se mais associado aos óxidos de ferro na forma amorfa e à caolinita. Pode se dizer que a goethita é um suporte geoquímico importante para o zinco. Esse metal apresentou pouca associação com a fração residual e com a matéria orgânica. O cádmio foi extraído nas primeiras frações, até a fração orgânica (F3), o que indicou sua maior disponibilidade para o ambiente. Isso aumenta o perigo de se ter o cádmio nas concentrações encontradas nos sedimentos da área. Foi também observada a correlação entre o cádmio e o zinco, devido à afinidade que existe entre esses dois metais. O chumbo pôde ser encontrado na fração F1, isso pode ser devido a formação a ácidos fúlvicos solúveis com esse metal. A fração 5 também apresentou grande quantidade de chumbo, relacionado provavelmente à caolinita. O cobre e o cromo são metais pouco móveis e os resultados mostraram suas correlações com os minerais primários da fração residual, como a muscovita. Já o níquel teve grande correlação com a matéria orgânica, e o cobalto com a fração mais solúvel.

f) A análise mineralógica, por difratograma de raios-X, evidenciou nas frações areia e silte a presença de quartzo, muscovita, caolinita, feldspato e goethita em quase todas as amostras analisadas, nessa mesma ordem quantitativa. Os difratogramas foram muito semelhantes para as diferentes amostras, mostrando uma mineralogia bastante homogênea. De maneira geral, as amostras apresentaram mineralogia simples e típica de materiais intemperizados, com a presença de caolinita e óxidos de ferro, como a goethita. Porém não muito avançado, não foi evidenciada a gibsitita e ainda há muscovita em quantidades expressivas. Em resumo, a interpretação dos difratogramas dos sedimentos

superficiais demonstrou a ausência de sulfetos, e a presença de clorita e feldspato em função da litologia descrita para a área com arcózios com metamorfismo incipiente. A ausência de hematita também refletiu o grau de hidratação dos óxidos de ferro, por se tratar de um ambiente aquático.

## ***9- Referências Bibliográficas***

---

- ALLOWAY, B. J. 1993. Heavy Metals in soils. Blackie, Glasgow and London.339p.
- ALLOWAY, B. J. & AYRES, D. C. 1994. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras. 291p.
- ALMEIDA, F. F. M. de. 1977. O Cráton São Francisco. Rev. Brasileira de Geociências, 7(4), p. 349-364.
- ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L.M.S.; VIEIRA, J. R. M. & OLIVEIRA, E.F. 1998. Zinco Área de Operações Industriais – Mineração e Metalurgia. 33p.
- ANGINO, E. E. & BILLINGS, G. K. 1967. Atomic Absorption Spectrometry in Geologia. Elsevier Publishing Company. 144p.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). 1992. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 18 ed. Washington, EUA. p. 3-103.
- AZEVEDO, F. A; CHASIN, A A M. 2003. Metais: gerenciamento da toxicidade. São Paulo. Editora Atheneu. 554p.
- BAIRD, C. 2002. Química Ambiental. 2ed. Porto Alegre. Bookman. P. 403-441.
- BARROCAS, P.R.G.; WASSERMAN, J.C.; PIVETTA, F.; JENNERJAHN, T. 1995. Geochemistry of mercury in sediments from a Tropical Estuary, Guanaba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. In: International Conference Heavy Metals in the Environmental, V.2. p.178-181.
- BASÍLIO, M. S. 2005. Geoquímica dos Sedimentos associados aos minérios de ferro da região leste-sudeste do Quadrilátero Ferrífero (MG) e seu potencial para adsorção e dessorção de metais traço. Tese de doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geociências da UFOP, Ouro Preto, M.G. 202p.
- BIDONE, E. D. ; FILHO, E.V. S. 1991. Natural Indicators of the Behavior of heavy metals in Ribeira Bay, Rio de Janeiro, Brazil. In: Environmental Technology. Vol. 12. p. 531-535.
- BOULDING, R. J. 1994. Description and Sampling of Contaminated Soils, Lewis Publishers, Boca Raton. 4.11 pgs.
- BUSCHER, D. 1991. Mercury in rivers systems from garimpeiro-activities in the vicinity of Ouro Preto, M. G., Brazil. Tese de Mestrado, T 43098, Colorado School of Mines Colorado. 140p.



- CARVALHO, I. G. 1995. Fundamentos da Geoquímica dos Processos Exógenos. Bureau Gráfica e Editora Ltda. Salvador. Bahia. 239p.
- CARVALHO, N. O. 2001. Produção de sedimentos em função da variabilidade climática- O estudo de caso da área contribuinte ao reservatório de Três Marias, Região Alto do São Francisco. ANEEL. Brasília - DF. 53p.
- CETEC. 1980. Estudos de metais pesados no estado de Minas Gerais. Relatório final. Belo Horizonte. 151p.
- CETEC. 1983. Diagnóstico Ambiental do Estado de Minas Gerais. 1v. Belo Horizonte. 158p.
- CETESB. 1988. Guia de coleta e preservação de amostras de água. 1 ed. São Paulo. 149 p.
- CHIAVEGATTO, J. R. S. 1992. Análise Estratigráfica das Sequências Tempestíticas da Formação Três Marias (Proterozóico Superior) na porção meridional da Bacia do São Francisco. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geociências da UFOP, Ouro Preto, M.G. 216p.
- CHRISTIAN, G. D. 1994. Analytical Chemistry. 5ª Edição. University of Washington. John Wiley & Sons, INC. p 462-480.
- CISZEWSKI, D. 1998. Channel processes as a factor controlling accumulation of heavy metals in river bottom sediments: consequences for pollution monitoring (Upper Siberia, Poland). Environmental Geology. Springer Verlag. Vol. 36(1-2): 45-54.
- CENTRO DE PESQUISA MANOEL TEIXEIRA-CPMT/UFMG. 2005. Descrição da aparelhagem usada para a análise dos elementos. Laboratório de Geoquímica. UFMG. Belo Horizonte. MG.
- COMPANHIA MINEIRA DE METAIS-CMM. 2003. Relatório de Desempenho Ambiental – RADA – Votorantin Metais. 114p.
- COMPANHIA MINEIRA DE METAIS-CMM. 2006. Projeto de Zoneamento da Distribuição da Contaminação de Sedimentos de Corrente do Rio São Francisco- Golder Associates.
- COMPANHIA MINEIRA DE METAIS-CMM. 2007. Projeto de Recuperação Ambiental do Córrego Consciência e Barreiro Grande na área industrial da Votorantin Metais – Unidade Três Marias.
- COMPANHIA MINERADORA DE MINAS GERAIS/ COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS- COMIG/CPRM. 1992. Projeto São Francisco. Módulo 1. Disponível em CD rom.

- CONAMA. 1986. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução/CONAMA/n.º 20 de 18/06/86.
- CONAMA. 2004. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução/CONAMA/n.º 344 DE 2004.
- COSTA, A T. 2001. Geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do rio Gualaxo do Norte, Leste-Sudeste do Quadrilátero Ferrífero (MG): Estudo de uma área afetada por atividades de extração mineral. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geociências da UFOP, Ouro Preto, M.G. 146p.
- DARDENNE, M. A 1978. Síntese sobre a estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. In SBG, Cong. Bras. Geol.. 30. Recife, Anais, 2:507-610.
- DESCHAMPS, M, E. 2003. Avaliação da contaminação humana e ambiental por arsênio e sua imobilização em óxidos de ferro e de manganês. Tese de doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG, Belo Horizonte, M.G. 139p.
- DNPM/MME. 1989. Boletim Fluviométrico F4.01. Brasília.
- DORNELLES, L.M.A 1993. Metais pesados nos sedimentos da plataforma continental entre Ilha Grande e Cabo Frio (RJ) e suas associações com granulometria, conteúdo de carbonato de cálcio e matéria orgânica. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geoquímica da UFF. Niterói, RJ.
- DORNELLES, L.M.A & ANJOS, S.M.C. 1998- Minerais de argila em sedimentos de fundo da Baía de Sepetiba, R.J, Brasil e suas associações com metais pesados. In: XL Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, Minas Gerais. P. 243.
- EGREJA, F.B.F. 2000. Extração Sequencial de Metais Pesados em Solos altamente intemperizados: Utilização de componentes modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método. Tese de doutorado, Viçosa, M.G.
- ELEUTÉRIO, L. 1997. Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da bacia do rio Doce, M.G., no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geociências da UFOP, Ouro Preto, M.G. 154p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, 1999. 412 p.
- EPA. 2005. Canadian Environmental Quality Guidelines. Site EPA

- EUCLYDES, H. P.; FERREIRA, P. A 2001. Bacia do Alto São Francisco. Recursos Hídricos e Suporte Tecnológico a Projetos Hidroagrícolas. RURALMINAS. Viçosa, M.G. 263p.
- FARIA, M. M.; SMITH, B. A, SRNITH, B. J.; MCLISTER, J. J. 1997. Distribuição de Cu, Pb e Zn nos sedimentos recentes da porção NE da Baía de Guanabara e o aporte dos rios Macacu e Caceribu. In: VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Savador, Bahia. V. I. p. 135-138.
- FERGUSSON, J. E. 1991. The Heavy Elements. Pergamon Press. Oxford, New York, Seoul, Tokyo. 611p.
- FÖRSTNER, U; WITTMANN, G. T. W. 1981. Metal Pollution in the Aquatic Environment. 2ed. Berlim. Springer-Verlag. 486 p.
- FÖRSTNER, U. 1989. Contaminated Sediments. Springer-Verlag. Berlim. Lecture notes in Earth Sciences, v. 21. 157p.
- FRANCISCATO, C. A & TOLEDO, A P. P. de. 1997. Distribuição de alguns metais traços no Saco da Mangueira, Rio Grande, RS: Importância das substâncias húmicas. In: VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Salvador, Bahia. V. I. P. 132-134.
- GOMES, C. B. 1984. Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia. Edgard Blucher Ltda. São Paulo. p 2-42.
- GREENPEACE Crimes Ambientais Corporativos no Brasil. Disponível: <<http://www.greenpeace.org.br>.
- HAN, F. X.; BANIN, W. L.; KINGERY, G. B.; TRIPPLETT, L. X.; ZHOU, S. J.; ZHENG, W. X. 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. Advances in Enviromentl research. Vol. 8. 113-120.
- IANHEZ, R. 2003. Fracionamento químico de metais em solos contaminados por resíduos industriais e otimização quimiométrica de misturas para descontaminação por lixiviação química. 2003. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG, Belo Horizonte, M.G. 158p.
- IGAM. 2004. Relatório de Monitoramento das Águas Superficiais da Bacia do Rio São Francisco no primeiro trimestre de 2004. Belo Horizonte- MG. 185 p.
- INDI. 2004. Relação de Caracterização, Finanças, População, Transportes, Atividades Econômicas, Reservas Minerais, Ensino, Comunicações, Energia Elétrica, Água e Esgoto e Serviços do Município de Três Marias. Instituto de Desenvolvimento Industrial de Minas Gerais, Departamento de Documentação, Informação e Sistemas, 7p.

- JARDIM, W. F. Metais pesados, um dano irreparável. 1983 Revista Brasileira de Tecnologia. Brasília. v 14(2). p. 41- 45.
- JARVIS, I. & JARVIS, K. E. 1992. Plasma Spectrometry in the Earth Sciences in: Chemical Geology, 95 (1992) 1-33. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam.
- JOHNSEN, B. 2001. Veredas de Três Marias. Projeto Água Doce – FASFRAN. Ministério do Meio Ambiente. Prefeitura de Três Marias. Secretaria de Meio Ambiente de Três Marias – SEMEIA.
- JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., GOUVEA, L.C., PEREIRA, J. C. & BRUNE, W. 1990. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. In.: Geochimica Brasiliensis, Vol.4, n.1. p. 9-15.
- KARFUNKEL, J.; HOPE, A 1988. Late Proterozoic glaciation in central-eastern Brazil: synthesis and model. Palaeogeography, Palaeoclimatology, palaeoecology, 65:1-21.
- KHANGAROT, B. S.; RATHORE, R.S.; SING, B. B. 2003. pH- Dependent toxicity of heavy metals to a freshwater sludge worm tubifex Müller. Bull. Environ. Contam. Toxicol. Springer- Verlag New York. 71:283-289.
- KLAASSEN, C. D., AMDUR, M. O & DOULL, J. 1996. Toxicology. MacGraw-Hill. New York, Bogotá, Caracas, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, Sydney, Tokyo, Toronto. P. 691-736.
- LAKEFIELD GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA. 2005. Descrição da preparação e determinação dos elementos analisados. Belo Horizonte.MG.
- LAYBAUER, L. 1995. Análise de transferência de Metais Pesados em águas e sedimentos fluviais na região das Minas de Camaquã, R.S.- Dissertação de mestrado, curso de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS, Porto Alegre, R. S. 164p.
- LEPREVOST, A. 1975. Química Analítica dos Minerais. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro. 393p.
- LUNDHAMER, S. 1991. Erfassung der Kontamination an Metallen im Flusswasser des São Francisco bei Três Marias, Brasilien. Tese de Diploma, Fachhochschule München, inédito: 74p.
- MACÊDO, J. A B. 2002. Introdução à Química Ambiental- Juiz de Fora - MG. 1ed. 487p.
- MACHADO, S. L.; RIBEIRO, L. D.; KPERSTOK, A; BOTELHO, M. A B.; CARVALHO, M. F. 2004. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro – BA. Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 9. N°2. 140-155.

- MANAHAN, S. E. 1993. Environmental Chemistry. 7ed. Lewis Publishers.Londres. p 374-475.
- MANCE, G. 1987. Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environments. Pollution Monitoring Series. Elsevier Applied Science.London and New York. 372p.
- MATEO, M. D., FORTALEZA, R., CERDÁ, V., LACORT, G., ROURA, M & BAUCCELLS, M. 1988. In.: Química Analítica, Vol.2, n2. p. 117-143.
- MENEZES FILHO, N. R.; MATOS, G. M. M. ; FERRARI, P.G. 1978. Projeto Três Marias. Belo Horizonte. Convênio DNPM/CPRM. 338 p.(relatório final).
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2000. Portaria Nº 1469 de 29 de dezembro de 2000.
- MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; CARVALHO, C.E. V.; OVALLE, R.C. 1997. Distribuição de metais pesados associados ao sedimento de fundo na porção inferior e estuário do rio Paraíba do Sul. In: VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Salvador, Bahia. V. I. p. 139-141.
- MOZETO, A. A. 2005. Relatório Nº 1 – Análise de Metais e Metalóide nos Sedimentos do Rio São Francisco, Três Marias (MG). Departamento de Química da UFSCAR, São Carlos.
- MOZETO, A.A & SILVA, E.F. 2006. Diagnóstico Preliminar da Contaminação Ambiental por Metais Pesados na área de influência da V.M. na Bacia do Rio São Francisco, região de Três Marias (MG). Departamento de Química da UFSCAR, São Carlos.
- NASCIMENTO, M. R. L. 2003. Proposição de Valores de Referência para Concentração de Metais e Metalóides em sedimentos limnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, S.P. Tese de Doutorado da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 111p.
- OBERDÁ, S. M. 1996. Estudo de Metais Pesados do rio Piracicaba e sugestão biotecnológica de descontaminação. Dissertação de Mestrado do curso de Pós-Graduação em Química da UFMG, Belo Horizonte, M.G. 109p.
- OLIVEIRA, M. R. 1999. Investigação da contaminação por metais pesados no sedimento de corrente e água do Parque Estadual do Itacolomi, Minas Gerais e arredores. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geociências da UFOP, Ouro Preto, M.G. 180p.
- OLIVEIRA, O .M.C. de; QUEIROZ, A F. de S.; DAMASCENO, R. N.; FAHEL FILHO, E. 1997. Baía de Camamu, Bahia, Brasil: Metais pesados em sedimentos de manguezais. In: VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Salvador, Bahia, V. I, p. 49-52.

- OMS- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE 1998. Elementos Traço na Nutrição e Saúde Humanas, S.P. Editora Roca Ltda.
- PAGANINI, W. S.; SOUZA, A, BOCCHIAGHERI, M. M. 2004. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por dissolução no solo. Eng, Sanit. Ambiental. Vol 9. Nº2: 225-239.
- PIMENTEL, H. S.; LENA, J. C.; NALINI JR., H. A 2003. Studies of water quality in the Ouro Preto region, Minas Gerais, Brazil: The release of arsenic to the hidrologicol system. Environmental Geology. Vol. 43: 725-730.
- PINTO, C. P.; MARTINS-NETO, M. A 2001. Bacia do São Francisco: geologia e recursos naturais. SBG-MG, Belo Horizonte. 349p.
- SÁ, I. B.; FILHO, P. P. da S.; SILVA, D. F. da. 2004. Sensoriamento Remoto e Geoprocessamento como ferramentas para o estudo da sedimentação do Rio São Francisco. 11º Simpósio Regional de Geoprocessamento e Sensoriamento Remoto. Aracaju – SE.
- SALOMÃO. M. S. M. B.; MOLISANI, M.M.; CARVALHO, C.E.V.; OVALLE,AR.C. 1997. Dinâmica de metais associados ao material particulado em suspensão na porção inferior do rio Paraíba do Sul, RJ. In: VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Salvador, Bahia. V. I. p. 128-131.
- SALOMONS, W. & STIGLIANI, W. M. 1995. Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments. Springer. Berlim, Heidelberg, New York, barcelona, Budapest, Hong Kong, London, Milan, Paris, Tokyo. 352p.
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. and MADER, P. 1995. Heavy Metals. Springer. 412p.
- SEMA. 1979. I Seminário sobre poluição por metais pesados. Brasília. Ministério do Interior. 184p.
- SÍGOLO, B.J. & AMARANTE, A 1996. Concentração de metais pesados (Cu, Zn, Mn, Mo) em horizontes argilo-orgânicos de rochas sedimentares e a Bacia de São Paulo. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia. Salvador, Bahia. P.157-159.
- SOUZA, S. M. T. 1993. Deflúvios Superficiais no Estado de Minas Gerais. Hidrossistemas COPASA, Belo Horizonte. 246p.
- SILVA, A C; JORDÃO, C. P. 2003. Sedimento fluvial como indicador de contaminação por metais pesados. Revista de Ciências Agrárias. Belém. Nº39. p. 173-182.
- SILVA, J. N.; SEIXAS, S. R. M.; PIMENTEL, G. B; COUTINHO, M. G. M. 1978. Projeto Furnas-Mantiqueira. Belo Horizonte. Convênio DNPM/CPRM. 7v. (Relatório final).

- SILVÉRIO, P. F. 2003. Bases Técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório. Tese de doutorado da escola de Engenharia da UFSCAR. São Carlos, S.P.
- THORNTON, I. 1983. Applied Environmental Geochemistry. Academic Press. London. p. 75-122.
- THOMPSON, M. & WALSH, J. N. 1989. Modern methods for trace element determination. John Wiley & Sons. 330p.
- TULLER, M. P.; RIBEIRO, J. H.; DANDEFER, A. F. 1991. Projeto Vida. Folhas Sete Lagoas, Pedro Leopoldo, Lagoa Santa e Paraopeba. Belo Horizonte. CPRM, Serv. Geol. Do Brasil (Relatório Final e Mapas).
- TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. The Geological Society of America Bulletin. USA. Volume 72, No. 2. P 175-192.
- UHLEIN, A ; LIMA, O N. B.; FANTINEL, L. M.; BAPTISTA, M. C. 2004. Estratigrafia e Evolução Geológica do Grupo Bambuí em Minas Gerais. 42º Congresso Brasileiro de Geologia. SBG-MG. Pg 30-61.
- VENEZUELA, T. C. 2001. Determinação de Contaminantes Metálicos (Metal Tóxico) num solo adubado com composto de lixo em área olerícola no município de Nova Friburgo- R.J. 2001. Dissertação de Mestrado da Escola de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz. 96p.
- VOGEL, A. 1992. Análise Química Quantitativa. Livros Técnicos e Científicos S.A. p. 629-659.
- WANG, S. X; ZHANG, S.Z; SHANG, X.Q. 2003. Fractionation of Heavy metals in different particle-size sediments and its relationship with heavy metal pollution. Bull. Environ. Contam. Toxicol. Springer- Verlag New York. 71:873-880.
- WARD, A. D.; ELLIOT, W. J. 1995. Environmental Hydrology. Lewis Publishers. p. 313-336.
- WEDEPOHL, K. H. 1978. Handbook of Geochemistry. Springer-Verlag. Berlim. V.II/3,4,5.
- WIROTZKY, F.; CREMER, N. 2003. Sequential extraction procedure in columns. Part 1: Development and description of a new method. Environmental Geology. Vol 4: 799-804.
- YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. 2003. Heavy Metals removal in industrial effluents by sequential absorbent treatment. Advances in Environmental Research Vol. 7. 263-272.

## **ANEXOS**



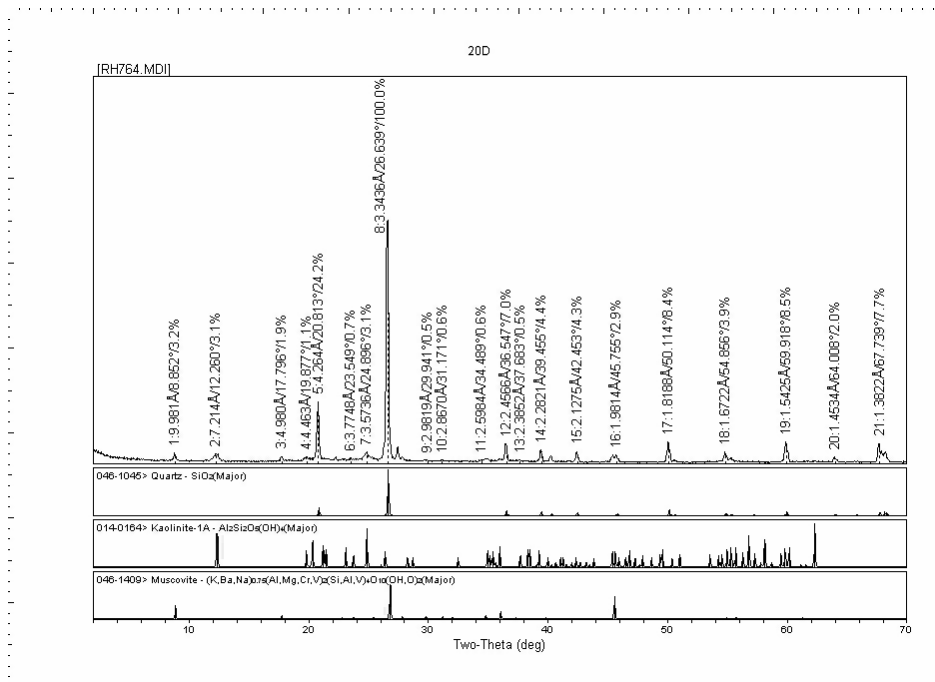


Figura 1 A- Difratoograma de raios-X da fração pó total da amostra do ponto 20D (Oliveira, 2007)

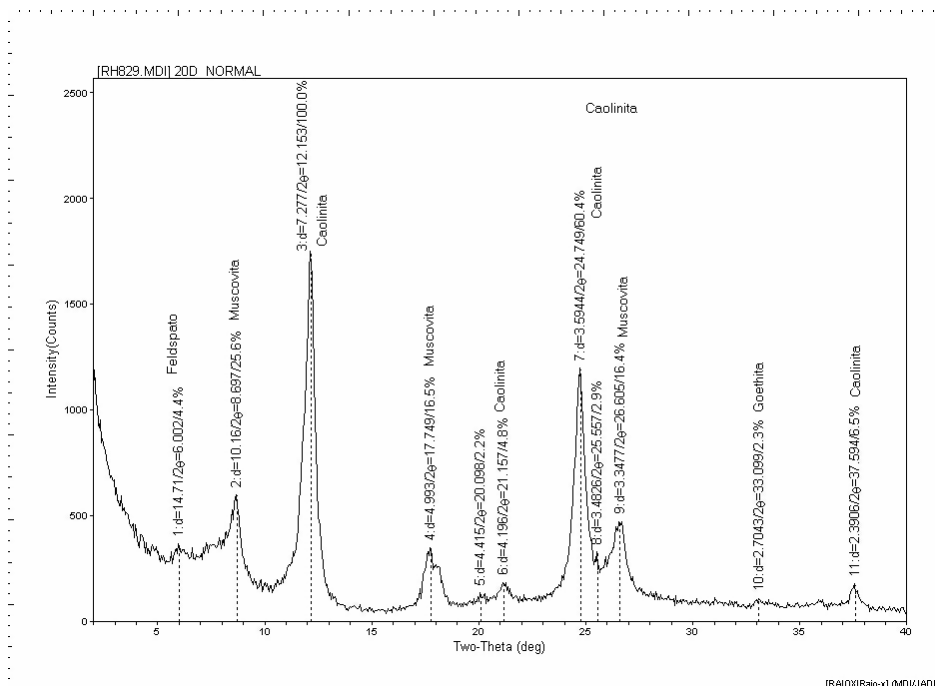


Figura 2 A - Difratoograma de raios-X da fração argila normal da amostra do ponto 20D (Oliveira, 2007)

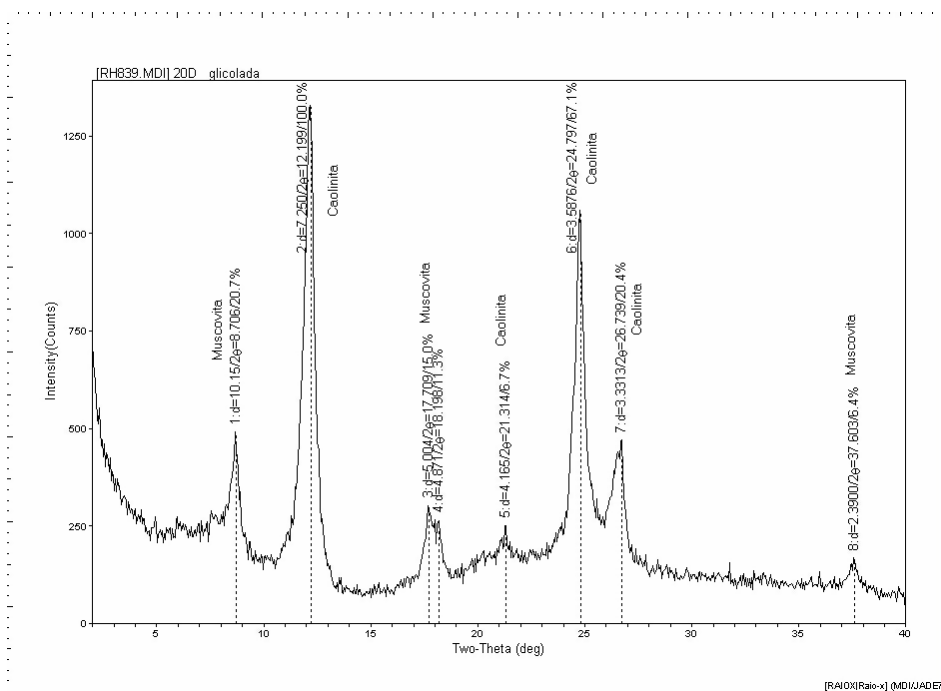


Figura 3 A – Difratoograma de raios-X da fração argila glicolada da amostra do ponto 20D (Oliveira, 2007)

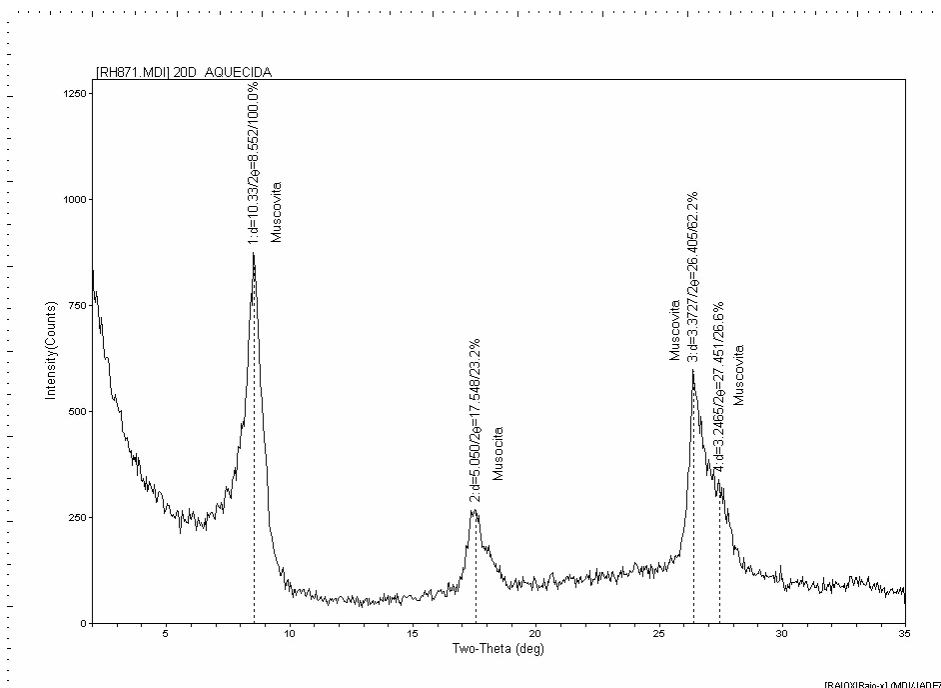
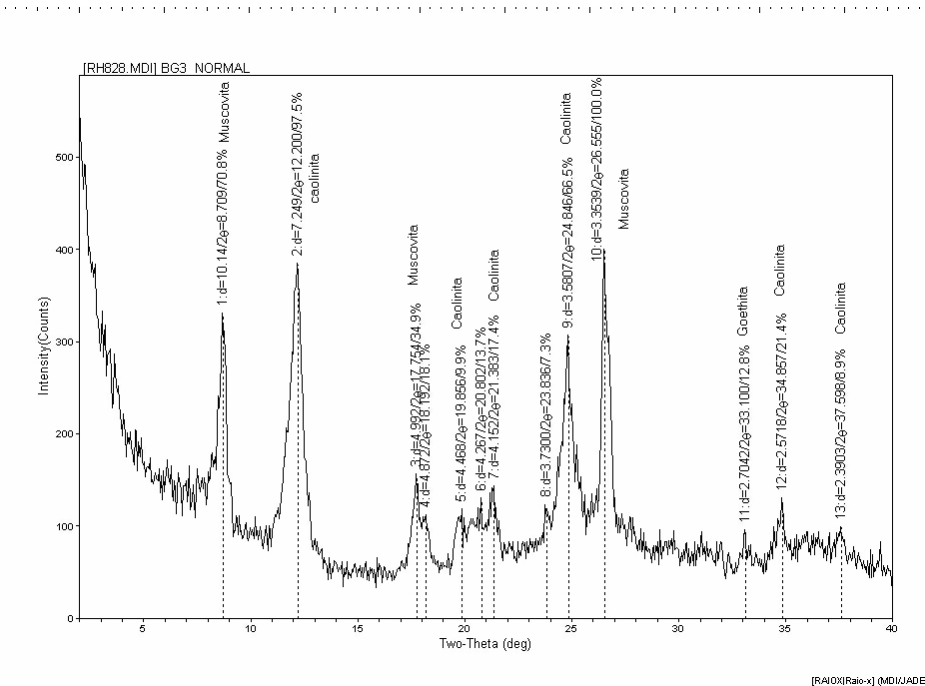
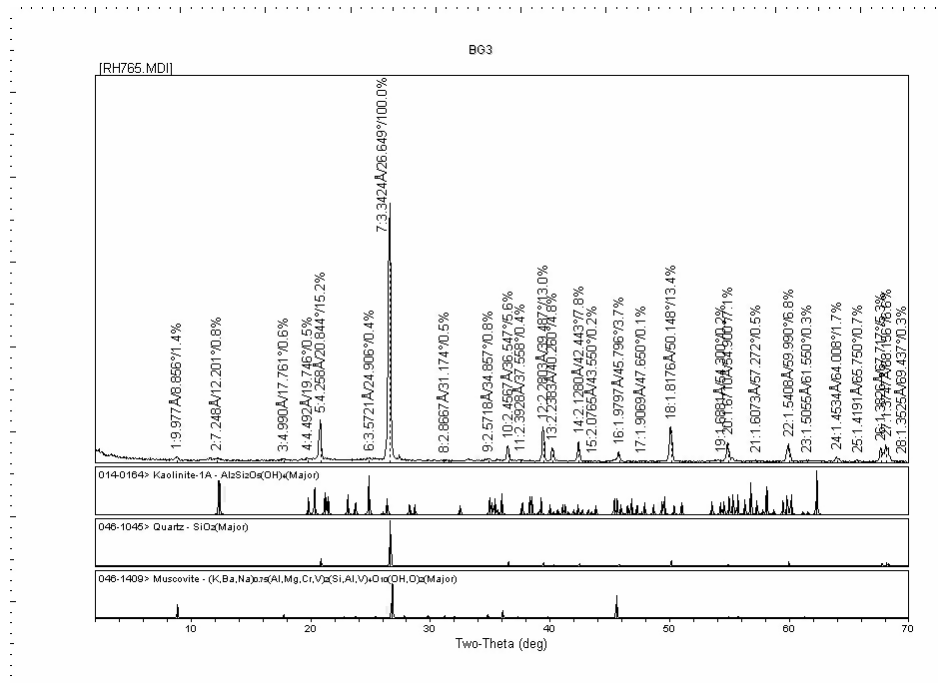


Figura 4 A – Difratoograma de raios-X da fração argila aquecida (calcina) da amostra do ponto 20D (Oliveira, 2007)



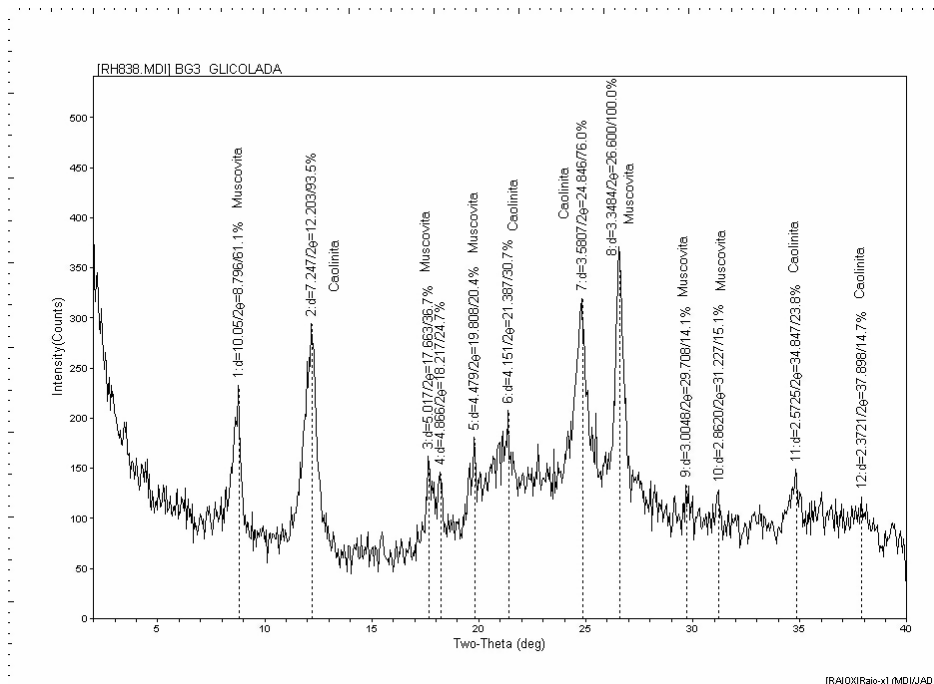


Figura 7 A- Difratograma de raios-X da fração argila glicolada da amostra do ponto BG3 (Oliveira, 2007)

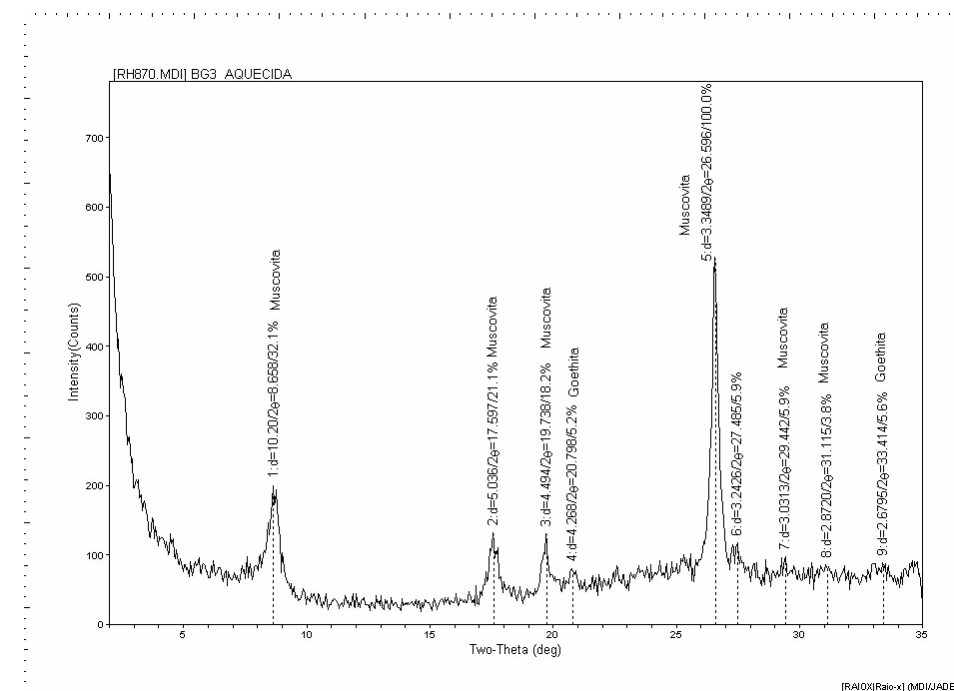


Figura 8 A- Difratograma de raios-X da fração argila aquecida (calcina) da amostra do ponto BG3 (Oliveira, 2007)