



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

**ESTUDOS SOBRE A RELAÇÃO ENTRE O CARBONO ORGÂNICO
DISSOLVIDO E ELEMENTOS METÁLICOS MAIORES E TRAÇOS EM
ÁGUAS DO LESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG.**

AUTOR: SORAIA SOARES SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. HUBERT MATHIAS PETER ROESER

Ouro Preto, MG.

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

SORAIA SOARES SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: “Mestre em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Recursos Hídricos”.

Orientador: Prof. Dr. Hubert Mathias Peter Roeser

Ouro Preto, MG

2010

S586E

SILVA, SORAIA SOARES.

metálicos

Estudo sobre a relação entre o carbono orgânico e elementos maiores e traços em águas do leste do Quadrilátero Ferrífero, MG [manuscrito] / Soraia Soares Silva. - 2010.
78 f. : il., color; graf.; tabs.; mapas.

Orientador: Prof. Dr. Hubert Mathias Peter Roeser.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Mestrado em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Recursos hídricos.

1. Carbono - Teses. 2. Quadrilátero Ferrífero (MG) - Teses.
2. Matéria orgânica - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental
ICEB - Campus - Morro do Cruzeiro
Ouro Preto - MG - CEP 35.400-000
Fone: (031)3559-1725
E-mail: proagua@iceb.ufop.br

"Estudo sobre a relação entre o carbono orgânico dissolvido e elementos metálicos maiores e traços em águas do leste do Quadrilátero Ferrífero, MG"

Autora: Soraia Soares Silva

Dissertação defendida e aprovada, em 19 de março de 2010, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Professor Dr. Hubert Mathias Peter Roeser - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Adolf Heinrich Horn
Universidade Federal de Minas Gerais

Professora Dr. Vera Lúcia de Miranda Guarda
Universidade Federal de Ouro Preto

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo sustento e força.

Ao professor Hubert por toda dedicação, atenção e apoio.

A minha família pelo apoio em continuar a conquistar novos caminhos para o meu crescimento.

Aos amigos de Ipatinga por sempre torcer por esta conquista, obrigada pelo incentivo.

Aos amigos de Ouro Preto pela acolhida e amizade.

A Fernanda Dayrrel por ter me auxiliado durante os trabalhos no laboratório.

Ao Laboratório de Saneamento Ambiental da Escola de Minas, onde parte das pesquisas foram realizadas.

Ao Prof. Dr. Kurt Friese, UFZ-Magdeburg – Alemanha, pela realização das análises químicas.

Ao Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) por ceder os equipamentos para as pesquisas.

Ao professor Dr. André Henrique Rosa, pelo apoio prestado durante o estágio na UNESP-Sorocaba.

E por fim, a todos aqueles que contribuíram para que esta etapa fosse cumprida, muito obrigada!

SUMÁRIO

| | |
|--|------------|
| RESUMO..... | VI |
| ABSTRACT..... | VII |
| 1 - INTRODUÇÃO:..... | 1 |
| 1.1 - REVISÕES BIBLIOGRÁFICAS | 2 |
| 1.2 - OBJETIVOS | 4 |
| 2- CARACTERIZAÇÕES DA ÁREA DE ESTUDO..... | 6 |
| 2.1 - ASPECTOS GEOLÓGICOS | 7 |
| 3 - MATERIAIS E MÉTODOS | 9 |
| 3.1 – DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM | 9 |
| 3.2 – AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 11 |
| 3.2.1 - MATERIAIS PARA COLETA | 11 |
| 3.2.2 - MEDIÇÕES <i>IN LOCO</i> | 14 |
| 3.3 – MEDIDAS NO LABORATÓRIO | 14 |
| 3.3.1 - MÉTODO TITULOMÉTRICO | 14 |
| 3.3.2 - MÉTODO TURBIDIMÉTRICO..... | 14 |
| 3.4 - EXTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS | 15 |
| 3.4.1 – CLAREAMENTO DA RESINA XAD-8 UTILIZADA NO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DAS SHA (SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS)..... | 15 |
| 3.4.2 - CLAREAMENTO DA RESINA XAD-8..... | 15 |
| 3.4.3 - MONTAGEM DAS COLUNAS..... | 16 |
| 3.4.4 - EXTRAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS (REESCREVER)..... | 17 |
| 3.4.5 - ANÁLISE NO ICP-OES E ICP-MS..... | 17 |
| 4 - RESULTADOS | 18 |
| 4.1 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS | 18 |
| 4.1.1- TEMPERATURA..... | 18 |
| 4.1.2 - TURBIDEZ..... | 18 |
| 4.1.3 - POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (PH)..... | 19 |
| 4.1.4 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA..... | 19 |
| 4.1.5 – ALCALINIDADE..... | 21 |
| 4.1.5 – CLORETO | 21 |
| 4.1.6 - SULFATO | 22 |
| 4.2 - ELEMENTOS METÁLICOS | 23 |
| 4.2.1 - ELEMENTOS MAIORES | 24 |
| MAGNÉSIO (MG) | 26 |
| 4.2.2 - ELEMENTOS TRAÇOS..... | 31 |
| 4.3 - CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)..... | 35 |
| 5 – DISCUSSÃO | 38 |
| 5.1.1 - MAGNÉSIO (MG) E CÁLCIO (CA) | 38 |
| 5.1.2 - MANGANÊS (MN) E POTÁSSIO (K)..... | 40 |
| 5.1.3 – SÓDIO (NA) E POTÁSSIO (K) | 41 |
| 5.1.4 – FERRO (FE) E CÁLCIO (CA)..... | 43 |
| 5.1.5 - FERRO (FE) E MANGANÊS (MN) | 44 |
| 5.2 - CORRELAÇÕES ENTRE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD) E ELEMENTOS METÁLICOS. ... | 45 |
| 5.2.1 - MAGNÉSIO E COD..... | 45 |
| 5.2.2 - POTÁSSIO E COD | 46 |
| 5.2.3 - MANGANÊS E COD | 47 |
| 5.2.4 - CÁLCIO E COD..... | 48 |
| 5.2.5 - FERRO E COD | 49 |
| 5.3 – EXTRAÇÃO DE COD NAS COLUNAS | 51 |
| 6 – CONCLUSÕES | 53 |
| 7 - REFERÊNCIAS | 54 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| FIGURA 1.1: O DIAGRAMA ACIMA MOSTRA A CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD) E DE CARBONO ORGÂNICO PARTICULADO (COP) ÁGUAS NATURAIS. O COD É MAIS ELEVADO EM REGIÕES ALAGADAS OU PANTANOSAS E OS VALORES DE COP SÃO INFERIORES NESTAS REGIÕES. FONTE: THURMAN (1985) | 4 |
| FIGURA 2.1- ÁREA DE TRABALHO PARTE LESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG..... | 6 |
| FIGURA 2.2 - MAPA QUADRILÁTERO FERRÍFERO – GEOLOGIA DA REGIÃO | 8 |
| FIGURA 3.1 – MAPA DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM, LOCAIS ONDE FORAM REALIZADAS AS COLETADAS DURANTE O TRABALHO. TOTALIZANDO 30 PONTOS COM AMOSTRAS, ENTRE A REGIÃO DE MARIANA ATÉ A SERRA DO CARAÇA. | 10 |
| FIGURA 3.2 – RIBEIRÃO DOS COQUEIROS LOCALIZADO NA ENTRADA PRÓXIMO A ESTRADA PARA CIDADE DE FONSECA (PONTO 09). COLETA PRÓXIMA A MARGEM DO RIBEIRÃO COM AMOSTRADOR ADAPTADO..... | 12 |
| FIGURA 3.3 – CÓRREGO TAMBOR LOCALIZADO PRÓXIMO A CIDADE CAMARGOS NA ESTRADA REAL. O CÓRREGO É CARACTERIZADO PELA COLORAÇÃO ESCURA DA ÁGUA RICA EM MATERIAL ORGÂNICO (PONTO 18). | 12 |
| FIGURA 3.4 – AMOSTRADOR TIPO LIMNUS UTILIZADO NO TRABALHO PARA COLETA DE ÁGUA EM LUGARES SUSPENSOS, COMO PONTES, CAPACIDADE 2 LITROS E MEIO. | 13 |
| FIGURA 3.5 – COLETA DE ÁGUA COLORAÇÃO ESCURA, CARACTERIZADA POR ALTO TEOR DE MATERIAL ORGÂNICO. LOCALIZADA NO BREJO NO CÓRREGO TAMBOR..... | 13 |
| FIGURA 3.6 – COLUNA DE VIDRO CONTENDO A RESINA XAD-8 CLAREADA PARA POSTERIOR ELUIÇÃO DA AMOSTRA E PROCESSO DE EXTRAÇÃO. | 16 |
| FIGURA 4.1: OS GRÁFICOS APRESENTAM AS CARACTERÍSTICAS DOS DIFERENTES ELEMENTOS ESSENCIAIS E ELEMENTOS NÃO ESSENCIAIS DE ACORDO COM O CRESCIMENTO (ROESER, 2009). | 24 |
| FIGURA 4.2 – A ÁGUA INDICA VISIVELMENTE A GRANDE CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL ORGÂNICO DISSOLVIDO OU COMPLEXADO QUE É CORRELACIONADO COM O ALTO TEOR DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS. LOCALIZAÇÃO CASCATINHA – SERRA DO CARAÇA (PONTO 30). | 37 |
| FIGURA 5.1 – CORRELAÇÕES POSITIVAS ENTRE MG E CA NAS AMOSTRAS 1 A 13. | 39 |
| FIGURA 5.2 – CORRELAÇÕES POSITIVAS ENTRE MG E CA NAS AMOSTRAS 14 A 30. | 39 |
| FIGURA 5.3 – CORRELAÇÕES POSITIVAS ENTRE K E MN NAS AMOSTRAS 1 A 13. | 40 |
| FIGURA 5.4 – CORRELAÇÕES POSITIVAS ENTRE K E MN NAS AMOSTRAS 14 A 30. | 41 |
| FIGURA 5.5 – CORRELAÇÕES ENTRE K E NA NAS AMOSTRAS 1 A 13..... | 42 |
| FIGURA 5.6 – CORRELAÇÕES ENTRE K E NA NAS AMOSTRAS 14 A 30..... | 42 |
| FIGURA 5.7 – CORRELAÇÕES ENTRE CA E FE NAS AMOSTRAS 1 A 13..... | 43 |
| FIGURA 5.8 – CORRELAÇÕES ENTRE CA E FE NAS AMOSTRAS 14 A 30..... | 43 |
| FIGURA 5.9 – CORRELAÇÕES POSITIVAS ENTRE FE E MN NAS AMOSTRAS 1 A 9. | 44 |
| FIGURA 5.10 – CORRELAÇÕES ENTRE FE E MN NAS AMOSTRAS 14 A 30..... | 44 |
| FIGURA 5.11 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MG E COD NAS AMOSTRAS DE 1 A 13. | 45 |
| FIGURA 5.12 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MG E COD NAS AMOSTRAS DE 14 A 30. | 46 |
| FIGURA 5.13 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE K E COD NAS AMOSTRAS DE 1 A 13. | 46 |
| FIGURA 5.14 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE K E COD NAS AMOSTRAS DE 14 A 30..... | 47 |
| FIGURA 5.15 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MN E COD NAS AMOSTRAS DE 1 A 13. | 47 |
| FIGURA 5.16 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MN E COD NAS AMOSTRAS DE 14 A 30. | 48 |
| FIGURA 5.17 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CA E COD NAS AMOSTRAS DE 1 A 13. | 49 |

| | |
|---|-----------|
| FIGURA 5.18 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CA E COD NAS AMOSTRAS DE 14 A 30. | 49 |
| FIGURA 5.19 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FE E COD NAS AMOSTRAS DE 1 A 13..... | 50 |
| FIGURA 5.20 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FE E COD NAS AMOSTRAS DE 14 A 30..... | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| TABELA 4.1 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS MEDIDOS <i>IN LOCUS</i>. | 20 |
| TABELA 4.2 - DADOS FÍSICO QUÍMICOS DAS AMOSTRAS MEDIDAS EM LABORATÓRIO. | 22 |
| TABELA 4.3 - TEORES DE FE ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS. | 25 |
| TABELA 4.4 - TEORES DE MAGNÉSIO ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS. | 26 |
| TABELA 4.5 - TEORES DE CÁLCIO ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS. | 28 |
| TABELA 4.6 – TEORES DE MANGANÊS ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS. | 29 |
| TABELA 4.7 – TEORES DE POTÁSSIO ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS. | 30 |
| TABELA 4.8 – TEORES DE SÓDIO ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS. | 31 |
| TABELA 4.9 - TEORES DE ARSÊNIO ENCONTRADO NAS AMOSTRAS. | 32 |
| TABELA 4.10 - TEORES DE COBRE ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS. | 32 |
| TABELA 4.11 - TEORES DE COBALTO ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS. | 33 |
| TABELA 4.12 - TEORES DE NÍQUEL ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS. | 34 |
| TABELA 4.13 - RESULTADOS DO COD | 36 |
| TABELA 5.1 – CONCENTRAÇÃO DE COD E ELEMENTOS MAIORES, DAS AMOSTRAS PASSADAS PELAS COLUNAS DE EXTRAÇÃO - ANÁLISES VIA ICP – MS – UFZ MAGDEBURG | 51 |
| TABELA 5.2 - RESULTADOS DO ICP-OES (LGQA – DEGEO– UFOP) PROCESSO DE EXTRAÇÃO - ELEMENTO MAIOR MN E COD | 51 |
| TABELA 5.3 – CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS DAS AMOSTRAS PASSADAS PELAS COLUNAS DE EXTRAÇÃO - ANÁLISES VIA ICP – MS – UFZ MAGDEBURG | 52 |
| TABELA 5.4 - RESULTADOS DO ICP-OES PROCESSO DE EXTRAÇÃO - ELEMENTOS TRAÇOS | 52 |
| TABELA 5.5 - RESULTADOS DO ICP-OES PROCESSO DE EXTRAÇÃO ELEMENTOS TRAÇOS | 52 |

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas relações entre os elementos metálicos e o carbono orgânico dissolvido (COD) nos ambientes aquáticos no leste do Quadrilátero Ferrífero, no estado de Minas Gerais. Esta região foi escolhida para os estudos, porque é uma região rica em metais e um dos maiores pólos da mineração do Brasil. Ela possui muitas minas antigas e outras em constante funcionamento. Por causa da litologia local, liberam muitos elementos metálicos para os cursos hídricos, entre eles estão metais pesados como Cu, Zn, Pb, Fe, Mn e outros, objetos de investigações.

As pesquisas ocorreram nos rios: Rio do Carmo (Ouro Preto – Mariana), Rio Piracicaba (Santa Rita Durão), Rio Conceição (Congo Socco), Rio Gualaxo do Norte (Fazenda Ouro Fino), além de lagos e brejos da região.

Os trabalhos se iniciaram com pesquisas em campo totalizando 30 amostras coletadas para análises. A amostragem em campo incluiu medições de parâmetros físico-químicos *in loco*. Nas amostras foram analisados os elementos metálicos Fe, Ca, Na, K, Mg, Mn, As, Ni, Cu, Co e o COD (carbono orgânico dissolvido). Algumas amostras escolhidas foram preparadas para extração das SHA (substâncias húmicas aquáticas) com posterior determinação do COD, e análises de elementos maiores e traços.

Alguns elementos como Fe, Mn, As e Co, foram encontrados em concentrações acima dos padrões permitidos (Resolução CONAMA 357/05). Cu e Ni classificados como elementos dentro dos padrões permitidos pela em águas doces classe 1 . Foram discutidas correlações entre os elementos maiores e traços, e COD. Os pares dos elementos Fe e Mn, Ca e Mg, K e Mn, K e Na, mostraram correlações positivas entre si, indicando uma origem da litologia local.

Com os resultados vê-se que existem relações positivas, entre alguns elementos metálicos maiores, elementos traços e COD. Assim, por exemplo, Fe e COD têm relação positiva, indicando que o COD interage em muitos casos formando complexos com este elemento metálico.

ABSTRACT

In this work relations between the metallic elements and organic carbon dissolved (COD) in aquatic environments in the east of the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, have been studied. This region was chosen for the study, because it is very rich in metals and one of the biggest mining areas in Brazil. It possesses many old mines and others which continue to function. Because of the local lithology, they release many metallic elements into the hydro - environment, of these heavy metals as Cu, Zn, Pb, Fe, Mn and others, objects of our investigations.

The research was carried out in the rivers: Rio do Carmo (Ouro Preto - Mariana), Rio Piracicaba (Saint Rita Durão), Rio Conceição (Congo Socco), Rio Gualaxo do Norte (Ouro Fino Farm), beyond lakes and heaths of the region.

The work started with field research a total of 30 samples were collected for analyses. The field sampling included measurements of parameters physicist-chemistries. In the samples the metallic elements were analyzed Fe, Ca, Na, K, Mg, Mn, As, Ni, Cu, Co and the COD (dissolved organic carbon). Some chosen samples were prepared for extraction of the SHA (aquatic humid substances) with post determination of the COD, and the analyses of major and trace elements.

Some elements such as Fe, Mn, and the Co, had been found in concentrations above of the allowed standards (Resolution CONAMA 357/05). Cu and Ni had been classified as elements inside of the standards for group 1, allowed for the freshwaters. Correlations between major trace elements and COD had been argued. The pairs of the elements Fe and Mn, Ca and Mg, K and Mn, K and In, had shown positive correlations between itself, indicating an origin of the local lithology.

The results show in many cases that positive relations exist, between some major metallic elements, as soon as between trace elements and COD. Thus, for example, Fe and COD have positive relation, indicating that the COD interacts in many cases forming complex with these metallic elements.

1 - INTRODUÇÃO:

Considerações Iniciais

A água como uma das condições básicas para a vida tem sido foco de várias pesquisas por causa da sua importância para a vida na Terra. Preocupações existem principalmente aquelas devidas às suas qualidades, suas características físico químicas, se existem poluições ou algum contaminante presente. Alguns tipos de poluições das águas são ocorrem por compostos orgânicos e teores metálicos. Além das poluições antropogêneas, cada água natural tem certos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) natural. Tal matéria orgânica pode ser tanto de origem animal quanto vegetal e de acordo com estudos observaram-se que a coloração, o pH, e a alcalinidade, definem a existência de substâncias húmicas (SH) que são ricas em COD nas águas naturais.

A poluição em ambientes aquáticos, como efluentes industriais e domésticos, em alguns casos, tem sido a causa aplicação indevida de pesticidas / herbicidas às lavouras e remanescentes de poluentes do ar. Entre esses poluentes, elementos metálicos representam um grupo especial, pois não são degradados química ou biologicamente de forma natural. A presença de elementos metálicos no ambiente aquático em concentrações elevadas causa a morte de peixes e seres fotossintetizantes. Estes produzem seu próprio alimento e o excesso de metais ocasionam graves conseqüências na alimentação e produção da fotossíntese. Sua introdução no organismo humano via cadeia alimentar pode originar várias doenças, pois apresentam efeito cumulativo, podendo causar até a morte (Chapman *et al.*, citado por Rocha & Rosa 2003).

A região do Quadrilátero Ferrífero (QF) no centro de Minas Gerais é caracterizada pela riqueza em recursos minerais. Aqui se encontram as enormes minas de ferro, manganês, bauxita, assim como ocorrências de pedras preciosas (topázio) e de metais nobres como Au, Ag e Pd.

Tais condições geológicas, litológicas por um lado e a presença de SHA em muitas águas da região por outro lado, a região se oferece para estudar a relação das SHA com elementos metálicos.

As investigações foram realizadas em lagos, lagoas, rios e riachos do leste do Quadrilátero Ferrífero. Nesta região concentram-se 4 grandes minas de Fe e duas ativas de Au (no vale do Rio Conceição), além de minas abandonadas de Au como Passagem de Mariana e Ouro Fino, perto do vilarejo Bento Rodrigues.

A mineração tanto no passado como na atualidade, sofreu grandes e significativas modificações, e assim também problemas ambientais. Não apenas a poluição dos rios que passam pelo QF, mas também os rios vizinhos foram explorados buscando-se ouro, e assim

alguns sinais de poluição, por exemplo, de mercúrio, podem ser observados em muitas águas correntes.

O presente trabalho visou estudar metais, oriundos dessas minas e a sua relação com o COD em águas da região. Por isso foram utilizadas técnicas para fazer a extração das substâncias húmicas aquáticas. As análises químicas aconteceram tanto no LGqA, como em laboratórios do UFZ (Helmholtz - Zentrum für Umweltforschung), Magdeburg, Alemanha.

1.1 - REVISÕES BIBLIOGRÁFICAS

As substâncias húmicas aquáticas (SHA) desempenham um papel importante para questões ambientais, como por exemplo, na interação com elementos metálicos. São conhecidas, portanto, suas influências na disponibilidade de metais do solo para plantas e microorganismos (Rocha & Rosa, 2003).

São os maiores componentes de matéria orgânica natural do solo e da água, formam depósitos orgânicos em sedimentos de lagos e rios e contribui para coloração marrom nas águas. Além disso, as SHA, são importantes componentes do solo que afetam as propriedades físicas e químicas, melhorando a fertilidade do solo. Em sistemas aquáticos, como rios, cerca de 50% da matéria orgânica dissolvida são SH que afetam o pH e alcalinidade.

As pesquisas, especialmente dos últimos 15 anos mostram os papéis importantes das SHA no meio ambiente. Assim, segundo Rocha & Rosa (2003) substâncias húmicas aquáticas são capazes de:

- controlar as propriedades físico-químicas das águas,
- influenciar na toxicidade de alguns metais, formando complexos,
- reduzir a toxicidade de certos metais,
- reagir com substâncias, utilizadas para o tratamento de água – como cloro – formando compostos orgânicos com características cancerígenas.

Sabe-se neste contexto, que a concentração de elementos metálicos em águas possui geralmente uma relação direta com a litologia local. Porém, esta concentração também é influenciada por outros fatores como: condições físico-químicas do ambiente e variações climáticas sazonais.

Recentes investigações concluíram que, para caracterizar a “reatividade” da ligação entre espécies metálicas e SHA, são necessários procedimentos analíticos adequados que forneçam informações sobre a estabilidade termodinâmica e cinética. Estudo de troca-iônica tem demonstrado que a disponibilidade de metais ligados às SHA parece ser dependente também de fatores cinéticos (Araújo *et al.*, 2002). Em reações de complexação de metais são mais conhecidas por influenciar na

biodisponibilidade dessas espécies. Atuando como tampões metálicos em ambientes aquáticos, as SHA têm a propriedade de reduzir a toxicidade de alguns metais (ex. Cu^{2+} e Al^{3+}) para organismos aquáticos, incluindo peixes (Rocha & Cruz, 2005). Entretanto, em determinadas condições ambientais, as SHA quando agem como um “tampão” dificulta a liberação de metais para participarem de reações nos sistemas aquáticos (Rocha & Rosa, 2003).

A presença elevada de material orgânico natural (MON) em mananciais para abastecimento público apresenta aspectos negativos, dentre os quais se podem citar: confere cor elevada à água bruta, dependendo dos compostos orgânicos presentes, pode causar odor e sabor, pode gerar subprodutos ao ser exposta a agentes oxidantes e desinfetantes, como cloro, dióxido de cloro, ozônio, cloraminas, radiação ultravioleta, etc., que podem ser tóxicos e que em elevadas concentrações e longos períodos de exposição podem causar danos à saúde pública (Tangerino & Bernado, 2005).

As substâncias orgânicas que ocorrem nas águas naturais têm uma origem complexa e variadas reações na água dependendo, ainda, de processos de fotorredução e foto-oxidação. A matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos consiste em uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais, e da atividade de síntese de microrganismos. Essas substâncias orgânicas dissolvidas representam de um modo geral, a matéria orgânica dissolvida na água (MOD) é classificada em dois grupos: Substâncias húmicas: definidas como uma “categoria geral de substâncias orgânicas biogênicas, ocorrendo naturalmente, de grande heterogeneidade, que podem ser caracterizadas como amarelas e pretas em cor, de alto peso molecular” (Aiken citado por Tundisi, 2008). Esse autores, definem como “ácidos húmicos” aqueles que são solúveis em águas com pH ácido mas podem ser solúveis em pH mais elevado. Os ácidos húmicos e fúlvicos são um grupo de compostos orgânicos que possuem uma estrutura muito complexa. Eles são formados em solos, águas e sedimentos em decomposição que possui organismos mortos (Samios *et al.*; 2006). É uma fração das substâncias húmicas solúveis em todas as condições em pH, e ácidos não húmicos são frações que não são solúveis na água em quaisquer condições de pH. Substâncias não húmicas, são definidas tais como aminoácidos, carboidratos, graxas e resinas.

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexo solúveis orgânicos e inorgânicos; formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento, ou incorporados na biota (Aguilar M. *et al.*, 2002).

A figura 1.1 mostra a concentração de carbono orgânico dissolvido e de carbono orgânico particulado em várias águas naturais. Um dos componentes fundamentais da matéria orgânica dissolvida em águas naturais, portanto, são as substâncias húmicas (Tundisi, 2008).

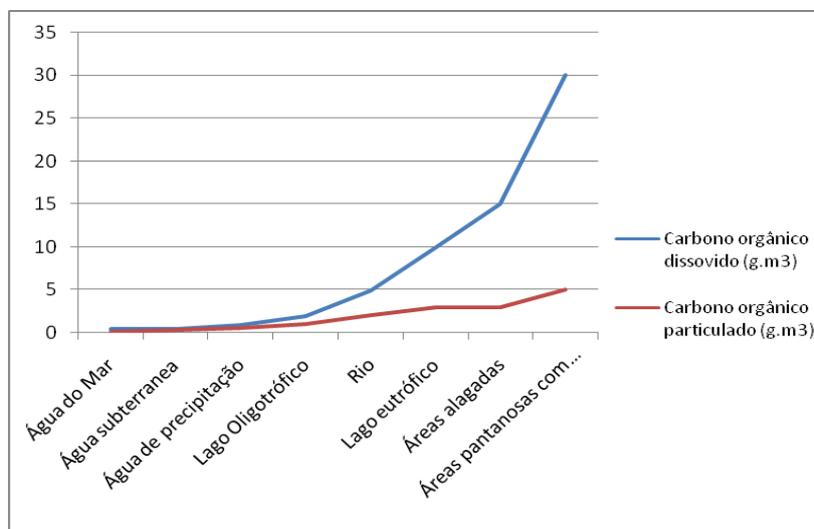


Figura 1.1: O diagrama acima mostra a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e de carbono orgânico particulado (COP) águas naturais. O COD é mais elevado em regiões alagadas ou pantanosas e os valores de COP são inferiores nestas regiões. Fonte: Thurman (1985)

As SHA podem ser de origens alóctones (levadas por lixiviação e/ou erosão dos solos e transportadas aos lagos, rios e oceanos pelas águas das chuvas, pequenos cursos de água e águas subterrâneas) ou autóctones (derivadas dos constituintes celulares e da degradação de organismos aquáticos nativos). Embora haja alguma similaridade entre substâncias húmicas presentes no solo e na água, a diversidade no ambiente de formação e nos compostos de origem apresentam diferenças peculiares (Cheng; citado por Rocha & Rosa, 2003). A natureza da água (rios, lagos ou mar) e a estação do ano também são fatores determinantes nos processos de formação de humificação das SHA (Thurman; citado por Rocha & Rosa 2003).

1.2 - OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram estudar a influência da litologia. Isso significa verificar se existe uma contaminação natural ou não nas águas pesquisadas, e a preservação e o comportamento do material orgânico (carbono orgânico dissolvido - COD) nas águas da área estudada. Isso tanto nas águas correntes, como em águas paradas. Trata-se de pesquisas relativamente recente na região do Quadrilátero Ferrífero.

Esta região se oferece para tais estudos, porque por um lado observou-se muitos lugares onde as águas contém COD (SHA) (Roeser *et al.*, 2008) e por outro lado, existem vários tipos de conjuntos de elementos metálicos na região. Nas minas de Fe ocorrem junto com este metal os elementos V, Mn, Cr, e as jazidas de Au liberam via drenagem ácida além do próprio elemento nobre outros metais calcófilos como Cu, Zn, Cd, Pb para os cursos hídricos.

2- CARACTERIZAÇÕES DA ÁREA DE ESTUDO

A região onde a pesquisa foi realizada localiza-se na parte leste do Quadrilátero Ferrífero, no estado de Minas Gerais. Essa região do centro-sul de Minas Gerais que, ao final dos anos 50, passou a ser chamada de Quadrilátero Ferrífero, abrange uma área de cerca de 7.000 km², na qual um conjunto de serras dispostas quase ortogonalmente é assinalado pela ocorrência de formações ferríferas e minérios de ferro. Em função da sua história e dos recursos que ainda encerra, o Quadrilátero Ferrífero pode ser considerado como a mais importante província mineral do Brasil. Com a descoberta do ouro na região ao final do século XVII, constituiu o centro de atração de várias mineradoras para o interior do Brasil e, em virtude disso, representa um marco da interiorização e urbanização do Brasil.

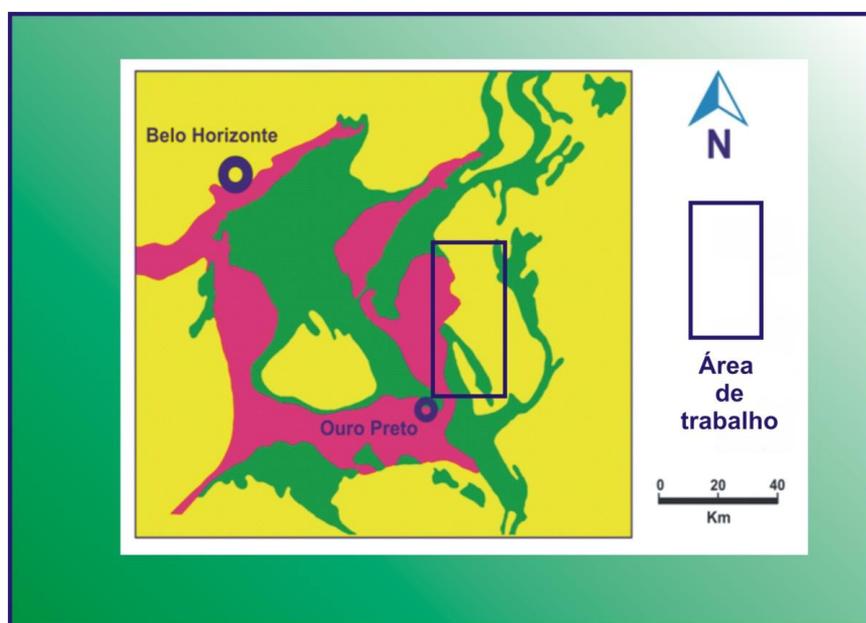


Figura 2.1- Área de trabalho parte leste do Quadrilátero Ferrífero, MG.

No final do século 17, iniciou-se na área o ciclo de ouro, que levou a fundação de cidades como Ouro Preto, Mariana, Sabará entre outras. As primeiras explorações em grande proporção tomaram lugar no início do século 20, com a mineração do Ferro (Fe). A primeira pesquisa completa e detalhada da área do Quadrilátero Ferrífero foi realizada na década de 50 e 60.

As mineradoras no Quadrilátero Ferrífero são responsáveis por cerca de 60% da produção brasileira de minério de ferro e atividades econômicas. As atividades do garimpo do Ouro são fontes principais de contaminação por metais na região das cabeceiras do Rio Doce. Essa atividade está ocorrendo na região desde 1833, onde há vários garimpeiros trabalhando, causando um impacto local muito significativo. Além da modificação da paisagem, os resultados deste impacto causam aumento

no teor de sólidos em suspensão ao longo do Rio do Carmo.

A área de trabalho encontra-se nas cabeceiras do Rio Doce, localiza-se em uma das principais bacias hidrográficas com uma população atual de 2,8 milhões, dos quais 1.443.000 residem na área urbana e 1.316.000 nas áreas rurais. Fazem partes dos seus formadores os Rio do Carmo (Ouro Preto – Mariana), Rio Piracicaba (Santa Rita Durão), Rio Conceição (Congo Socco), Rio Gualaxo do Norte (Faz. Ouro Fino). Neles foram realizados os estudos, além disso, em lagos e brejos dessa área (vide figura 2.1).

Os rios e córregos da região do Quadrilátero Ferrífero vêm sendo pesquisados por vários anos, e a presença das atividades antrópicas é a causa principal de alterações nestes cursos d'águas. Algumas pesquisas relatam presença de metais pesados como cádmio e mercúrio, a mineração é a principal causa do aumento destes elementos nos cursos d'água.

Por causa do impacto ambiental, existem algumas medidas que o distrito adota para não prejudicar o meio ambiente: a reutilização da água gasta, o depósito de solo estéril de minerais em diferentes localidades impedindo a contaminação química do solo e da água e o acúmulo de resíduos químicos no solo e outros.

2.1 - ASPECTOS GEOLÓGICOS

O Quadrilátero Ferrífero fica localizado no centro sul de Minas Gerais, com uma área de cerca de 7000 km². Este nome foi dado por causa da sua forma de um quadrilátero e das enormes reservas do elemento Ferro. Trata-se dos assim chamados “Banded Iron Formations (BIF)”, de idades proteozóicas, conhecidos de muitas regiões antigas da nossa Terra, e, que aqui na região receberam o nome local de “Itabiritos”. Eles são compostos principalmente de hematita (Fe₂O₃), mais ou menos magnetita (Fe₃O₄) e quartzo (SiO₂) ou com carbonatos como dolomitas (CaMg(CO₃)₂) e calcários (CaCO₂). Em minérios ricos (sem quartzo ou carbonato) o teor de Fe pode alcançar quase 70% e o restante de outros minerais com cerca de 30%. O Clima é subtropical moderado, as temperaturas médias são cerca de 20° C, no inverno 18° C e no verão 22° C; A taxa pluviométrica varia e atinge na média cerca de até 2100 mm ano.

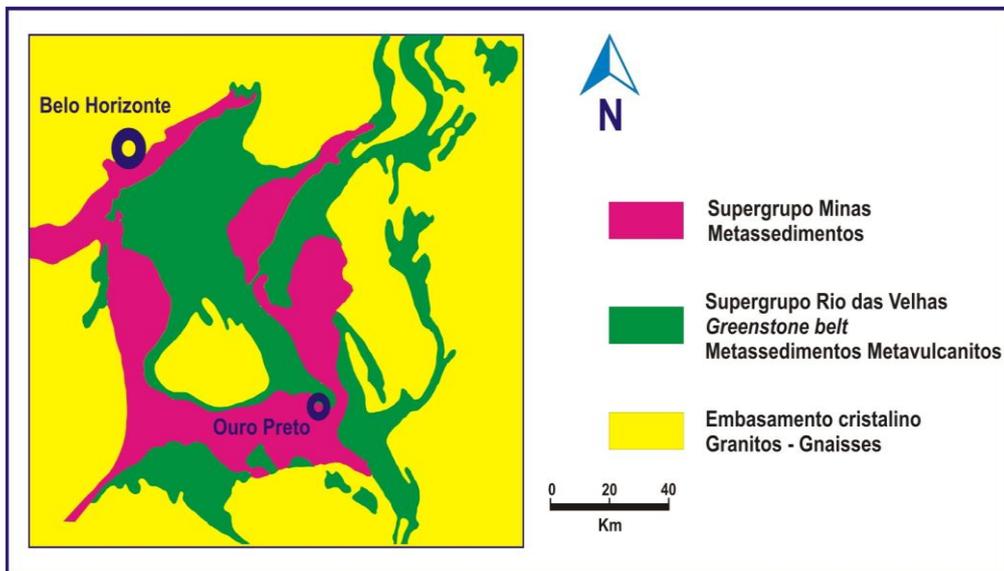


Figura 2.2 - Mapa Quadrilátero Ferrífero – Geologia da região

A situação geológica da região coloca-se de maneira simplificada definida como: O embasamento do Quadrilátero Ferrífero é constituído por granitos e gnaisses graníticos de idade arqueana e alguns são compostos de feldspatos, quartzos e micas. Essas rochas são intensivamente intemperizadas e frequentemente transformadas em solos lateríticos. Durante o intemperismo elas liberam principalmente Ca e Mg. Observa-se o Supergrupo Rio das Velhas, um *Greenstone Belt* arqueano, composto principalmente de xistos verdes, metassedimentos clássicos, químicos e unidades meta-vulcânicas. O Supergrupo Minas, de idade Proteozóico contém dentro da formação Cauê os citados Itabirito, além de xistos, quartzitos, filitos e carbonatos.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa realizou-se nos seguintes passos:

- Amostragem e medidas de parâmetros físico-químicos *in loco*.
- Preparação das amostras.
- Extração de SHA e de metais.
- Determinação dos elementos metálicos e do COD.
- Tratamento dos dados.
- Interpretação.

3.1 – DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

Os pontos de amostragens foram escolhidos, considerando aspectos litológicos e o acesso a eles. Isso é, considerando as condições geológicas diferentes, tentou-se escolher lugares com litologias diferentes

Iniciaram-se as pesquisas em lugares baseados em trabalhos anteriores como, por exemplo: Pam *et al.* (2005), Parra *et al.* (2007), Garcia *et al.* (2009), Roeser *et al.* (2008), onde a ocorrência de certos elementos, elementos metálicos. Para obter amostras com teores elevados de COD, foram escolhidos lugares com águas paradas (lagos e brejos). Foi o caso de amostras tiradas nos Rios (Rio Piracicaba - Santa Rita Durão, Rio Conceição – perto de Congo Socco, Rio Gualaxo do Norte- Faz. Gualaxo) e em vários córregos (por exemplo, Camargo, Ouro Fino). Com auxílio do GPS (Sistema de posicionamento global) cada ponto de amostragem foi definido de acordo com suas coordenadas e identificado nos mapas geográficos (vide mapa dos pontos-figura 3.1).

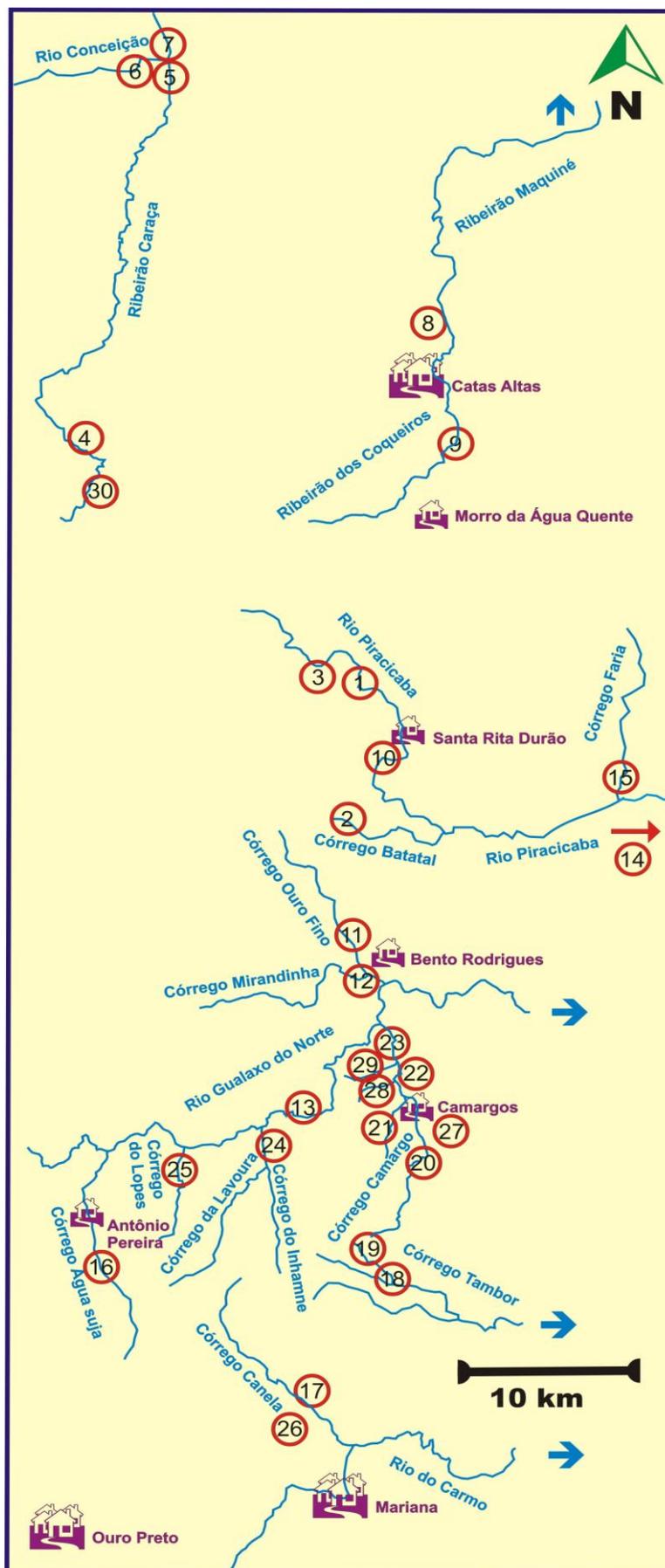


Figura 3.1 – Mapa dos pontos de amostragem, locais onde foram realizadas as coletas durante o trabalho. Totalizando 30 pontos com amostras, entre a região de Mariana até a Serra do Caraça.

3.2 – AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 - Materiais para coleta

Foi dado todo cuidado durante a coleta das amostras em campo para evitar qualquer contaminação. A limpeza dos equipamentos foi feita com água destilada e álcool, seguindo a metodologia proposta por Agudo *et al* (1987).

Nas primeiras saídas para o campo coletou-se em cada ponto duas amostras, sendo que a primeira amostra foi coletada em garrafas de 1000 mL para a determinação de alcalinidade, turbidez, teor de sulfato, teor de cloreto e para extração das SHA que foi realizado no laboratório. A segunda amostra de água passou já no campo pelo processo de filtração por bomba a vácuo com membranas de filtro de 0,45µm de porosidade, em seguida foi acidificada com ácido nítrico concentrado (HNO₃ 65%) em pH menor do que 2, para manter os elementos da amostra conservada (Greenberg *et al.*, 1992). Esta amostra foi colocada em frascos de 60 mL para a determinação de elementos metálicos e alguns traços e foram enviadas pelas respectivas análises para o (UFZ) em Magdeburg, Alemanha.

Nos últimos campos foi coletada quantia maior de água, onde as amostras foram armazenadas em galões de 10 litros, devidamente limpos. Essas amostras de água foram utilizadas para a extração realizada no laboratório de Saneamento Ambiental da Escola de Minas, UFOP.

Durante as coletas, em alguns pontos (ponto 8, 9 e 10) foram utilizados dois amostradores dependendo do tipo do acesso. O primeiro amostrador possui capacidade para 2 litros de amostra de água, ele é acoplado com uma haste e utilizado nas margens de rios e lagos (vide figura 3.2 e 3.3). No segundo caso tratou-se de um amostrador tipo LIMNOS, e o que foi utilizado na coleta esta marcado na figura 3.4, em alguns locais suspensos como pontes e viadutos, com capacidade de armazenar 2 litros e meio de água.



Figura 3.2 – Ribeirão dos Coqueiros localizado na entrada próximo a estrada para cidade de Fonseca (ponto 09). Coleta próxima a margem do ribeirão com amostrador adaptado.



Figura 3.3 – Córrego Tambor localizado próximo a cidade Camargos na estrada real. O córrego é caracterizado pela coloração escura da água rica em material orgânico (ponto 18).



Figura 3.4 – Amostrador tipo Limnus utilizado no trabalho para coleta de água em lugares suspensos, como pontes, capacidade 2 litros e meio.



Figura 3.5 – Coleta de água coloração escura, caracterizada por alto teor de material orgânico. Localizada no Brejo no Córrego Tambor.

3.2.2 - Medições *in loco*

Com o auxílio de um aparelho multiparâmetro portátil da marca Myron L. Company, modelo 6P, foram determinadas a temperatura, pH, condutividade elétrica e sólidos dissolvidos totais, todos esses parâmetros foram determinados *in situ*, equipamento foi previamente calibrado em laboratório.

3.3 – MEDIDAS NO LABORATÓRIO

A determinação do teor de sulfato foi realizada pelo método turbidimétrico, a alcalinidade e o teor de cloreto foram determinados pelo método titulométrico e a turbidez foi determinada com o auxílio do Turbidímetro marca Micronal, modelo B250. A alcalinidade e teor de sulfato foram realizados de acordo a metodologia proposta por Greenberg *et al.* (1992), no LGqA (Laboratório de Geoquímica Ambiental).

3.3.1 - Método titulométrico

De acordo com o POP (procedimento operacional padrão), metodologia utilizada no LGqA, fundamentada por Greenberg *et al.* (1992), foi determinado para analisar a alcalinidade o seguinte procedimento: pipetou-se 100 mL das amostras em erlenmeyeres de 250 mL aos quais adicionou-se 3 gotas de fenoftaleína e 3 gotas de metilorange. A solução foi titulada com ácido sulfúrico 0,01 mol/L. O ponto de “viragem” se deu com a mudança de cor de transparente para alaranjado.

Para as determinações de cloreto, foram colocadas 100 mL de cada amostra em erlenmeyeres de 250 mL, utilizando uma pipeta volumétrica, onde foi adicionado 1 mL de cromato de potássio. A solução foi titulada com nitrato de prata. O ponto de “viragem” se deu com a mudança de cor para avermelhado.

3.3.2 - Método turbidimétrico

Nas análises para a determinação de sulfato, foram colocados 100 mL de cada amostra em erlenmeyeres de 250 mL utilizando uma pipeta volumétrica. Depois foram pipetados 20 mL da solução tampão de ácido sulfúrico 0,02 N e adicionadas 2g de cloreto de bário. Após agitação durante 2 minutos as amostras foram levadas para leitura no turbidímetro.

Parte dos elementos metálicos foram analisados no LGqA-UFOP através da Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca SPECTRO/ modelo *Ciros* CCD. A maior parte foi determinado no Centro de Pesquisas Ambientais (UFZ) em Magdeburg.

3.4 - EXTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS

3.4.1 – Clareamento da resina XAD-8 utilizada no procedimento de extração das SHA (Substâncias Húmicas Aquáticas).

Observou-se em muitas amostras especialmente em águas correntes, que a concentração de boa parte dos elementos fica abaixo do valor de detecção (valor de quantificação). Por isso optou-se por um processo de enriquecimento, neste caso, a extração. Essa extração foi realizada com resina XAD-8. Durante os trabalhos foi utilizada uma resina macroporosa não iônica – Amberlite XAD 8, este tipo de resina é específica para sorção e absorção de SHA e possui características vantajosas como alta capacidade de sorção, eluição eficiente, eluição com solução diluída em NaOH, método simples, resina facilmente regenerada, adequada para grandes volumes de amostra. Porém a desvantagem deste tipo de resina é a possibilidade de sorção irreversível, citado por Rocha & Rosa (2003). Além disso, mesmo lavando abundantemente, outra desvantagem é a “poluição” por sódio.

3.4.2 - Clareamento da Resina XAD-8

A resina utilizada nos estudos era da marca Supelco, e usou-se cerca de 100 gramas. Esta resina tem um custo alto, por isso foi importante o clareamento para o aproveitamento da resina por várias vezes. Para o clareamento, de acordo com Thurman e Malcon (1981), adaptamos o seguinte procedimento:

- Adicionou-se HCl (ácido clorídrico) 0,5 mol/L e deixou reagir por 2 horas, o HCl auxiliou na remoção de algum metal que estivesse presente na resina. Após 2 horas retirou-se o HCl lavando constantemente com água destilada, até o pH ficar neutro.
- Posteriormente adicionou-se NaOH (hidróxido de sódio) 0,5 mol/L, e deixou reagir por mais 24 horas, teve como objetivo remover qualquer material orgânico que estivesse presente na resina. Após 24 horas retirou-se o NaOH lavando com água até o pH ficar neutro.
- O pH foi medido utilizando o aparelho pH-mêtro do laboratório de Saneamento Ambiental (Escola de Minas/UFOP).

- Com o pH neutro, adicionou-se metanol e deixou em repouso por 15 minutos, decantou e retirou o metanol lavando com água destilada. Desta forma a resina ficou mais clara e foi utilizada por várias vezes.
- O descarte definitivo da resina só deveria ser feito se fosse observado que após o procedimento de clareamento, a resina continuasse “escura”.

3.4.3 - Montagem das colunas

A extração realizou-se em colunas de vidro (marca Supelco) e dentro das colunas (vide figura 3.6) foi colocada a resina (XAD 8). Primeiramente foi montado um aparato consistindo em uma prateleira fixada na parede do laboratório, próxima de uma pia para descarte de água. Foi utilizado um pequeno pedaço de algodão dentro da coluna que foi colocado sobre a resina, isso ocorreu para que a água da amostra passasse pela coluna lentamente. Foi utilizada uma mangueira que foi colocada juntamente com uma rolha emborrachada de furo no centro. A mangueira e a rolha acopladas foram usadas entre a coluna e o galão de água (a amostra), desta forma a água da amostra passou lentamente pela coluna e depois foi descartada na pia.



Figura 3.6 – Coluna de vidro contendo a resina XAD-8 clareada para posterior eluição da amostra e processo de extração.

3.4.4 - Extração das Substâncias Húmicas Aquáticas (reescrever)

Percolou-se toda amostra de água (cerca de 10 litros) por uma coluna com resinas. Adicionou-se 10 mL de HCl 0,5 mol/L e 90 mL NaOH 0,5 mol/L. E colocou-se o material extraído da resina em um béquer.

Analisou-se algumas amostras diretamente para o COD e metais pesados, com outra parte para o procedimento de digestão ácida. Separou-se cerca de 25 mL para análise de carbono e posteriormente colocou-se a amostra extraída na estufa. Colocou-se no béquer o material extraído da resina em uma estufa com temperatura de aproximadamente 55°C e deixou-se por até 17 horas. Após retirar a amostra da estufa pesou-se a vidraria vazia (béquer) e o material retirado da estufa, assim foi possível obter o peso da amostra total. O processo de digestão ácida ocorreu após a amostra retirada da estufa, seca, colocou-se ácido nítrico da marca Merck e de acordo com o peso da amostra foi feita uma regra de três para saber a quantidade de ácido nítrico que seria utilizado, sendo que para 1 grama de amostra seca usou-se cerca de 20 mL de ácido nítrico. Colocou-se ácido nítrico em um béquer de 200 mL juntamente com a amostra e em uma chapa com temperatura de aproximadamente 150°C, digeriu-se a amostra. No processo a digestão ocorreu quando o ácido foi liberado em forma de vapor diminuindo o volume da amostra e a maioria das vezes formou-se um precipitado. Portanto, foi necessário colocar ácido nítrico duas ou mais vezes para que todo precipitado se tornasse líquido, assim toda amostra foi digerida pelo ácido.

3.4.5 - Análise no ICP-OES e ICP-MS

O procedimento de digestão ácida foi importante para posterior leitura e varredura de elementos metálicos na amostra. Colocou-se a amostra em um balão volumétrico de 10 mL e completou-se com água destilada. Posteriormente foi feita a análise química para obter resultados de elementos metálicos e metais traços. Este material foi enviado para análises químicas, no LGqA utilizaram o ICP-OES. As amostras do campo enviadas para o UFZ, foram analisadas através do ICP-MS.

4 - RESULTADOS

4.1 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

4.1.1- Temperatura

As elevações da temperatura podem acarretar alteração da taxa nas reações químicas e biológicas, diminuição da solubilidade dos gases (ex: oxigênio dissolvido) e aumento da taxa de transferência de gases. A solubilidade é inversamente proporcional á temperatura, ou seja, quanto maior temperatura da água, menor é a sua capacidade de reter gases. A temperatura da água influencia processos biológicos, reações químicas e biológicas (Von Sperling, 2008).

As temperaturas medidas em campo com aparelho multiparâmetro, foram apresentadas na tabela 4.1. Os valores variaram entre 17°C e 33,2°C. A amostra SSSH 03 com 33,2°C e SSSH 27 com 32° C representaram exceções, pois foram obtidas de brejos com pouca água e as temperaturas foram medidas em dias quentes. As temperaturas mais baixas variaram entre 17°C e 19,8°C, foram medidas em uma época mais fria e em córregos da região do Quadrilátero Ferrífero.

4.1.2 - Turbidez

A turbidez representa a interferência com a passagem da luz através da água conferindo uma aparência turva, causado pelos sólidos em suspensão que podem ser de origem natural como as partículas de rocha, argila e silte, as algas e outros microrganismos, ou então, devido aos despejos domésticos e industriais (Von Sperling, 2008).

A tabela 4.1 que apresenta os valores da turbidez das amostras, observou-se algumas amostras em evidência, com altos teores de turbidez. Na amostra SSSH 01, SSSH 08 e SSSH 10 variando entre 8 FTU e 11 FTU. Em contrapartida, as amostras SSSH 02, SSSH 04, SSSH 06 e SSSH 07 os valores encontrados foram máximo 1 FTU.

Os valores elevados das amostras provavelmente foi por causa da época de chuvosa, pois aumenta a turbidez da água. Mas a maior parte das amostras teve um valor baixo, em torno de 1 a 2 FTU, pois as amostras foram coletadas na época seca, que geralmente há menor turbidez das águas.

4.1.3 - Potencial Hidrogeniônico (pH)

Representa a concentração de íons hidrogênio (H^+) em escala logarítmica, dando uma indicação sobre a condição de acidez ($pH < 7$), neutralidade ($pH = 7$) ou alcalinidade da água ($pH > 7$) (Von Sperling, 1996).

As restrições de faixas de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais, de acordo com a legislação federal (CONAMA 357/05). Algumas condições de pH colaboram para a precipitação de elementos químicos tóxicos como elementos pesados; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes. Desta forma, os critérios de proteção à vida aquática fixam o pH entre 6 e 9 (CETESB, 2008).

De acordo com a tabela 4.1, a amostra com valor mais baixo foi SSSH 02 com pH em torno de 4,5, localizada Córrego Batatal - Estrada Santa Rita Durão. Em contrapartida a maioria das amostras manteve o pH neutro com uma média de 6,4. O maior valor do pH encontrado foram nas amostras SSSH 10 com pH 7,0 e SSSH 13 com pH 7,5. Essas amostras foram coletadas no Rio Gualaxo e Rio Piracicaba, que são caracterizados por terem águas correntes, com menor concentração de elementos metálicos, favorecendo a alcalinidade.

4.1.4 - Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a capacidade em conduzir a corrente elétrica. Considera-se que esta capacidade é função da concentração dos íons presentes. É de se esperar que em soluções de maior concentração iônica, a condutividade elétrica será maior (Esteves, 1998).

Tabela 4.1 – Resultados dos parâmetros físico químicos medidos *in locus*.

| Amostra | Turbidez (FTU) | Temperatura (C°) | Condutividade (mS/cm) | pH | Sólidos dissolvidos (ppm) |
|----------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|-----------|----------------------------------|
| SSSH 01 | 8,78 | 20,7 | 37 | 6,41 | 23,61 |
| SSSH 02 | 0 | 27,8 | 16,8 | 4,54 | 10,99 |
| SSSH 03 | 1,37 | 33,2 | 3,54 | 5,92 | 2,31 |
| SSSH 04 | 0,88 | 17,4 | 7,01 | 5,18 | 69,5 |
| SSSH 05 | 2,66 | 18,5 | 17,64 | 6,48 | 13,72 |
| SSSH 06 | 0,34 | 18,2 | 55,56 | 6,88 | 65,57 |
| SSSH 07 | 0,2 | 19,3 | 72,5 | 6,64 | 48,8 |
| SSSH 08 | 11,05 | 24,2 | 65,2 | 6,45 | 41,2 |
| SSSH 09 | 6,7 | 23,3 | 26,1 | 6,54 | 15,38 |
| SSSH 10 | 10,45 | 22,6 | 106,5 | 7,03 | 64,3 |
| SSSH 11 | 5,63 | 20,4 | 19,07 | 6,67 | 11,93 |
| SSSH 12 | 4,92 | 20,9 | 383,7 | 6,8 | 275 |
| SSSH 13 | 6,45 | 22,6 | 134,5 | 7,25 | 46,5 |
| SSSH 14 | 3,1 | 22 | 9,6 | 6,57 | 6,21 |
| SSSH 15 | 3,1 | 22 | 9,6 | 6,57 | 6,21 |
| SSSH 16 | 1,6 | 23,1 | 201 | 6,4 | 133 |
| SSSH 17 | 5,1 | 21,3 | 61,7 | 6,4 | 38,13 |
| SSSH 18 | 1,8 | 19,8 | 18,5 | 5,46 | 12 |
| SSSH 19 | 8 | 25,6 | 67,3 | 6,11 | 37,5 |
| SSSH 20 | 3 | 21,8 | 18,25 | 6,41 | 11,16 |
| SSSH 21 | 1,9 | 21,6 | 25,32 | 6,3 | 15,37 |
| SSSH 22 | 1,6 | 20,9 | 18,93 | 6,68 | 11,45 |
| SSSH 23 | 1,1 | 23,8 | 184,5 | 7,5 | 115,4 |
| SSSH 24 | 1,4 | 18,6 | 55,6 | 6,7 | 34,4 |
| SSSH 25 | 0,5 | 17 | 22,25 | 6,58 | 13,85 |
| SSSH 26 | 2,51 | 25 | 52,12 | 6,39 | 32,98 |
| SSSH 27 | 7,17 | 32 | 53,7 | 6,8 | 33,64 |
| SSSH 28 | 2,54 | 22,7 | 17,41 | 5,9 | 10,9 |
| SSSH 29 | 7,38 | 23,6 | 56,52 | 5,94 | 11,06 |

A tabela 4.1 apresenta entre outros os dados de condutividade das amostras. Houve uma alteração mais abrupta na amostra SSSH 12 com 383,7 mS/cm. Essa amostra foi localizada na região

dos Córregos Mirandinha e Santarém, indicando que provavelmente essas águas não são puras. Ao contrário a amostra SSSH 03 com 3,54 mS/cm foi localizada em brejo/cangas.

4.1.5 – Alcalinidade

Alcalinidade é a quantidade de íons na água que reage para neutralizar os íons hidrogênio. Também é uma medição da capacidade da água de neutralizar os ácidos (capacidade de resistir às mudanças de pH: capacidade tampão). Os principais constituintes da alcalinidade são os bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos. A distribuição entre as três formas é função do pH. (Von Sperling, 2008).

A tabela 4.2 apresenta os resultados para alcalinidade. A amostra SSSH 23 teve maior expressividade, com valor de alcalinidade de 4,5 mg/L. A amostra foi coletada no Rio Gualaxo do Norte, região rica em carbonatos (Grupo *Gandarela*) do Supergrupo Minas, aumentando potencialmente a alcalinidade da amostra. Por outro lado, a correlação positiva com sulfato e cloreto permite concluir sobre uma eventual influência antropogênea.

As amostras SSSH 04 apresentou parâmetros de alcalinidade de 0,2mg/L, as amostras SSSH 28 e SSSH 29 de 0,3 mg/L. Esses valores são menores com relação as outras amostras. No caso da amostra 4 o ponto de amostragem foi na Serra do Caraça, num parque ecológico, onde dominam rochas quartzíticas, que não deixam esperar grande valores da alcalinidade. As amostras 28 e 29 foram tiradas em pequenos córregos, também acima de litologia quartzítica, na estrada Camargos – Bento Rodrigues.

4.1.5 – Cloreto

Em águas superficiais, são fontes importantes as descargas de esgotos sanitários o que faz com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que podem ultrapassar a 15mg/L. Foram utilizados como indicadores da contaminação por esgotos sanitários, podendo-se associar a elevação do nível de cloreto em um rio com o lançamento de esgotos sanitários (CETESB, 2007).

A tabela 4.2 apresenta resultados laboratoriais das amostras, a amostra SSSH 17 apresenta o maior valor de cloreto, 2,0 ml/L. Esta amostra foi obtida no Córrego Canela, próximo a Mariana sentido Camargos pela antiga estrada real, apresentou um valor mais expressivo que pode ser causada por uma provável influência antropogênea esta amostra. A amostra SSSH 08 teve um valor mais baixo, em torno de 0,4 mg/L, indicando que este córrego provavelmente não há fontes de descargas de esgotos sanitários nas águas pesquisadas.

4.1.6 - Sulfato

Uma boa parte do sulfato constatado nas águas analisadas vem, com certeza da oxidação, dos sulfetos como pirita (FeS_2), geralmente abundante em rochas da região (xistos, anfíbolitos).

| Tabela 4.2 - Dados Físico Químicos das amostras medidas em laboratório. | | | |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Amostra | Sulfato (mg/L) | Cloreto (mg/L) | Alcalinidade (mg/L) |
| SSSH 01 | ND | ND | ND |
| SSSH 02 | ND | ND | ND |
| SSSH 03 | ND | ND | ND |
| SSSH 04 | 0,4 | 0,5 | 0,2 |
| SSSH 05 | 0,5 | 0,6 | 0,8 |
| SSSH 06 | 21 | 0,5 | 1,5 |
| SSSH 07 | 12 | ND | 1,2 |
| SSSH 08 | ND | 0,4 | ND |
| SSSH 09 | ND | ND | ND |
| SSSH 10 | ND | ND | ND |
| SSSH 11 | 0,7 | 0,5 | 0,6 |
| SSSH 12 | ND | ND | ND |
| SSSH 13 | ND | ND | ND |
| SSSH 14 | ND | ND | ND |
| SSSH 15 | ND | ND | ND |
| SSSH 16 | 0,5 | 1 | 1,9 |
| SSSH 17 | 0,4 | 2 | 2,8 |
| SSSH 18 | 0,3 | 0,7 | 0,5 |
| SSSH 19 | 0,6 | 1,1 | 0,7 |
| SSSH 20 | 0,7 | 0,8 | 1 |
| SSSH 21 | 0,4 | 0,8 | 1,2 |
| SSSH 22 | 0,5 | 0,7 | 1 |
| SSSH 23 | 22 | 1,2 | 4,5 |
| SSSH 24 | 0,5 | 0,9 | 2,4 |
| SSSH 25 | 0,4 | 0,7 | 1,2 |
| SSSH 26 | 8 | ND | 0,7 |
| SSSH 27 | 4,1 | ND | 0,5 |
| SSSH 28 | 0,6 | ND | 0,3 |
| SSSH 29 | 3 | ND | 0,3 |

ND = valor não determinado

Mas também não pode se excluir como fonte de sulfatos nas águas, poluições humanas, ou seja, resultados das atividades causadas pelo homem no ambiente.

A tabela 4.2 mostra os dados físico químicos das amostras, na qual, as amostras SSSH 06 teve 21 mg/L e SSSH 23 com 22 mg/L, o valor de sulfato esteve elevado. Estas amostras foram coletas no Rio Gualaxo e Rio Conceição. Assim, a amostra 23, que apresenta teores elevados de sulfato, ao mesmo tempo concentrações elevadas de cloreto e alcalinidade poderia ser influenciada por atividades antropogêneas.

A amostra SSSH 18, localizada no Córrego Tambor, apresentou o menor valor de sulfato das amostras com 0,3 mg/L. Isto indica que esta região, longe de qualquer vilarejo maior, provavelmente teve uma menor influência antropogênea.

4.2 - ELEMENTOS METÁLICOS

4.1) O comportamento químico dos elementos metálicos no meio ambiente é visto de diferentes maneiras. Das discussões existentes nos cristalizaram seguintes caracterização do comportamento.

4.1.1 - De acordo com Goldschmidt (1923) são elementos *maiores*, aqueles que ocorrem em teores maiores do que 0,1% na crosta terrestre, por exemplo, Al, Ca, Fe, Mg, K.

4.1.2 - São elementos *traços* os que possuem concentrações (médias) abaixo de 1000 ppm na crosta terrestre, como por exemplo Cu, Zi, Co, Ni, As entre outros. Muitos desses elementos traços ocorrem em jazidas de minérios em concentrações maiores. Mesmo assim, eles continuam sendo considerados traços de acordo com Goldschmidt.

4.2) Os elementos químicos são classificados na natureza de acordo com sua ocorrência e afinidade. Estes elementos são:

- Siderófilos (tem afinidade com Fe),
- Calcófilos (tem afinidade com Cu),
- Litófilos (tem afinidade com O),
- Atmófilos (constroem a atmosfera) e
- Liofilos (fazem parte da vida em um sentido mais amplo).

Assim, por exemplo, elementos que ocorrem em minerais da litosfera da Terra, como Al, Si, Cu, Mg e K, são considerados litófilos e aqueles que ocorrem na atmosfera (H, C, O, N) são denominados atmófilos. Existem elementos que possuem somente uma afinidade, como Al, que é um elemento litófilo “puro”. Ao contrário disso, o oxigênio pode ser atmófilo, biófilo e litófilo. Pois existem rochas compostas por minerais como silicatos, carbonatos e fosfatos (=óxidos), e o oxigênio é um gás importante na atmosfera, e, participa da vida.

4.3) A importância ambiental dos elementos químicos é classificada em dois grandes grupos: - Um grupo é definido como a dos elementos *essenciais* como Cu, Na, P, Fe, Ca, que são necessários em processos biogeoquímicos. - Outro grupo é definido como a dos elementos *não essenciais* como Ba, As, Hg e Pb, esses são totalmente dispensáveis para a biosfera. A diferença principal entre estes dois tipos é que os elementos que conhecem tanto carência como excesso trata-se de *elementos essenciais* e elementos que conhecem somente tolerância e excesso, trata-se de *elementos não essenciais* (vide figura 4.1).

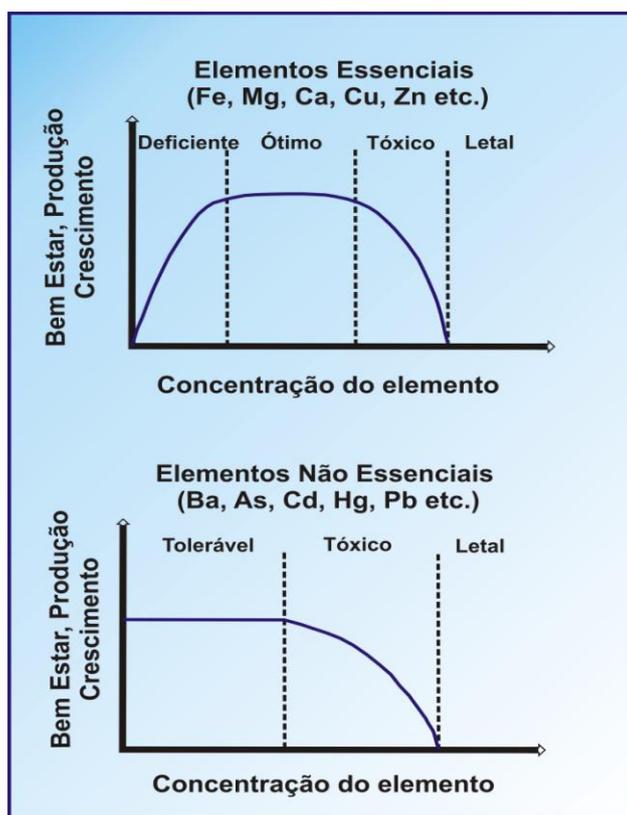


Figura 4.1: Os gráficos apresentam as características dos diferentes elementos essenciais e elementos não essenciais de acordo com o crescimento (ROESER, 2009).

4.2.1 - Elementos maiores

Ferro (Fe)

O ferro é o segundo elemento mais abundante que ocorre na crosta terrestre, está presente com cerca de 5% nas rochas crustais. Conhecido como siderófilo, participa do grupo dos elementos que tem forte afinidade com ferro metálico. Ele ocorre em meteoritos do tipo siderito ou siderólifo.

Além disso, o ferro pode ser elemento litófilo, já que ele participa na formação de muitas rochas na crosta terrestre, principalmente máficas, como também em minérios de Fe. Assim na

região em questão ocorrem as famosas jazidas de minério de Fe (itabiritos) , que formam entre outras unidades, o Quadrilátero Ferrífero.

O ferro quando entra em contato com o oxigênio presente na água ou ar se oxida e forma a ferrugem, desta reação provoca a deterioração da sua peça original do Fe. A reação que ocorre para formação da ferrugem é chamada óxido-redução, que resulta nas seguintes equações:

- (1) $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxidação do ferro)
- (2) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (redução do oxigênio)
- (3) $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe(OH)}_2$ (equação geral)

| Amostra | Fe (mg/L) |
|----------------|------------------|
| SSSH-01 | 0,303 |
| SSSH-02 | 0,597 |
| SSSH-03 | 0,125 |
| SSSH-04 | 0,101 |
| SSSH-05 | 0,139 |
| SSSH-06 | 0,077 |
| SSSH-07 | 0,083 |
| SSSH-08 | 0,778 |
| SSSH-09 | 0,581 |
| SSSH-10 | 0,196 |
| SSSH-11 | 0,055 |
| SSSH-12 | 0,353 |
| SSSH-13 | 0,026 |
| SSSH-14 | ND |
| SSSH-15 | ND |
| SSSH-30 | 0,172 |

ND= não determinado

O nível de ferro aumenta nas águas superficiais, por causa do carregamento de solos e a ocorrência de processos de erosão nas margens. Além disso, dependendo das condições climáticas na região favorecem um intemperismo mais forte e rápido dos minerais de ferro. Sob aspectos ambientais o Ferro é um elemento essencial cuja deficiência causa anemia e cujo excesso pode contribuir para o câncer.

De acordo com a resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005, o nível máximo de ferro permitido em águas doces de classe I é de 0,3 mg/L. A tabela 4.3 apresenta as amostras que detectaram os teores Fe. Observou-se que nas amostras SSSH 01, SSSH 02, SSSH 08, SSSH 09 e SSSH 12, tiveram os teores de ferro acima do nível definido pela resolução CONAMA, variando entre 0,303 mg/L a 0,778 mg/L.

Essas amostras foram coletadas em córregos próximos a Mineradoras de Fe na região do Caraça, Catas Altas e Fonseca. Provavelmente por causa dos altos teores de Fe em torno das minas, as amostras que foram coletadas tiveram seus valores elevados. As amostras que não estão na tabela 4.3, foram identificadas abaixo do limite de detecção, por isso não foram listadas.

Magnésio (Mg)

O magnésio é muito abundante na natureza (constitui 2,09% da crosta terrestre), principalmente em minerais rochosos como dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), olivina (MgFeSiO_4), magnesita (MgCO_3) e serpentina ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Encontradas também na água do mar, em águas salinas subterrâneas e em leitos salinos. Este elemento é quimicamente muito ativo, pois interage com a maioria dos metais e com quase todos os ácidos, exceto o crômico e o fluorídrico em estado puro. Reage pouco com álcalis e compostos orgânicos.

| Tabela 4.4 - Teores de magnésio encontrados nas amostras. | | | |
|--|-------------------------------|----------------|-------------------------------|
| Amostra | Mg²⁺ (mg/L) | Amostra | Mg²⁺ (mg/L) |
| SSSH-01 | 0,998 | SSSH-12 | 3,170 |
| SSSH-02 | 0,811 | SSSH-13 | 3,910 |
| SSSH-03 | 0,074 | SSSH-15 | 1,0 |
| SSSH-04 | 0,124 | SSSH-16 | 1,0 |
| SSSH-05 | 0,935 | SSSH-17 | 3,0 |
| SSSH-06 | 2,350 | SSSH-23 | 4,0 |
| SSSH-07 | 2,000 | SSSH-24 | 2,0 |
| SSSH-08 | 1,400 | SSSH-25 | 1,0 |
| SSSH-09 | 0,876 | SSSH-26 | 2,0 |
| SSSH-10 | 1,230 | SSSH-27 | 1,0 |
| SSSH-11 | 0,352 | SSSH-30 | 0,225 |

A tabela 4.4 apresenta os valores de magnésio encontrados nas amostras, evidenciando SSSH 12 com 3,179 mg/L, SSSH 13 com 3,910 mg/L e SSSH 23 com 4,0 mg/L, nestas amostras o índice de magnésio foi maior do que nas outras amostras apresentadas na tabela. Com certeza as amostras 13 e 23, ambas tiradas no Rio Gualaxo do Norte, foram influenciadas pela litologia regional, neste caso rochas dolomíticas do grupo Gandarela do Supergrupo Minas.

A resolução CONAMA não define concentrações máximas e/ou mínimas de Mg em águas, portanto não houve comparação dos resultados. Estes valores altos são por causa da litologia da região que é rica em carbonato importante portador de magnésio. O menor valor de magnésio encontrado foi na amostra SSSH 03 com 0,074 mg/L, localizada em um brejo de águas acima de uma camada de canga. As amostras que não estão na tabela 4.4, foram identificadas abaixo do limite de detecção, por isso não foram listadas.

Cálcio (Ca)

É conhecido como um elemento tipicamente litófilo, formando os calcários, como os carbonatos calcita ($\text{Ca}(\text{O}_3)$) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e outros, participando em muitos minerais formadores de rochas como nos feldspatos (plagioclásios).

O cálcio é o quinto elemento mais abundante na crosta e esta presente com 3,63% nas rochas crustais. Além disso, é um elemento biófilo, isso é, essencial para vida humana.

O cálcio é um metal alcalino terroso de baixa dureza, prateado, que reage facilmente com o oxigênio do ar e com a água. Na natureza ele nunca foi achado isolado, como metal, sendo encontrado principalmente como constituinte de rochas, como calcários, como a mármore, gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fluorita (CaF_2). Sua maior distribuição na crosta terrestre acontece nas rochas feldspáticas como o plagioclásios.

A tabela 4.5 apresenta os teores de cálcio encontrados nas amostras, sendo que, a amostra SSSH 13 de valor 7,090 mg/L e SSSH 23 com valor de 8,0 mg/L, tiveram em maior evidência. As amostras foram localizadas no Rio Gualaxo, que provavelmente é influenciado pela litologia rica em calcários. Este argumento é forçado pela correlação positiva entre Ca e Mg nestes pontos.

A resolução CONAMA não define parâmetros de Ca nas águas, portanto não houve comparação dos resultados. O menor valor de Ca encontrado foi na amostra SSSH 03 com 0,317 mg/L, localizada num brejo acima de canga, local pobre em calcário. As amostras que não estão na tabela 4.5, foram identificadas abaixo do limite de detecção, por isso não foram listadas.

| Tabela 4.5 - Teores de cálcio encontrados nas amostras. | | | |
|--|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| Amostra | Ca²⁺ (mg/L) | Amostra | Ca²⁺ (mg/L) |
| SSSH-01 | 1,520 | SSSH-15 | 2,0 |
| SSSH-02 | 1,010 | SSSH-16 | 4,0 |
| SSSH-03 | 0,317 | SSSH-17 | 6,0 |
| SSSH-04 | 0,376 | SSSH-21 | 1,0 |
| SSSH-05 | 0,964 | SSSH-22 | 1,0 |
| SSSH-06 | 5,870 | SSSH-23 | 8,0 |
| SSSH-07 | 4,310 | SSSH-24 | 5,0 |
| SSSH-08 | 2,890 | SSSH-25 | 2,0 |
| SSSH-09 | 1,510 | SSSH-26 | 4,0 |
| SSSH-10 | 2,370 | SSSH-27 | 1,0 |
| SSSH-11 | 2,530 | SSSH-28 | 1,0 |
| SSSH-12 | 5,370 | SSSH-30 | 0,380 |
| SSSH-13 | 7,090 | | |

Manganês (Mn)

O manganês é um elemento maior representado geoquímicamente, com cerca de 0,2% na crosta terrestre (Rösler e Lange, 1975) classificado como litófilo. Ele tem afinidades com oxigênio. Ele participa predominantemente na formação da crosta terrestre, principalmente na formação de silicatos (SiO₂), mas também como óxido e hidróxido na forma de minerais como a pirolusita (MnO₂) (essencialmente dióxido de manganês) e psilomelamita ((Ba,H₂O)₂Mn₅O₁₀), e, em menor quantidade, como carbonato rodocrosita (MnCO₃) e silicato (radonita- SiO₃). As principais reservas do Brasil situam-se no Amapá, Minas Gerais, Bahia e Mato Grosso. O manganês é essencial no crescimento das plantas e na ação de muitas enzimas de organismos superiores, o manganês em excesso também pode ser tóxico para vegetais e animais.

Os teores de manganês correspondentes na tabela 4.6 em alguns pontos estão acima do valor permitido de acordo com a resolução CONAMA 357/05. Ela estabelece que o valor máximo de manganês permitido em águas doces é de 0,1 mg/L. Nas amostras SSSH 01 e SSSH 02, SSSH 08 a SSSH 10 e SSSH 12 e SSSH 13, mostram que os valores variam entre 0,159 mg/L até 1,020 mg/L, ou seja, teores acima do padrão determinado pelo CONAMA. As amostras foram localizadas em Córregos que são próximos de minas ricas em Fe. Geoquímicamente Fe tem relações com Mn, de

maneira que uma ocorrência de Fe significa sempre presença maior de Mn. As amostras que não estão na tabela 4.6, foram identificadas abaixo do limite de detecção, por isso não foram listadas na tabela.

| Amostra | Mn (mg/L) |
|----------------|------------------|
| SSSH-01 | 1,020 |
| SSSH-02 | 0,217 |
| SSSH-03 | 0,039 |
| SSSH-05 | 0,094 |
| SSSH-06 | 0,058 |
| SSSH-07 | 0,097 |
| SSSH-08 | 0,325 |
| SSSH-09 | 0,619 |
| SSSH-10 | 0,211 |
| SSSH 11 | 0,039 |
| SSSH-12 | 0,159 |
| SSSH-13 | 0,184 |
| SSSH-30 | 0,11 |

Potássio (K)

O potássio possui cerca de 2,6% como elemento importante na crosta terrestre. É um elemento litófilo que participa na formação de silicatos, feldspatos potássicos e micas. É encontrado na forma iônica e os sais são solúveis. Ele é pronto para ser incorporado em estruturas minerais e é acumulado pela biota aquática pois é um elemento nutricional essencial. Concentrações em águas naturais são usualmente menores que 10mg/L. Concentrações elevadas, da ordem de grandeza de 100 e 25000mg/L, podem indicar a ocorrência de fontes quentes e salmouras, respectivamente (CETESB, 2007).

O potássio é um elemento que não está classificado na resolução CONAMA 357/05 em águas doces de classe I. De acordo com a tabela 4.7 que apresenta os valores de potássio nas amostras, observou-se o maior valor encontrado foi na amostra SSSH 27 com 8,0 mg/L. Provavelmente o valor elevado é justificado pela litologia da região, brejo com formação de rochas feldspáticas e silicatos. Parte das amostras não foram determinados valores, e o restante teve uma média de 0,386 mg/L de potássio encontrado nas amostras.

| Tabela 4.7 – Teores de potássio encontrados nas amostras. | | | |
|--|-----------------------------|----------------|-----------------------------|
| Amostra | K⁺ (mg/L) | Amostra | K⁺ (mg/L) |
| SSSH-01 | 0,270 | SSSH 15 | ND |
| SSSH-02 | 0,305 | SSSH 16 | ND |
| SSSH-03 | ND | SSSH 17 | ND |
| SSSH-04 | 0,165 | SSSH 18 | ND |
| SSSH-05 | 0,198 | SSSH 19 | ND |
| SSSH-06 | 0,184 | SSSH 20 | ND |
| SSSH-07 | 0,216 | SSSH 21 | ND |
| SSSH-08 | 1,120 | SSSH 22 | ND |
| SSSH-09 | 0,315 | SSSH 23 | ND |
| SSSH-10 | 0,771 | SSSH 24 | ND |
| SSSH-11 | 0,261 | SSSH 25 | ND |
| SSSH-12 | 0,264 | SSSH 26 | ND |
| SSSH-13 | 0,563 | SSSH 27 | 8,0 |
| SSSH-14 | ND | SSSH 28 | ND |
| SSSH-15 | ND | SSSH 29 | ND |
| SSSH 14 | ND | SSSH 30 | ND |

Sódio (Na)

O sódio é um elemento litófilo e um dos principais elementos encontrados na crosta terrestre com cerca de 2,8% (Goldschmidt, 1923).

Em superfície natural, o Na nas águas variam em concentrações dependendo da geologia do local, descargas de efluentes e, especialmente no hemisfério do Norte do uso sazonal de sais em rodovias. Os valores podem variar entre 1mg/L até 10mg/L ou mais em salmoura natural. (CETESB, 2007).

A tabela 4.8 apresenta os teores de Na encontrados nas amostras, sendo que, os com teores mais elevados de sódio foram SSSH 13 com 10,60 mg/L e SSSH 23 com 13,0 mg/L. Ambos os pontos foram localizados no Rio Gualaxo do Norte, isso mostrou que a geologia do local influenciou de forma significativa para o valor elevado das amostras.

| Tabela 4.8 – Teores de sódio encontrados nas amostras. | | | |
|---|------------------------------|----------------|------------------------------|
| Amostra | Na⁺ (mg/L) | Amostra | Na⁺ (mg/L) |
| SSSH-01 | 0,40 | SSSH 15 | 4,0 |
| SSSH-02 | 0,68 | SSSH 16 | ND |
| SSSH-03 | 0,39 | SSSH 17 | ND |
| SSSH-04 | 0,31 | SSSH 18 | ND |
| SSSH-05 | 0,58 | SSSH 19 | 1,0 |
| SSSH-06 | 0,64 | SSSH 20 | ND |
| SSSH-07 | 0,67 | SSSH 21 | 1,0 |
| SSSH-08 | 4,20 | SSSH 22 | 1,0 |
| SSSH-09 | 0,73 | SSSH 23 | 13,0 |
| SSSH-10 | 4,19 | SSSH 24 | ND |
| SSSH-11 | 0,45 | SSSH 25 | ND |
| SSSH-12 | 2,03 | SSSH 26 | ND |
| SSSH-13 | 10,60 | SSSH 27 | 5,0 |
| SSSH-14 | ND | SSSH 28 | 2,0 |
| SSSH-15 | 4,0 | SSSH 29 | 1,0 |
| SSSH 14 | ND | SSSH 30 | ND |

4.2.2 - Elementos Traços

Arsênio (As)

O arsênio é um elemento químico de transição. Ele pode assumir caráter metálico e não metálico. Assim é definido sendo um semimetal. Arsênio é considerado um típico elemento calcófilo, que é um elemento que tem forte afinidade com Cu. Considerado um elemento traço, isto é, um elemento que ocorre na crosta terrestre em concentrações abaixo de 0,1 %. O elemento arsênio pode ser liberado na natureza através de causas naturais, como o contato da água com rochas que apresentam elevada concentração do metal. Um caso especial de tal liberação é o processo da drenagem ácida em ocorrência de rochas com pirita (FeS₂) principalmente jazidas de Au. O As que ocorre frequentemente na forma de arsenopirita (FeAsS) é liberado pelo intemperismo de oxidação em conjunto com elementos como Cd, Zn, Cu, Pb, todos calcófilos.

De acordo com a resolução CONAMA 357/05, a quantidade permitida de arsênio em água doce é de no máximo 0,01 mg/L. A tabela 4.9 apresenta os valores de arsênio, a amostra SSSH 26 com 33,0 µg/L ou seja, 0,033 mg/L, está acima dos padrões estabelecidos pela resolução CONAMA

375/05. A amostra SSSH 26 foi encontrada em um brejo na entrada de Camargos próximo a Mariana, onde existe uma mina de Au desativada. Com o intemperismo ocorreu liberação de drenagem ácida, justificando o valor elevado da amostra. A amostra SSSH 14 em contrapartida, foi localizada no Rio Gualaxo com 0,001mg/L de As. Por ser um Rio, a água é corrente e mais diluída, sendo assim o valor de arsênio foi menor nesta amostra. As amostras que não estão na tabela 4.9, foram identificadas abaixo do limite de detecção, por isso não foram listadas na tabela.

| Tabela 4.9 - Teores de Arsênio encontrado nas amostras. | |
|--|------------------|
| Amostra | As (µg/L) |
| SSSH-01 | 2,00 |
| SSSH-02 | 1,60 |
| SSSH-14 | 1,0 |
| SSSH-17 | 5,0 |
| SSSH-22 | 1,0 |
| SSSH-26 | 33,0 |
| SSSH-30 | 0,32 |

Cobre (Cu)

O cobre é um metal pesado considerado um bom condutor de eletricidade e calor, apresenta alto grau de dureza e é resistente à corrosão. É conhecido geoquimicamente como calcófilo. Fazem parte deste grupo principalmente àqueles elementos que formam entre outras, as jazidas dos sulfetos e do Au. O Cu é um elemento traço com cerca de 0,006% na crosta terrestre.

Considerando a biologia, o Cu é um elemento essencial, cuja deficiência pode causar, entre outras, lesões cardíacas, e, cujo excesso no corpo humano pode contribuir para a degeneração do fígado, dos rins e do cérebro.

| Tabela 4.10 - Teores de Cobre encontrados nas amostras. | |
|--|------------------|
| Amostra | Cu (µg/L) |
| SSSH-01 | 0,70 |
| SSSH-03 | 0,40 |
| SSSH-04 | 0,50 |
| SSSH-26 | 1,0 |
| SSSH-27 | 4,0 |
| SSSH-30 | 6,0 |

A resolução CONAMA 357/05 permite que em águas doce os teores de cobre sejam no máximo de 0,009 mg/L. A tabela 4.10 apresenta os teores de cobre e afirma estão dentro dos valores permitidos pela resolução CONAMA. Os valores das amostras com teor de cobre variaram entre 0,40 µg/L (0,0004 mg/L) a 6,0 µg/L (0,006 mg/L). A amostra SSSH 30 foi coletada no Caraça, Cascatinha que possui alto teor de concentração de material orgânico e elementos metálicos. As amostras que não estão na tabela 4.10, foram identificadas abaixo do limite de detecção, por isso não foram listadas na tabela.

Cobalto (Co)

Ocorre em minerais como a cobaltita (sulfoarsenieto de cobalto - CoAsS) e mais frequentemente, está associado a minérios de níquel, prata, chumbo, cobre e ferro, dos quais é obtido como subproduto. Sua presença também é detectada em meteoritos, pois é conhecido como um elemento siderófilo, tem afinidade com ferro. O cobalto é, em termos da sua ocorrência na crosta terrestre um elemento traço (Goldschmidt 1923), constitui apenas 0,001% da crosta. Biologicamente é considerado um elemento essencial. O Co faz parte do complexo de vitaminas B₁₂.

| Tabela 4.11 - Teores de cobalto encontrados nas amostras. | | | |
|--|------------------|----------------|------------------|
| Amostra | Co (µg/L) | Amostra | Co (µg/L) |
| SSSH-01 | 1,30 | SSSH-16 | 6,0 |
| SSSH-02 | 2,40 | SSSH-17 | 7,0 |
| SSSH-03 | 0,20 | SSSH-18 | 16,0 |
| SSSH-04 | 0,30 | SSSH-19 | 2,0 |
| SSSH-05 | 1,10 | SSSH-20 | 10,0 |
| SSSH-06 | 0,40 | SSSH-21 | 7,0 |
| SSSH-07 | 0,60 | SSSH-22 | 8,0 |
| SSSH-08 | 1,60 | SSSH-23 | 13,0 |
| SSSH-09 | 1,20 | SSSH-24 | 10,0 |
| SSSH-10 | 0,50 | SSSH-25 | 7,0 |
| SSSH-11 | 0,50 | SSSH-26 | 4,0 |
| SSSH-12 | 0,40 | SSSH-27 | 2,0 |
| SSSH-13 | 0,20 | SSSH-28 | 3,0 |
| SSSH-14 | 2,0 | SSSH-29 | 6,0 |
| SSSH-15 | 3,0 | SSSH-30 | 0,16 |

A tabela 4.11 apresenta os teores de cobalto, mostrando valores das amostras SSSH 18 com 16,0 µg/L (0,016 mg/L) e SSSH 23 com 13,0 µg/L (0,013 mg/L). Esses valores não estão dentro do padrão permitido de acordo com a resolução CONAMA 357/05, que é no máximo 0,05 mg/L. Uma

fonte para a presença de Co nessa região poderia ser o intemperismo de rochas do supergrupo Rio das Velhas. Pois tais rochas ocorrem nessa região e são portadores de metais pesados como Cr, Ni e Co (Ladeira e Roeser, 1983).

Níquel (Ni)

Níquel é metal de transição, tem destaque pelo magnetismo, que o transforma em ímã quando em contato com campos magnéticos. É um metal de relativa resistência à oxidação e à corrosão, é mais duro que o ferro e forma ligas de diversas utilizações na indústria. Este elemento na sua forma natural corresponde a uma mistura de cinco isótopos estáveis. Seu comportamento ferromagnético se acentua acima de 358°C e reage com lentidão aos ácidos fortes.

Mesmo sendo Ni um elemento importante na formação do núcleo da Terra, a sua participação na crosta ocorre somente na forma de elemento traço com cerca de 0,01 % (Goldschmidt 1923). Geoquimicamente o Ni é principalmente siderófilo, mas também com características litófilas.

| Tabela 4.12 - Teores de Níquel encontrados nas amostras. | |
|---|------------------|
| Amostra | Ni (µg/L) |
| SSSH-01 | 3,60 |
| SSSH-02 | 4,70 |
| SSSH-03 | 2,30 |
| SSSH-04 | 3,30 |
| SSSH-05 | 2,70 |
| SSSH-06 | 0,30 |
| SSSH-07 | 4,00 |
| SSSH-08 | 6,70 |
| SSSH-09 | 6,40 |
| SSSH-10 | 0,30 |
| SSSH-11 | 0,40 |
| SSSH-12 | 3,80 |
| SSSH-13 | 0,40 |
| SSSH-25 | 1,0 |
| SSSH-27 | 3,0 |
| SSSH-30 | 0,6 |

Assim conhece-se muitas jazidas de silicatos de Ni. Biologicamente Ni é um elemento essencial. No caso de uma deficiência, a falta de Ni pode causar problemas dermatológicos; no excesso, Ni é um agente cancerígeno e pode causar doenças do trato respiratório.

A tabela 4.12 apresenta os teores de Ni encontrados nas amostras, sendo o maior valor encontrado na amostra SSSH 08 com 6,70 µg/L (0,0067 mg/L). A amostra foi encontrada em um Córrego próximo a Catas Altas. O menor valor encontrado foi na amostra SSSH 06 e SSSH 10 com 0,30 µg/L (0,0003 mg/L) . Essas amostras foram localizadas no Rio Conceição e Rio Piracicaba. Segundo a resolução CONAMA 357/05, o valor máximo permitido de Ni em água doce é de 0, 025 mg/L. Assim sendo, todos os valores de Ni enquadram-se de acordo com a resolução CONAMA.

As amostras com menores teores de Ni (SSSH 10, SSSH 11, SSSG 13) foram coletadas no Rio Gualaxo, Rio Piracicaba, Rio Conceição próxima a mina AngloGold Ashanti e mesmo sendo próximos de minas, os valores foram baixos. Isto acontece porque os rios possuem águas correntes e que são diluídas, assim os valores encontrados de elementos metálicos são bem menores. Em contrapartida, os valores encontrados nas amostras SSSH 02, SSSH 08 e SSSH 09 foram maiores que nas outras amostras, sendo que foram localizadas no Córrego Batatal, Ribeirão próximo a Catas Altas e Ribeirão dos Coqueiros próximo a Fonseca.

4.3 - CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)

O carbono é o 15º elemento na sequência da composição da Terra total, com um teor de cerca de 0,4%. Na crosta ele perfaz cerca de 0,032%. Cerca de 99,8% dele é encontrado em rochas, principalmente em rochas calcárias sedimentares, e metamórficas (mármore calcários e dolomíticos). O restante aparece em duas formas: De um lado, como o carvão de combustíveis de fóssil, gás natural e de óleo, de outro lado o querogênio, que é a mistura de compostos químicos orgânicos que compõem parte da matéria orgânica em rochas sedimentares. Em comparação com este, o carbono biológico encontra-se em quantias bem menores na Terra, mas desempenha um papel importante para a existência da vida, tanto para plantas, como para animais. As plantas adsorvem o carbono do ar e sintetizam compostos orgânicos (como glicose). Depois da morte das plantas (ou partes das plantas queda de folhas) uma parte da biomassa morta é mineralizada por microorganismos, mas não ocorre uma transformação total. Nascer também produtos orgânicos residuais, chamados substâncias húmicas (SH). Em águas superficiais, especialmente lagos, pântanos, brejos, mas também rios e riachos, as SH formam o componente principal do carbono orgânico, onde domina a forma dissolvida (carbono orgânico dissolvido COD – em inglês *dissolved organic carbon* – DOC). É a parte da matéria orgânica natural, dissolvida cujas partículas são menores do que 0.45 µ m.

Na tabela 4.13 tem-se os valores carbono orgânico determinados nas amostras. Nas amostras SSSH 03 e SSSH 27 os teores de carbono foram elevados, sendo de 20,2 mg/L e 34,0 mg/L, respectivamente. Estas amostras foram coletadas em brejos na região leste da Serra do Caraça e outro próximo a cidade de Camargos. Os brejos possuem características que favorecem ao acúmulo de material orgânico, pois são águas doces formando um terreno alagadiço ou pantanoso e possuem uma coloração mais escura. A cor é caracterizada pela grande quantidade de material orgânico. A coleta dessas amostras foi realizada em uma época seca, favorecendo ainda mais a concentração de material orgânico.

Outras amostras, que se destacaram por terem teores elevados de COD são as amostras 19 e 30, sendo 19 também de um brejo (vide Figura IV.1 nos anexos) e 30 (vide figura 4.2) uma água da Serra do Caraça, conhecida por ter altas concentrações em SHA (Roeser et al. 2008). Os menores valores encontrados foram nas amostras SSSH 09 e SSSH 11 com 0,6 mg/L; e as amostras SSSH 06 e SSSH 13 com 0,7 mg/L de COD. Elas foram localizadas em córregos e rios onde existe um fator de diluição em relação ao COD.

| Tabela 4.13 - Resultados do COD | | | |
|--|-----------------|----------------|-----------------|
| Amostra | COD mg/L | Amostra | COD mg/L |
| SSSH-01 | 1,3 | SSSH-17 | 1,9 |
| SSSH-02 | 0,8 | SSSH-18 | 3,6 |
| SSSH-03 | 20,2 | SSSH-19 | 4,9 |
| SSSH-04 | 1,9 | SSSH-20 | 1,7 |
| SSSH-05 | 1,2 | SSSH-21 | 2,1 |
| SSSH-06 | 0,7 | SSSH-22 | 1,6 |
| SSSH-07 | 1,5 | SSSH-23 | 1,7 |
| SSSH-08 | 2,2 | SSSH-24 | 1,7 |
| SSSH-09 | 0,6 | SSSH-25 | 1,7 |
| SSSH-10 | 1,2 | SSSH-27 | 34,0 |
| SSSH-11 | 0,6 | SSSH-26 | 0,8 |
| SSSH-13 | 0,7 | SSSH-28 | 0,8 |
| SSSH-14 | 1,6 | SSSH-29 | 1,9 |
| SSSH-15 | 1,1 | SSSH-30 | 4,5 |
| SSSH-16 | 1,4 | | |

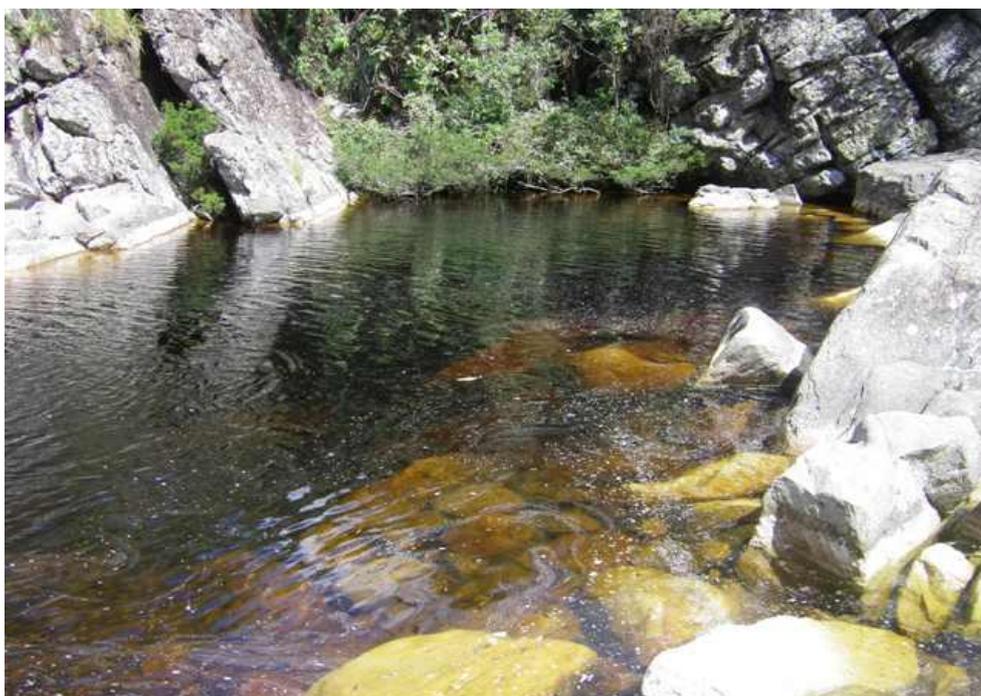


Figura 4.2 – A água indica visivelmente a grande concentração de material orgânico dissolvido ou complexado que é correlacionado com o alto teor de substâncias húmicas. Localização Cascatinha – Serra do Caraça (ponto 30).

5 – DISCUSSÃO

Um dos principais problemas em estudos ambientais é a discussão sobre a origem do(s) elemento(s) poluidor(es). Isso é a questão se certo composto ou elemento químico, detectado num curso hídrico, é de origem natural (talvez com reforço humano) ou de origem puramente antropogênea. Para tentar resolver esta questão, oferece-se, entre outros, os estudos das correlações entre os elementos analisados, que possibilitam informações sobre a derivação litológica deles.

Muitos minerais, mesmo tendo uma composição definida, não são compostos estequiométricos, isto é, acontecem substituições de elementos químicos nos seus retículos cristalinos. Tais substituições, favorecidas (por fatores externos na formação, concentrações etc.) por cargas e raios iônicos similares (regras de Goldschmidt), podem atingir poucas percentagens. Fala-se nesse caso de diadócia. Um exemplo disso: os teores de Ag na galena (PbS). Mesmo a Ag não aparecendo na fórmula da galena, este mineral pode conter valores significativos de prata, de maneira que geralmente minas de galena, que são ao mesmo tempo jazidas de prata. Em outros casos, a substituição pode ser até completa. Fala-se neste caso de isomorfismo, exemplo: Olivina com seus membros extremos Fayalita (Fe_2SiO_4) e Forsterita (Mg_2SiO_4). Existem, além disso, muitos minerais contendo mais do que um cátion, numa relação quase constante, exemplo dolomita ($\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$).

Tais minerais, sofrendo processos de desagregação, liberam sempre os seus constituintes em quantias similares, ou seja, se por exemplo, um dolomito, contendo principalmente o mineral dolomita, intemperiza-se, Ca e Mg são liberados simultaneamente. Se muita rocha é desintegrada, os teores de Ca e Mg crescem numa escala igual. Se só pouco material foi alterado, as considerações de Ca e Mg ficam baixas, mas sempre nas mesmas relações.

Tomando este princípio como base, foram elaborados alguns gráficos exemplificando as semelhanças na distribuição das concentrações existentes entre alguns elementos nas águas pesquisadas.

5.1.1 - Magnésio (Mg) e Cálcio (Ca)

De acordo com a classificação de Goldschmidt (1923), o cálcio e o magnésio são dois elementos tipicamente litófilos. Estes elementos fazem parte dos maiores compositores da crosta terrestre. Participam, deste modo, na formação do grupo dos carbonatos (calcita = CaCO_3 , magnesita = MgCO_3 e, principalmente dolomita = $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ocorrem como nesosilicatos (granadas $\text{X}^{2+}_3\text{Y}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$ – com Ca e Mg na posição de X^{2+}), como olivina (Fe,Mg) (SiO_4) e, além disso,

inossilicatos como piroxênios ($X_2Si_2O_6$) e anfibólios ($(X^{2+})_7[(OH)_2Si_8O_{22}]$) incorporando esses elementos também nas posições de X^{2+} .

Existe uma ocorrência litológica comum que é evidenciada pelo gráfico abaixo, mostrando uma correlação positiva entre os dois elementos (vide figura 5.1) Os valores mais elevados foram amostras coletadas no Rio Gualaxo. Provavelmente o Ca foi resultante do intemperismo das rochas feldspáticas, e o Mg tem grande afinidade com Ca justificando a positividade nas correlações. Mas, como já discutido, em alguns pontos existe certamente uma ligação com o supergrupo Minas, e, em especial a formação Gandarela com seus calcários dolomíticos.

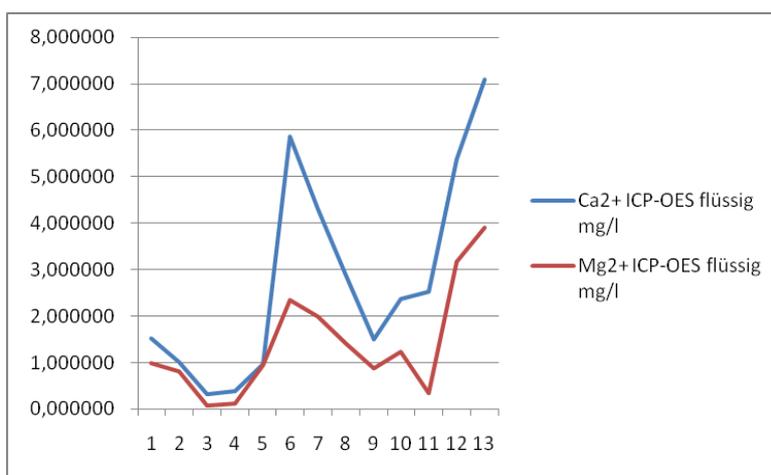


Figura 5.1 – Correlações positivas entre Mg e Ca nas amostras 1 a 13.

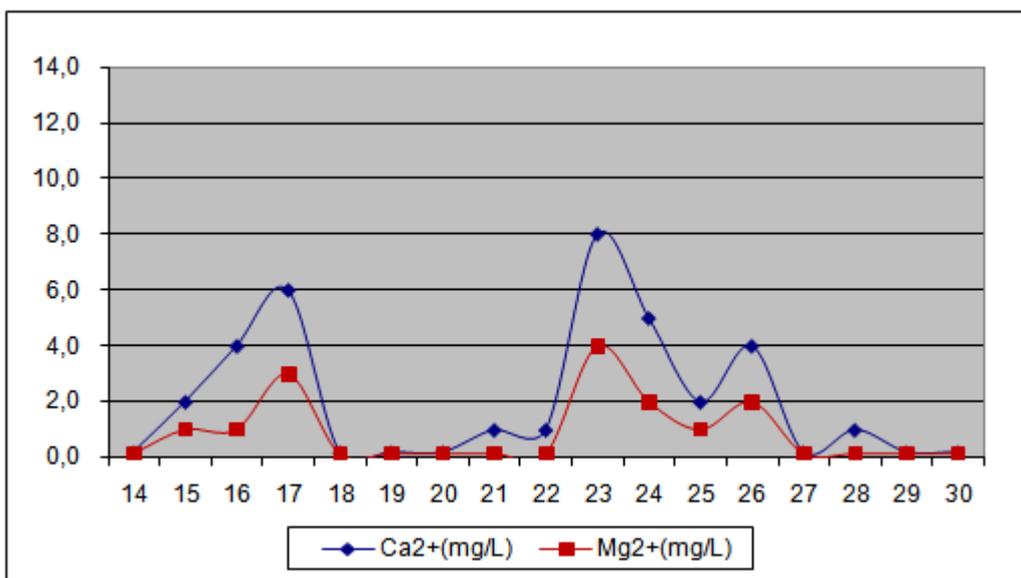


Figura 5.2 – Correlações positivas entre Mg e Ca nas amostras 14 a 30.

5.1.2 - Manganês (Mn) e Potássio (K)

Nos dois gráficos observa-se para pontos de Mn e K que eles não apresentaram correlações positivas significativas. Na figura 5.3 o ponto 1 (SSSH 01) apresentou um valor elevado de Mn, com certeza por causa das minas de Fe posicionadas próximas a região. A amostra foi coletada no Córrego Brumado em Santa Rita Durão próximo ao Rio Piracicaba. O ponto 8 (SSSH 08) teve um valor elevado de K, sendo que a amostra foi localizada no Ribeirão Maquiné próximo a Catas Altas. Uma situação similar é o ponto 10 (SSSH 10) com cerca de 0,8 mg/L de K. Ambas as amostras foram tiradas na água após passarem por um vilarejo. Assim, nessas duas amostras uma influência antropogênea não pode ser excluída. A figura 5.4 apresentou o valor mais expressivo no ponto 27 (SSSH 27), sendo que amostra foi localizada em brejo. A litologia da região, influenciou o aumento do valor da amostra.

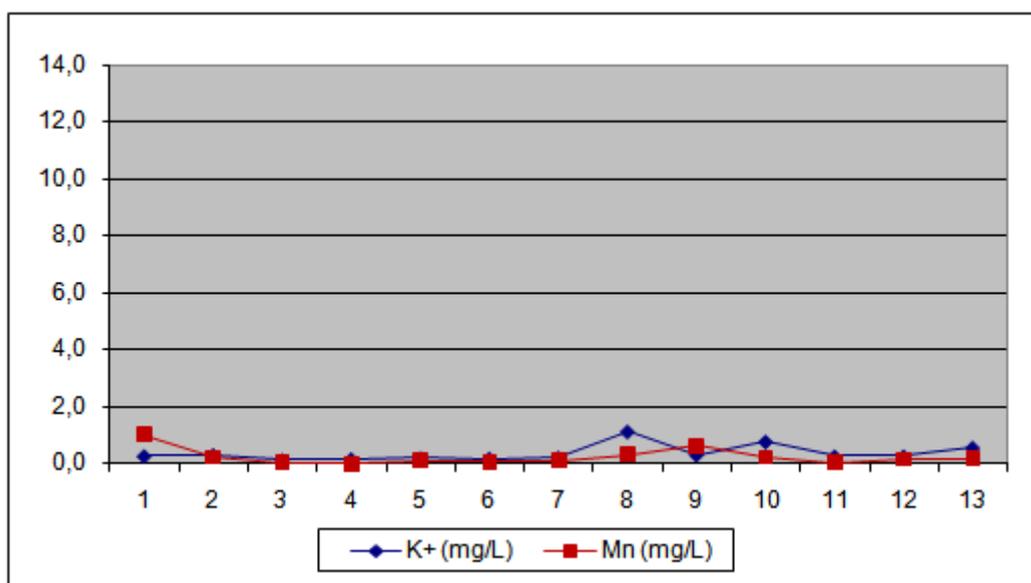


Figura 5.3 – Correlações positivas entre K e Mn nas amostras 1 a 13.

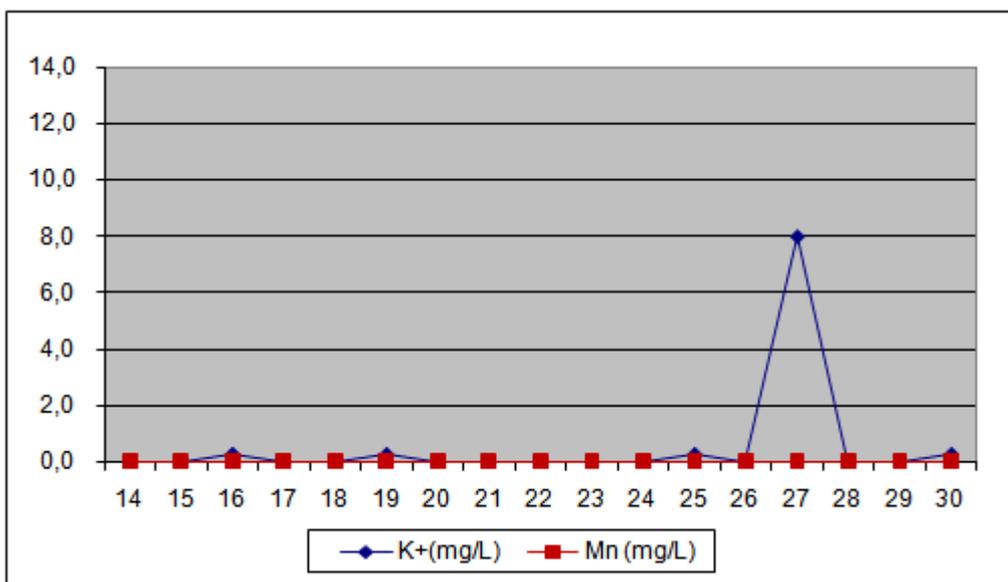


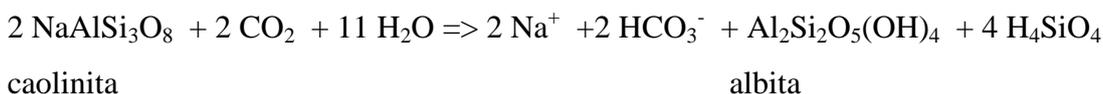
Figura 5.4 – Correlações positivas entre K e Mn nas amostras 14 a 30.

5.1.3 – Sódio (Na) e Potássio (K)

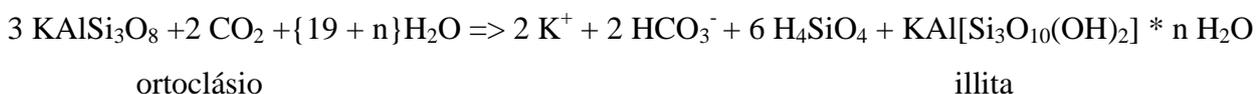
A litologia do local define a distribuição dos elementos, no caso deste gráfico o potássio e sódio. Estes dois elementos fazem parte dos dez elementos mais abundantes na crosta terrestre. Eles são fixados principalmente nos feldspatos.

Nos gráficos observaram-se correlações positivas entre os elementos devido a litologia local, mesmo ocorrendo o K em valores absolutos maiores. Os feldspatos estão entre os seis grupos de minerais que fazem parte da crosta terrestre. E como já foi mostrado por outros autores, feldspatos são presentes em todas as unidades geológica que ocorrem na área estudada. Na área de estudo ocorreu processos de intemperismo que no caso dos feldspatos causaram desintegrações, esboçadas nas duas equações:

Equação (1):



Equação (2):



Ocorrem no mesmo momento neofomações dos minerais como resultado deste processo, produzindo ácido silícico H_4SiO_4 e minerais de argila. Essas neofomações não contém mais K e Na ou são (como no caso da illita) mais pobres em K. Assim, Na e K são em grande parte liberados para os cursos hídricos.

Nas figuras 5.5 e 5.6, em especial para os pontos 8, 10, 13, 23, 27, observa-se que existe ligeira correlação positiva entre K e Na. Isso de princípio iria indicar uma origem litológica, porém, esse pontos foram amostras coletadas próximas de algumas cidades (Santa Bárbara, Santa Rita Durão, Catas Altas), que eventualmente tiveram influência antropogênea. Este argumento é reforçado pela situação nos pontos 15 e 23, onde somente Na é aumentado.

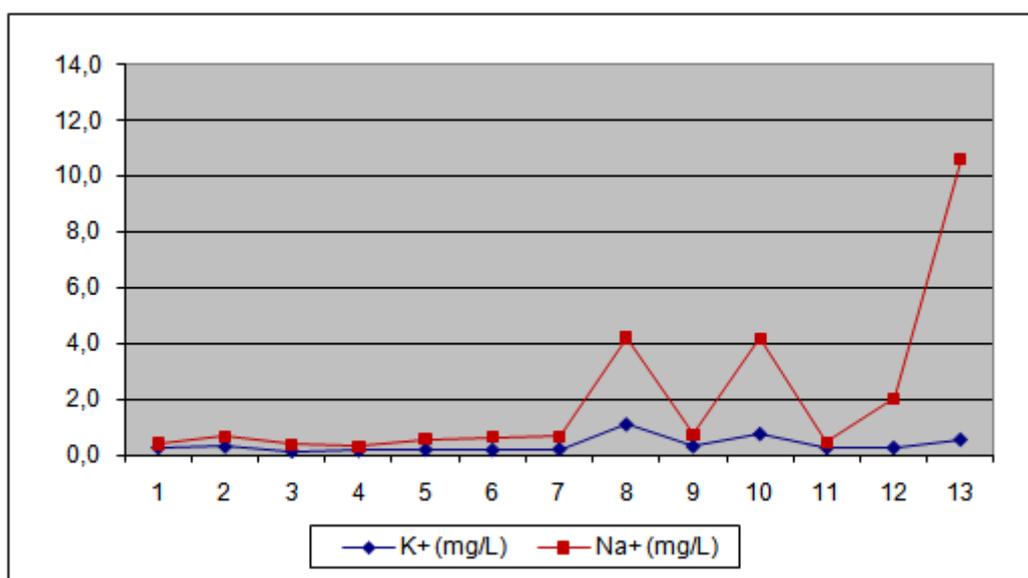


Figura 5.5 – Correlações entre K e Na nas amostras 1 a 13.

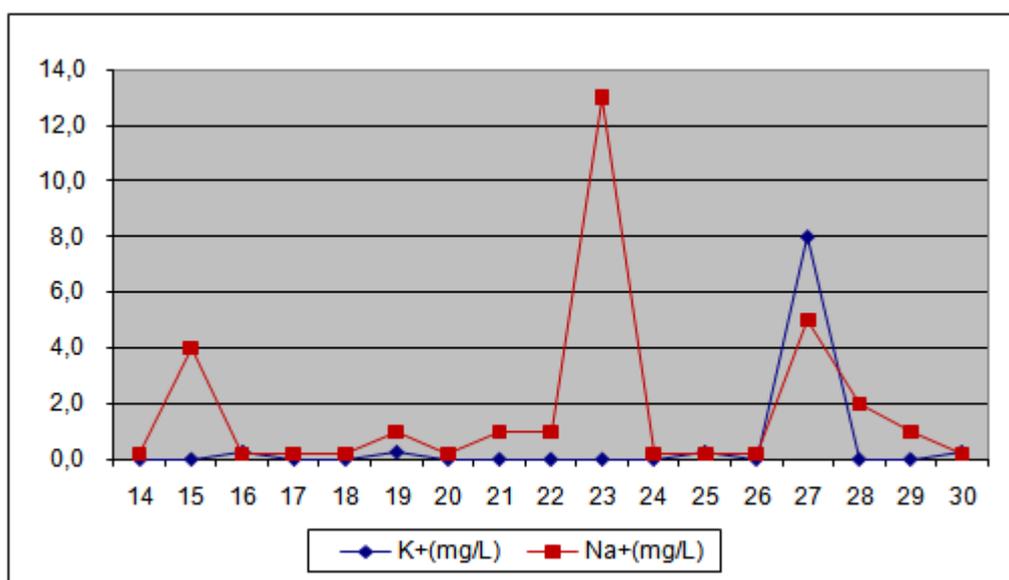


Figura 5.6 – Correlações entre K e Na nas amostras 14 a 30.

5.1.4 – Ferro (Fe) e Cálcio (Ca)

Como já foi dito, Fe ocorre principalmente em minérios, Ca em rochas feldspáticas. Assim, mesmo não apresentando aqui correlações, Fe e Ca são na maioria dos casos de origem geológica, como já mostraram relações Ca/Mg e como mostra o tópico seguinte: Fe e Mn. As figuras 5.7 e 5.8 apresentaram os valores de Ca e Fe, e observou-se que em ambos os gráficos os valores de Ca foram mais elevados comparados com os valores de Fe. Não foi observado correlação distinta entre os dois elementos.

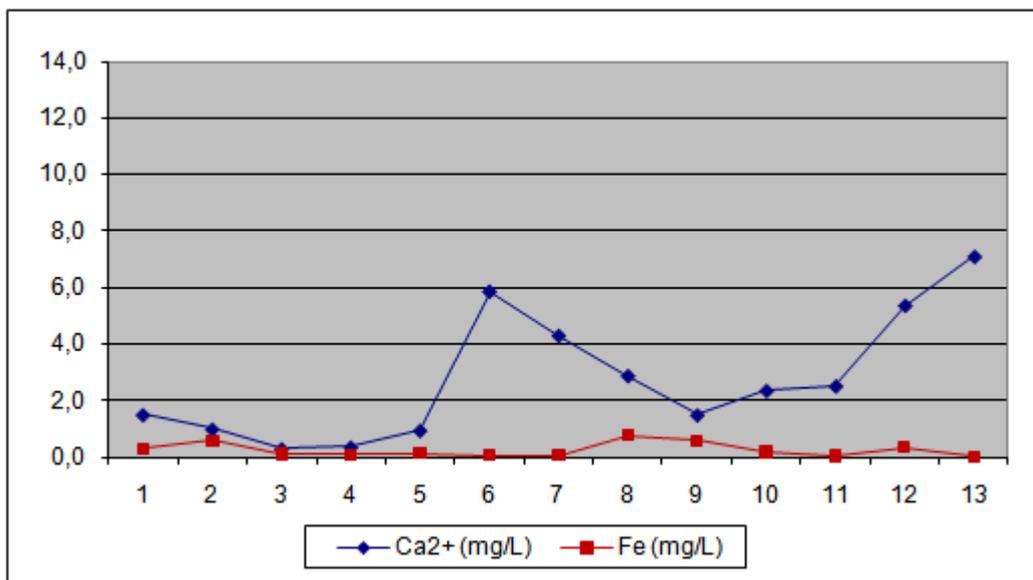


Figura 5.7 – Correlações entre Ca e Fe nas amostras 1 a 13.

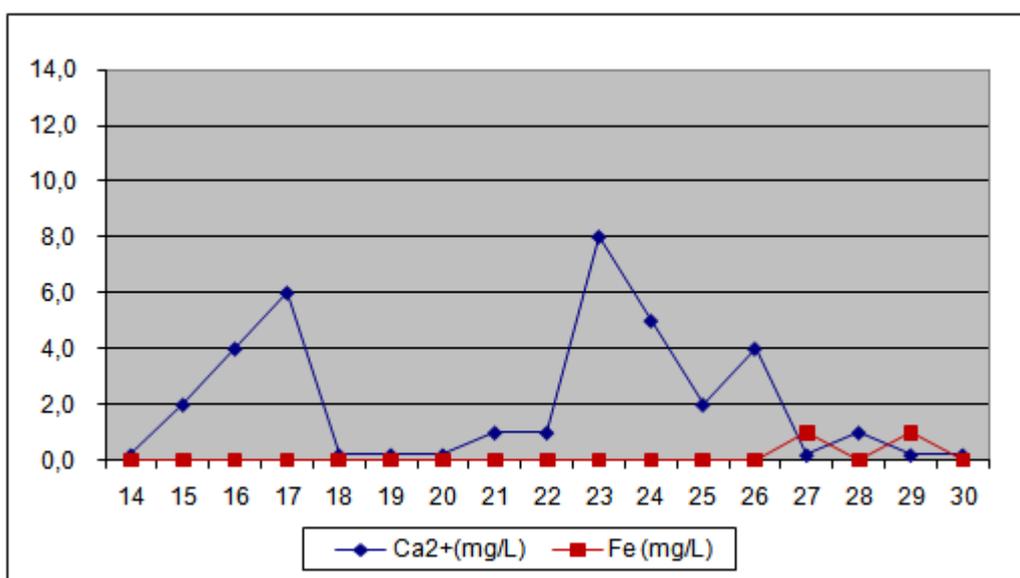


Figura 5.8 – Correlações entre Ca e Fe nas amostras 14 a 30.

5.1.5 - Ferro (Fe) e Manganês (Mn)

O ferro e o manganês têm uma forte ligação, por isso o gráfico 5.9 mostra a correlação positiva entre estes elementos. O ferro é um elemento influenciado principalmente pelos processos de oxidação, enquanto o manganês, a interferência é realizada pelo gás carbônico.

A figura 5.9 apresentou o gráfico com as correlações positivas entre Fe e Mn, e mostrando a influência da litologia da região. A figura 5.10 apresentou o gráfico de Fe e Mn com baixos teores, porém, o Fe nos pontos 27 (SSSH 27) e 29 (SSSH 29) teve o valor extremamente elevado. A região de localização das amostras possui minas de Fe, justificando o valor elevado nos pontos do gráfico (Figura 5.10).

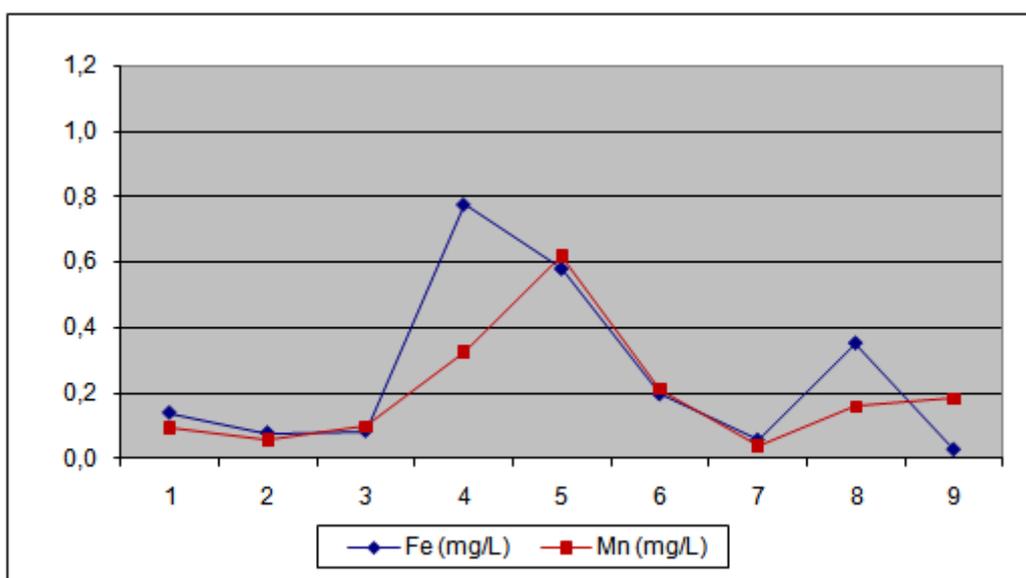


Figura 5.9 – Correlações positivas entre Fe e Mn nas amostras 1 a 9.

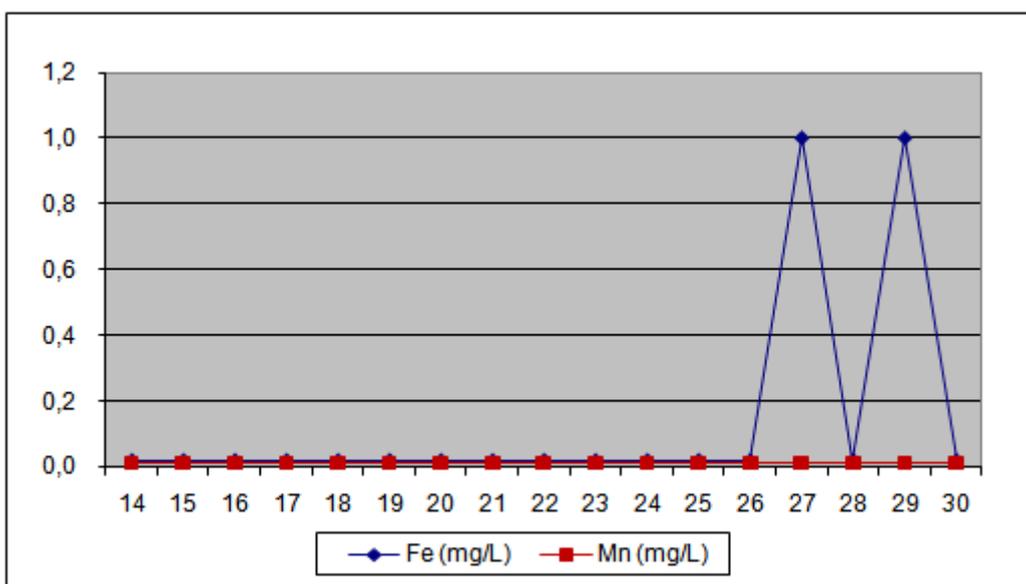


Figura 5.10 – Correlações entre Fe e Mn nas amostras 14 a 30.

5.2 - CORRELAÇÕES ENTRE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD) E ELEMENTOS METÁLICOS.

5.2.1 - Magnésio e COD

Observa-se no gráfico 5.11 que a amostra 3 teve o valor de carbono elevado. Localizada no planalto ao norte da rodovia MG 129 de Mariana para Santa Bárbara, em um Brejo de águas sobre cangas. Regiões pantanosas como os brejos, são ricas em material orgânico, mas o Mg teve um valor baixo. Na figura 5.12 houve correlação positiva só em alguns pontos, e no ponto 26 teve um valor elevado, porque a região onde a amostra foi coletada foi em um brejo próximo a Mariana, ou seja, região com águas paradas ricas em material orgânico.

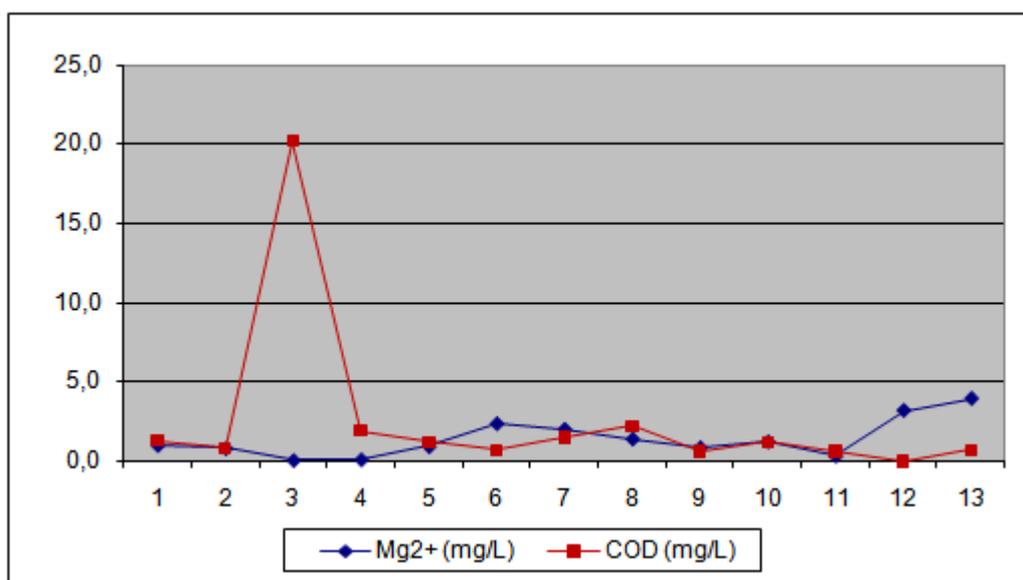


Figura 5.11 – Variação da concentração de Mg e COD nas amostras de 1 a 13.

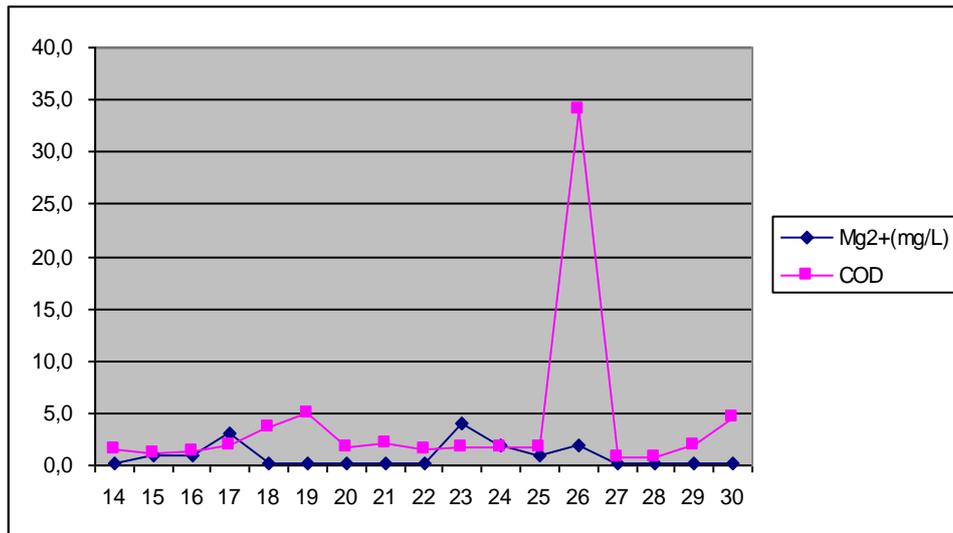


Figura 5.12 – Variação da concentração de Mg e COD nas amostras de 14 a 30.

5.2.2 - Potássio e COD

Os gráficos abaixo mostram a relação entre o K e COD. Em ambos observa-se uma ligeira correlação positiva apenas para as amostras 7 até 11. O ponto 3 da figura 5.13 e o ponto 26 da figura 5.14, tiveram os valores mais elevados. Isto porque ambas foram coletadas em regiões pantanosas conhecidas como brejos, justificando-se os valores elevados.

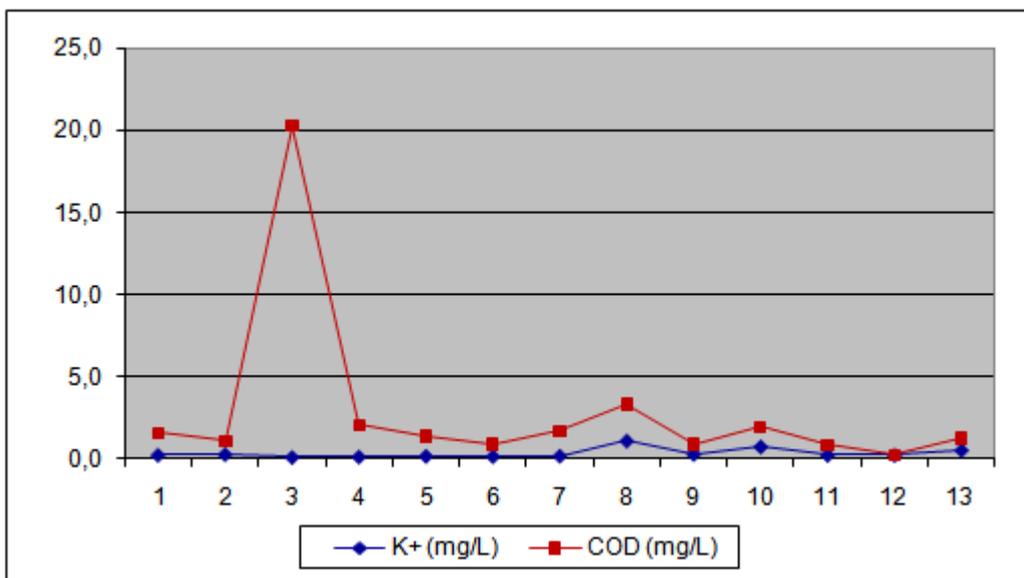


Figura 5.13 – Variação da concentração de K e COD nas amostras de 1 a 13.

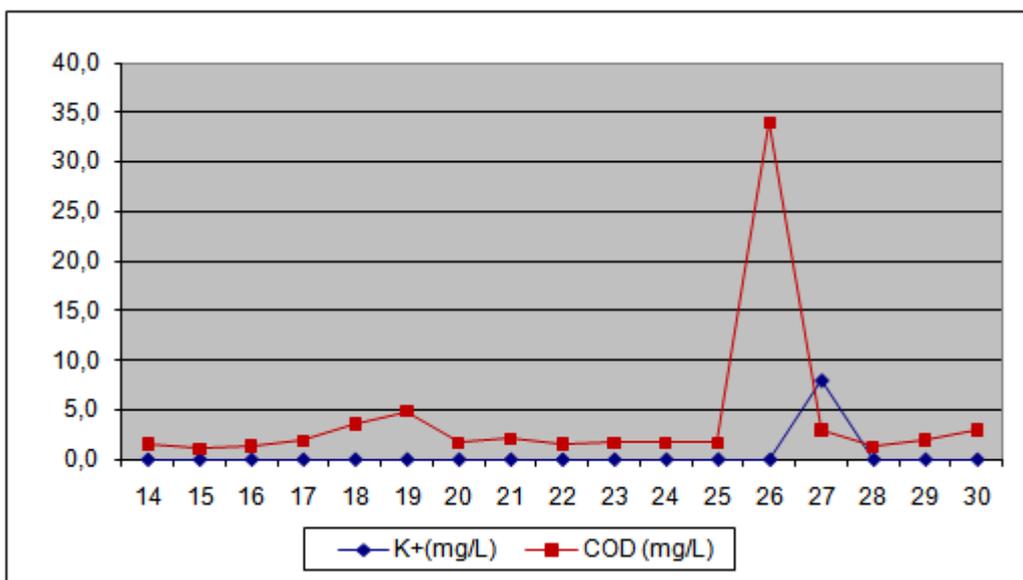


Figura 5.14 – Variação da concentração de K e COD nas amostras de 14 a 30.

5.2.3 - Manganês e COD

As figuras 5.15 e 5.16 apresentam os valores encontrados de Mn e COD, observa-se que em ambos houve baixos teores de carbono e manganês, porém na amostra 3 da figura 5.15, o COD teve um valor elevado de 20,0 mg/L. A amostra 3 foi localizada Planalto ao norte da rodovia MG 129 (Mariana-Santa Bárbara) brejo de águas sobre cangas, região rica em COD. A figura 5.16 a amostra no ponto 26 teve um valor mais elevado, porque a região de coleta da amostra é rica em material orgânico, brejo próximo ao Córrego Canela.

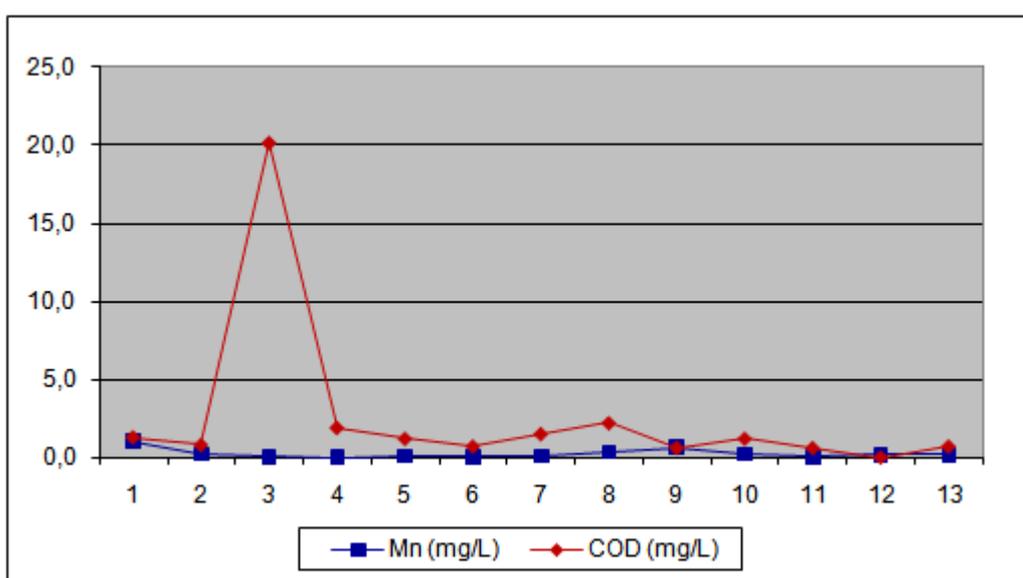


Figura 5.15 – Variação da concentração de Mn e COD nas amostras de 1 a 13.

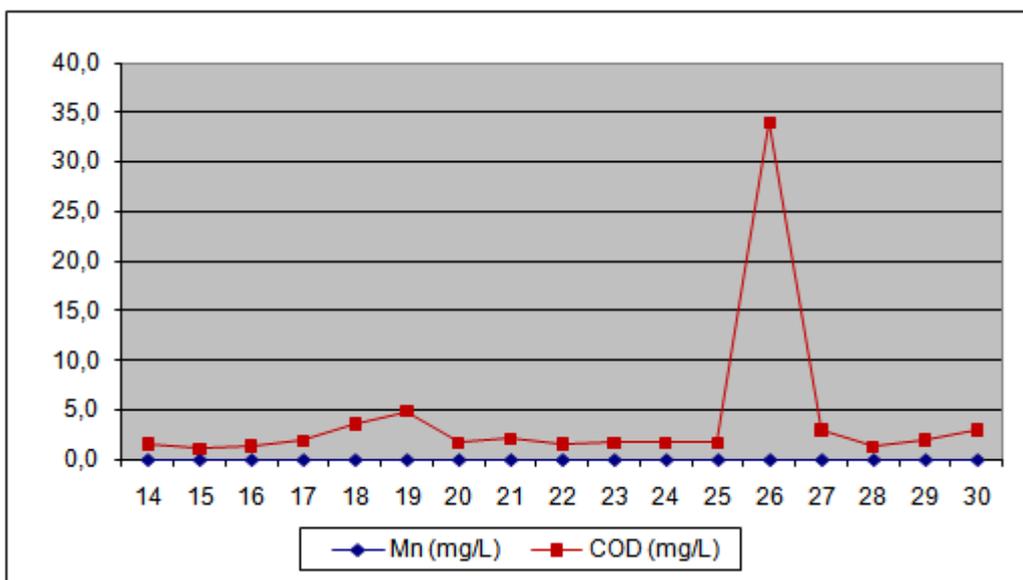


Figura 5.16 – Variação da concentração de Mn e COD nas amostras de 14 a 30.

5.2.4 - Cálcio e COD

A amostra 3 da figura 5.17, destacou-se pelo valor elevado de 20,00 mg/L de COD, região pantanosa rica em material orgânico. Em alguns pontos do gráfico houve correlação positiva entre o COD e o Ca devido a litologia da região, é o caso dos pontos 1 e 2, 5 e os pontos de 7 a 11. Na amostra 3 o valor do Ca encontrado foi menor que o COD, a região de brejo no caso não apresentou valores significativos de elementos metálicos como o Ca, mas sim material orgânico. Nos pontos 6 e 13 os teores de Ca foram maiores que o COD, as amostras foram coletadas no Rio Conceição e Gualaxo que ficam próximos a mina de Au da Anglogold Ashanti, região rica em elementos metálicos. Na figura 5.18 observou-se uma correlação positiva ao longo do gráfico, porém, na amostra do ponto 26 o valor de COD não se relacionou positivamente.

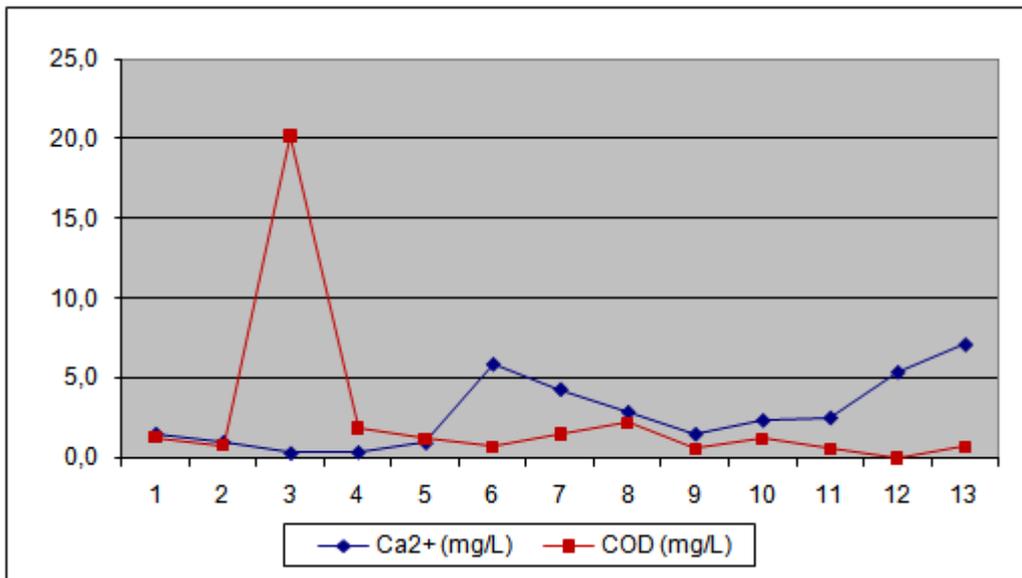


Figura 5.17 – Variação da concentração de Ca e COD nas amostras de 1 a 13.

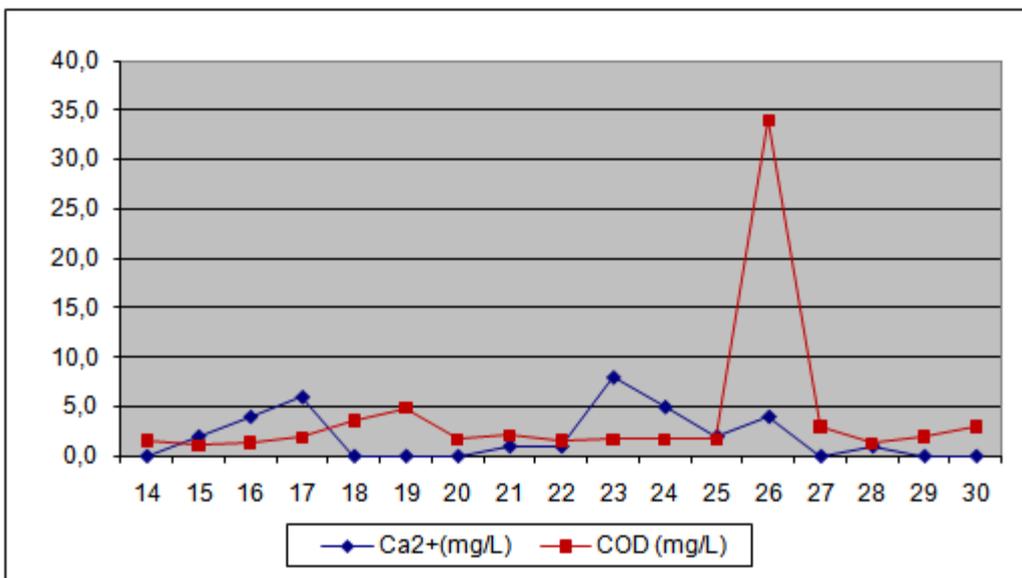


Figura 5.18 – Variação da concentração de Ca e COD nas amostras de 14 a 30.

5.2.5 - Ferro e COD

Igual aos outros casos, também para Fe e COD não existe uma correlação distinta. No ponto 3 da figura 5.19 houve um teor elevado de COD e Fe, este local é caracterizado como brejo, região pantanosa rica em matéria orgânica, localizado no planalto ao norte da rodovia MG 129 de Mariana para Santa Bárbara. Este planalto é formado por cangas, que é uma camada superficial na água de componentes lateríticos de resíduos endurecidos por ressecção, formando uma capa dura, química e fisicamente resistente aos processos intempéricos e erosivos. Também a figura 5.20 não apresenta relação positiva ao longo do gráfico. Porém, na amostra do ponto 26 houve um valor elevado de

COD. Essa amostra foi localizada em um brejo, região rica em material orgânico. O único ponto, que apresenta teores um pouco mais elevado de Fe e ao mesmo tempo concentrações mais altas de COD é o ponto 8. Trata-se aqui de uma amostra do Rio Conceição, cujas águas são fortemente influenciadas por uma mina na região das cabeceiras (Parra *et al.*, 2007)

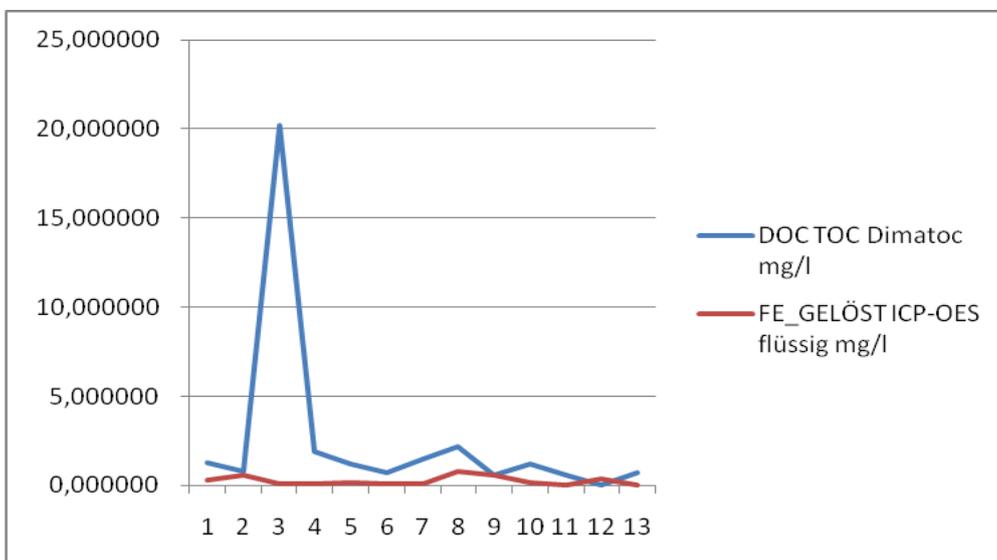


Figura 5.19 – Variação da concentração de Fe e COD nas amostras de 1 a 13.

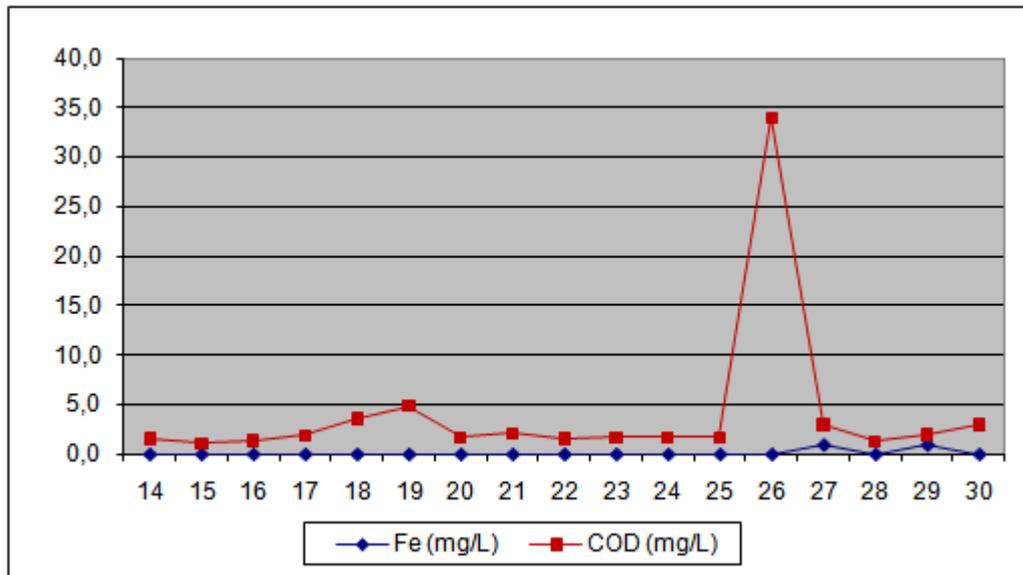


Figura 5.20 – Variação da concentração de Fe e COD nas amostras de 14 a 30.

Em resumo pode se dizer, que ao contrário da expectativa, não foram observadas correlações positivas distintas entre os elementos metálicos e o COD, como várias vezes divulgada na literatura (Rocha e Rosa, 2003).

5.3 – EXTRAÇÃO DE COD NAS COLUNAS

Essa técnica consiste na utilização de uma coluna, preenchida com resina, para extração do COD e de elementos metálicos. Foi necessário percolar a água por várias vezes pelas colunas. Depois deste processo o material retido foi analisado, a dissolução do material pela água, resultou em uma concentração menor dos elementos.

As tabela 5.1 e 5.2 apresentam os elementos maiores e as tabelas 5.3, 5.4 e 5.5 os elementos traços. De uma maneira geral conclui-se que:

- o COD foi enriquecido (tabela 5.1) com teores variando entre 6,0 mg/L a 158 mg/L.
- muitos dos elementos metálicos foram enriquecidos.
- enriquecimentos significativos foram observados nos casos dos elementos Ti, V, Pb e As, que antes dos processos de extração ficaram abaixo dos limites de detecção.
- Porém não foram observados indícios para correlação positivas entre COD e os elementos pelos processos de extração.

| Amostras | COD (mg/L) | Ca ²⁺ (mg/L) | K ⁺ (mg/L) | Mg ²⁺ (mg/L) | Al (mg/L) | Fe (mg/L) |
|----------|------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------|-----------|
| SSSH-18 | 158,0 | 1,0 | 1,0 | ND | 1,0 | 2,0 |
| SSSH-19 | 23,0 | 4,0 | 1,0 | 3,0 | ND | 1,0 |
| SSSH-27 | 43,0 | 11,0 | 16,0 | 12,0 | 2,0 | 2,0 |
| SSSH-29 | 6,0 | 5,0 | 1,0 | 1,0 | ND | 2,0 |

| Amostras | Mn (µg/L) | COD (mg/L) |
|----------|-----------|------------|
| SSSH 18 | 211 | 158 |
| SSSH 19 | 48,8 | 23 |
| SSSH 27 | 96,1 | 43 |
| SSSH 29 | 254 | 6 |

| Amostras | As (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Mo (µg/L) | Ti (µg/L) | V (µg/L) |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| SSSH 18 | 2,0 | 6,0 | 16,0 | 1,0 | 3,0 | 3,0 | 11,0 | 1,0 |
| SSSH 19 | 2,0 | 7,0 | 45,0 | 5,0 | 9,0 | 3,0 | 11,0 | 2,0 |
| SSSH 27 | 4,0 | 15,0 | 44,0 | 10,0 | 5,0 | 5,0 | 29,0 | 6,0 |
| SSSH 29 | 1,0 | 9,0 | 25,0 | 2,0 | 6,0 | 3,0 | 14,0 | 3,0 |

| Amostras | Ba (µg/L) | Li (µg/L) | Pb (µg/L) |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| SSSH 18 | 55,1 | 26,05 | <LQ |
| SSSH 19 | 195 | 5,39 | 147,4 |
| SSSH 27 | 470 | 10,86 | 54,9 |
| SSSH 29 | 692 | 7,42 | 108 |

| Amostras | S (µg/mL) | Sr (µg/L) | Y (µg/L) | Zn (µg/mL) |
|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| SSSH 18 | 3,54 | 54,5 | 5,19 | 3,728 |
| SSSH 19 | 2,44 | 255 | <LQ | 2,314 |
| SSSH 27 | 1,54 | 189,5 | 5,97 | 0,556 |
| SSSH 29 | 0,91 | 382,7 | 3,47 | 1,549 |

6 – CONCLUSÕES

O resultado do estudo mostra, de uma forma geral que a influência litológica é importante para a composição das amostras de águas dos rios pesquisados. Em alguns pontos podem ser suspeitos influências antropogêneas devido a alterações nas concentrações.

Com os resultados das análises conclui-se que o Fe, As, Co e Mn, tem os seus teores em muitos pontos acima dos valores estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05. Isto ocorre provavelmente porque a coleta das amostras foi próxima de minas ativas (e também inativas), que podem contribuir com alta quantidade de elementos metálicos para a água superficial e subterrânea . Alguns destes elementos selecionados (As, Cu, Pb, Zn) liberados através de processos de intemperismo e com ajuda de drenagem ácida, escoam para os cursos d'águas aumentando os teores de metais pesados. Tem-se de considerar neste sentido, que os dados recomendados pela CONAMA representam valores de orientação médias, que podem ser ultrapassadas facilmente por liberação de elementos da litologia regional, especialmente em regiões de mineração, onde existe um aumento da superfície das rochas, como é o caso presente. Por outro lado, outros elementos como, Ni e Cu, mesmo presentes, apresentaram teores abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA 375/05, isto causado pelas condições físico-químicas da região.

Além da comparação dos elementos com os valores normais da resolução CONAMA 375/05, foram observados correlações positivas entre elementos específicos metais encontrados. Verificou-se que o Fe e Mn tem fortes afinidades o que resulta numa a correlação positiva entre estes elementos. O Mg e Ca, ambos típicos elementos litófilos, evidenciado pelas correlações positivas, mostram uma origem comum que. Provavelmente as concentrações dos dois elementos na água são resultantes do intemperismo das rochas feldspáticas e carboníticas da região.

Uma esperada correlação positiva entre os metais investigados e o teor de COD, não foi constatada. Mesmo as extrações pelas colunas com a resina não resultaram em dados distintos devido as baixas concentrações. Serão necessários investigações complementares e, talvez o uso de outras metodologias com limite de quantificação mais baixas.

Observou-se de maneira geral que os valores de COD são bem mais elevados em brejos, águas paradas com alta concentração de matéria orgânica do que em águas claras de fluxo mais elevado. Para parte das amostras pode-se concluir, que existe algum tipo de interação do COD com alguns elementos metálicos.

7 - REFERÊNCIAS

A) Trabalhos citados no texto:

AGUDO, E.G. (1987). Guia de coleta e preservação de amostra de água. 1 ed. CETESB, São Paulo, 150 p.

AGUIAR M. R., NOVAES A. C., GUARINO A. W., (2002): Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Química Nova, Vol. 25, nº 6B 1145-1154, 2002.

ALMEIDA H.N., ZARA L.F., ROSA A. H., ROCHA J.C., CRUZ P.L., JUNIOR E.S., (2003): Extração de matéria orgânica aquática por abaixamento de temperatura: Uma metodologia alternativa para manter a identidade da amostra. Química. Nova, Vol. 26, No. 2, 208-212, 2003.

ALVES E. M., (2004): Química nova na escola, São Paulo. Nº 20 dezembro 2004.

ARAÚJO A. B., ROSA A. H., ROCHA J. C., ROMÃO L. P., (2002): Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. Química Nova, Vol. 25, Nº 6B, 1103-1107, 2002.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2007 <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em 10 Julho 2009.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente 2005 b. Resolução do CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 30 de julho de 2009.

DORR J.V.N. (1969): Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. U.S.G.S. Prof. Pap. 641 - A Washington, 110 p.

ESTEVEVES, F.A. (1998). Fundamentos de Liminologia. 2 ed. Rio de Janeiro. Editora Interferência Ltda, 602 p.

GOLDSCHMIDT, V.M.; (1923): Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Videnskapselskaps Skrifter I, Mat. Naturw. Kl. No. 3 /4 (1937).

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

IHSS – Internacional Humic Substances (2009) Disponível em <<http://www.ihss.com>>. Acesso em: 12 de julho de 2009

JULIO M., NEVES E.F., TROFINO J.C., BERNADO L., (2006): Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. Eng. sanit. ambient. Vol.11 - Nº 3 - 260-268 jul/set 2006.

LADEIRA, E. A., ROESER, H.M.P., (1983) : Petrography of the Rio das Velhas Greenstone Belt. Zentralblatt für Geologie und Paläontologie, 22, 430 – 445. Stuttgart.

LIMA J. G., DAYRELL F., ZANETTI C., ROESER H.M.P (2009): Classificação Química do Rio Piracicaba e seus Tributários. XII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA – CD Rom Ouro Preto 2009.

PARAQUETTI H. H. M., MOUNIER S., MARINS R. V., LACERDA L. D., (2005): Caracterização da matéria orgânica nas águas da Baía de Sepetiba – RJ durante eventos de maré nas estações secas e chuvosas. Anais X Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2005.

PARRA R.R., ROESER H.M.P.; LEITE M.G.P., NALINI H.A. JR., GUIMARÃES A.T.A., PEREIRA J.C., FRIESE K., (2007): Influência Antrópica na Geoquímica de Água e Sedimentos do Rio Conceição. Geochimica Brasiliensis, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais – Brasil, 21(1)036 - 049, 2007.

PARRA R.R.; FRIESE K; ROESER H.M.P.; PEREIRA J.C.; NALINI JR.; (2005): Studies in the Rio Conceicao Basin, Iron Quadrangel, Environmental Geochemical, VIII CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, Actas Vol. 2, Minas Gerais, Brazi 717 - 719 – Aveiro, Portugal, 2005) :

ROCHA J. C., SANTOS F. A., OLIVEIRA L. C., SARGENTINI E., BOTERO W. G., SANTOS A., ROSA A. H., MENDONÇA A G., (1998): Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM,

Influência da sazonalidade na capacidade de complexação por íons Hg(II). 30° Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Vol.9, p.79-84, 1998.

ROCHA J.C., CRUZ L.P., (2005): Utilização da Ultrafiltração em fluxo tangencial na determinação das constantes de troca entre substâncias húmicas e íons Cu(II). Revista da Fapese de Pesquisa e Extensão, v. 2, p. 25-36, jul./dez. 2005.

ROCHA J.C., ROSA A. H. (2003): Substâncias húmicas aquáticas – Interação com espécies metálicas. Editora UNESP, São Paulo, Brasil, 120 páginas.

ROCHA J.C., ZARA L.F., ROSA A. H., JUNIOR E.S., BURBA P., (2000): Nota técnica; Substancias húmicas: Sistemas de fracionamento seqüencial por Ultrafiltração com base no tamanho molecular. Química Nova, 2000.

ROESER H.M.P.; NALINI H.A. JR.; LENA J.C., FRIESE K. PARRA R.R.,(2008): Contaminação Natural Versus Poluição Antrópica em Águas e Sedimentos do Ne do Quadrilátero Ferrífero, MG.44° CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. CD Rom Curitiba 2008.

ROESER H.M.P.; NALINI H.A. JR.; LENA J.C., FRIESE K., (2009) Influência das Litologias Regionais na Composição das Águas e Sedimentos do Alto Rio Doce. XII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. CD Rom Ouro Preto 2009.

RÖSLER, H.J., LANGE, H. (1975): Geochemische Tabellen 2a ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 675 p., Leipzig.

SAMIOS S., LEKKAS T., NIKOLAOU A., GOLFINOPOULOS S., (2006): Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds. Elsevier, 30 de maio, 2006.

TANGERINO E.P., BERNADO L., (2005): Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e filtração em múltiplas etapas (FIME). Eng. sanit. ambient. Vol.10 - Nº 4 - out/dez 290-298, 2005.

THURMAN E.M., MALCOM R.L., (1981): Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances. American Chemical Society .volume 15, number 4, April 1981 pag.

TUNDISI J. G., TUNDISI T. M., (2008): Limnologia – Editora Oficina de Textos, São Paulo, p 98.

VON SPERLING, M. Introdução a qualidade das águas e do tratamento de esgoto. 2 ed.. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. 2008. 243p.

Outras referências consultadas:

AHMED O. H., HUSNI H. A., ANUAR A. R., HANAFI M. M., (2005): Effects of extraction and fractionation time on the yield of compost humic acids. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 2005, Vol. 33: p. 107–110.

AZEVEDO J.C., TEIXEIRA M.C., NOZAKI J., (2006): Estudo espectroscópico de substâncias húmicas extraídas da água, solos e sedimentos da Lagoa dos Patos-MS, Brasil. *SaBios-Rev. Saúde e Biol.*, v. 1, n. 2, p. 59-71.

BRYAN N. D., HESKETH N., LIVENS F. R., TIPPING E. MALCOLM N., (1998): Metal ion-humic substance interaction. *J. Chem. Soc.*, P 94, 95 e100 1998.

BURBA, P., SHKINEV, V., SPIVAKOV, B. (1995): On-line fractionation and Characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration. *Fresenius Journ. Analytical Chemistry*, Vol. 351, p. 74 – 82.

CAMPOS S.X., BERNADO L., VIEIRA E.M., (2005): Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. *Eng. sanit. ambient.* Vol.10 - Nº 3 194-199 - jul/set 2005.

CASTRO G. R., PADILHA C. C. F., ROCHA J. C., VALENTE J. P. S., FLORENTINO A., PADILHA P. M., (2005): Lability of Cd, Cr, Cu, Mn and Pb complexed by aquatic humic substances. *Eclética Química*, Volume 30, número 2, 2005.

DORR J. V. N., (1969): Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. U.S.G.S. Prof. Pap. 641 - A , Washington, 110 p.

FUKUZAWA C. M. Influência da litologia nas águas e sedimentos do Rio Piranga – formador do Rio Doce, Minas Gerais. 2008. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

GOULART R. M. Análise da qualidade da água e sedimentos da parte superior do Rio Piranga, Minas Gerais. 2008. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

MÁXIMO E., BENDASOLLI J.A., TRIVELIN P.C., ROSSETE A.L., OLIVEIRA C.R., PRESTES C.V.,(2005): Produção de sulfato de amônio duplamente marcado com os isótopos estáveis ^{15}N e ^{34}S . Química Nova, Vol. 28, No. 2, 211-216, 2005.

OLIVEIRA L.C., SARGENTINI E., ROSA A.H., ROCHA J.C., SIMÕES M.L., MARTIN-NETO L., SILVA W.T., SERUDO R.L., (2007): The Influence of Seasonalness on the Structural Characteristics of Aquatic Humic Substances Extracted from Negro River (Amazon State) waters: Interactions with Hg(II). J. Braz. Chem. Soc., Vol. 18, No. 4, p. 860-868, 2007.

PARRA R.R., FRIESE K., ROESER H.M.P., PEREIRA J.C., NALINI JR., A.H.;. (2006): Environmental Geochemical - Studies in the Rio Conceição Basin, Iron Quadrangel, Minas Gerais, Brazil. VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Actas Vol. 2, 717 - 719 – Aveiro, Portugal.

PIGNATELLO J., KWONS S., LU Y., (2006): Effect of Natural Organic Substances on the Surface and Adsorptive Properties of Environmental Black Carbon (Char): Attenuation of Surface Activity by Humic and Fulvic Acids. Environ. Sci. Technol. Vol 40, 2006.

ROCHA J.C., SARGENTINI E., TOSCANO I.A.S., ROSA A.H., BURBA P.,(1999). Multi-method Study on Aquatic Humic Substances from the “Rio Negro” - Amazonas State/Brazil. Emphasis on Molecular-Size Classification of their Metal Contents. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 10, No. 3, 169-175, 1999.

ROESER, H. M. P., (2009) Notas de aula : Geoquímica Ambiental CD Rom.

SANCHES S. M., CAMPOS S.X., VIEIRA E. M., (2007): Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. Eclética Química, Volume 32, número 1, 2007.

SLOBODA E. Influência no tamanho molecular aparente das Substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico 2007. 247p. Dissertação – Mestrado em Ciências, química analítica - Universidade de São Paulo, Instituto de química de São Carlos, 2007.

SUHETT L.A., AMADO A.M., BOZELLI L.R., ESTEVES F., FARJALHA V.F., (2006): O papel da foto-degradação do carbono orgânico dissolvido (COD) nos ecossistemas aquáticos. *Oecol. Bras.*, 10 (2): 186-204, 2006.

UYGUNER C. S., SUPHANDAG S.A., KERC A., BEKBOLET M., (2006): Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques. Elsevier, 11 Maio/2006.

ZARA F. L. Redução de mercúrio iônico por Substancias húmicas aquáticas, São Paulo 2001. 139p. Dissertação – Doutorado em química analítica – Instituto de química de Araraquara, 2001.

ZARA L.F., ROSA A. H., ROCHA J.C., SANTOS A., (2001): Substâncias Húmicas: Fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. *Química Nova*, Vol. 24, No. 3, p. 339-344, 2001.

ZÚÑIGA U. F. R. Avaliação da Influência de fatores ambientais na estrutura, dinâmica e propriedades ópticas das substancias húmicas aquáticas do Rio Negro, São Carlos 2006. 160 p. Dissertação – Mestrado em Ciências, química analítica – Universidade de São Paulo, Instituto de química de São Carlos, 2006.

ANEXO I

Coordenadas UTM, localização das amostras e tipo de curso d'água.

| Amostras | Coordenadas GPS X/Y | Localização | Tipo |
|-----------------|--------------------------------|---|-------------|
| SSSH 1 | 0665187 - 7769805 | Santa Rita Durão - Córrego Brumado, 15m antes da entrada do Rio Piracicaba, debaixo da ponte. | Córrego |
| SSSH 2 | 0666471 - 7765482 | Córrego Batatal - Estrada Santa Rita Durão - Bento Rodrigues. | Córrego |
| SSSH 3 | 0663907 - 7769803 | Planalto ao norte da MG 129 (Mariana-Santa Bárbara) Brejo de águas acima de cangas. | Brejo |
| SSSH 4 | 0657987 - 7777116 | Ponte sobre o Córrego Caraça - Alto da Serra do Caraça. | Córrego |
| SSSH 5 | 0660724 - 7788097 | Ponte sobre o Rio Caraça - Próximo a entrada do Rio Conceição. | Rio |
| SSSH 6 | 0660096 - 7788748 | Rio Conceição - Próximo a Mina de ouro da Anglogold Ashanti. | Rio |
| SSSH 7 | 0661230 - 7791629 | Ponte sobre o Rio Conceição - Estrada Santa Bárbara - Barão. | Rio |
| SSSH 8 | 0667232 - 7780771 | Córrego 2 km antes da entrada para Catas Altas, chegando a Santa Barbara. | Ribeirão |
| SSSH 9 | 0667902 - 7777376 | Córrego na entrada da estrada para cidade de Fonseca - Ribeirão dos Coqueiros. | Ribeirão |
| SSSH 10 | 0665819 - 7767953 | Ponte sobre o Rio Piracicaba, entrada da cidade de Santa Rita Durão. | Rio |
| SSSH 11 | 0665218 - 7762229 | Córrego próximo a mina de ouro fino, próximo a Vila Bento Rodrigues. | Córrego |
| SSSH 12 | 0665250 - 7761275 | Córrego na saída de Bento Rodrigues indo para Mariana. Córregos Mirandinha e Santarém | Córrego |
| SSSH 13 | 0663871 - 7757222 | Rio Gualaxo, debaixo da ponte perto da fazenda Gualaxo. | Rio |
| SSSH 14 | 0671643 - 7766766 | Córrego Faria | Córrego |
| SSSH 15 | 0678325 - 7769443 | Rio Piracicaba | Rio |
| SSSH 16 | 0658916 - 7752899 | Córrego da Água Suja, antes da cidade de Antônio Pereira em frente a antiga pedreira. | Córrego |
| SSSH 17 | 0664172 - 7748921 | Córrego Canela – Próximo a Mariana sentido Camargos pela antiga estrada real. | Córrego |
| SSSH 18 | 0665952 - 7752515 | Córrego Tambor – Sentido Camargos na estrada real. | Córrego |

| | | | |
|---------|--------------------|---|---------|
| SSSH 19 | 0665986 - 7752971 | Córrego Tambor - Brejo | Brejo |
| SSSH 20 | 0667361 - 7756081 | Córrego Camargo – Ponte chegando em Camargos. | Córrego |
| SSSH 21 | 0666664 - 7757855 | Córrego sem nome depois de Camargos indo para Bento Gonçalves. | Córrego |
| SSSH 22 | 0666527 - 7758201 | Córrego Camargo – Presença de cachoeira. | Córrego |
| SSSH 23 | 0665517 - 7759341 | Rio Gualaxo do Norte (ponte). | Rio |
| SSSH 24 | 0662900 - 7756701 | Córrego da lavoura e do Inhame, o córrego entra no Rio Gualaxo saindo para Bento Gonçalves. | Córrego |
| SSSH 25 | 0660701 - 7756104 | Córrego do Lopes indo para Antonio Pereira. | Córrego |
| SSSH 26 | 0664078 - 7748857 | Córrego Canela/Brejo entre a nova e antiga estrada real, entrada de Camargos próximo a Mariana. | Brejo |
| SSSH 27 | 0666978 - 7756912 | Brejo há 200m antes de chegar em Camargos. | Brejo |
| SSSH 28 | 066189 - 7758150 | Córrego sem nome (oeste) ao lado do córrego Camargo. Na primeira curva indo de Camargos para Bento Rodrigues. | Córrego |
| SSSH 29 | 0665997 - 7758566 | Segunda curva indo de Camargos para Bento Rodrigues. | Córrego |
| SSSH 30 | 0659497 – 77599196 | Cascatinha - Caraça | Córrego |

Dados físico químicos completos de todos os pontos amostrados

| Tabela II.1 - Dados físico-químicos das amostras SSSH 01-SSSH 15 <i>in locus</i> | | | | | |
|---|---------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------|--------------------------------------|
| Amostra | Turbidez (FTU) | Temperatura (C°) | Condutividade (µS/cm) | pH | Sólidos dissolvidos (ppm) |
| SSSH 01 | 8,78 | 20,7 | 37 | 6,41 | 23,61 |
| SSSH 02 | 0 | 27,8 | 16,8 | 4,54 | 10,99 |
| SSSH 03 | 1,37 | 33,2 | 3,54 | 5,92 | 2,31 |
| SSSH 04 | 0,88 | 17,4 | 7,01 | 5,18 | 69,5 |
| SSSH 05 | 2,66 | 18,5 | 17,64 | 6,48 | 13,72 |
| SSSH 06 | 0,34 | 18,2 | 55,56 | 6,88 | 65,57 |
| SSSH 07 | 0,2 | 19,3 | 72,5 | 6,64 | 48,8 |
| SSSH 08 | 11,05 | 24,2 | 65,2 | 6,45 | 41,2 |
| SSSH 09 | 6,7 | 23,3 | 26,1 | 6,54 | 15,38 |
| SSSH 10 | 10,45 | 22,6 | 106,5 | 7,03 | 64,3 |
| SSSH 11 | 5,63 | 20,4 | 19,07 | 6,67 | 11,93 |
| SSSH 12 | 4,92 | 20,9 | 383,7 | 6,8 | 275 |
| SSSH 13 | 6,45 | 22,6 | 134,5 | 7,25 | 46,5 |
| SSSH 14 | 3,1 | 22 | 9,6 | 6,57 | 6,21 |
| SSSH 15 | 3,1 | 22 | 9,6 | 6,57 | 6,21 |

Tabela II.2 - Dados físico-químicos das amostras SSSH 16-SSSH 29 determinado *in locus*

| Amostra | Turbidez (FTU) | Temperatura (C°) | Condutividade (μS/cm) | pH | Sólidos dissolvidos (ppm) |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|---|-----------|--------------------------------------|
| SSSH 16 | 1,6 | 23,1 | 201 | 6,4 | 133 |
| SSSH 17 | 5,1 | 21,3 | 61,7 | 6,4 | 38,13 |
| SSSH 18A | 1,8 | 19,8 | 18,5 | 5,46 | 12 |
| SSSH 19A | 8 | 25,6 | 67,3 | 6,11 | 37,5 |
| SSSH 18B | 8,19 | 24,3 | 10,33 | 6,1 | 6,43 |
| SSSH 19B | 21,76 | 25,6 | 11,33 | 6,8 | 7,9 |
| SSSH 20 | 3 | 21,8 | 18,25 | 6,41 | 11,16 |
| SSSH 21 | 1,9 | 21,6 | 25,32 | 6,3 | 15,37 |
| SSSH 22 | 1,6 | 20,9 | 18,93 | 6,68 | 11,45 |
| SSSH 23 | 1,1 | 23,8 | 184,5 | 7,5 | 115,4 |
| SSSH 24 | 1,4 | 18,6 | 55,6 | 6,7 | 34,4 |
| SSSH 25 | 0,5 | 17 | 22,25 | 6,58 | 13,85 |
| SSSH 26 | 2,51 | 25 | 52,12 | 6,39 | 32,98 |
| SSSH 27 | 7,17 | 32 | 53,7 | 6,8 | 33,64 |
| SSSH 28 | 2,54 | 22,7 | 17,41 | 5,9 | 10,9 |
| SSSH 29 | 7,38 | 23,6 | 56,52 | 5,94 | 11,06 |

| Tabela II.3 - Dados Físico Químicos das amostras feito no laboratório | | | |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Amostra | Sulfato (mg/L) | Cloreto (mg/L) | Alcalinidade (mg/L) |
| SSSH 01 | ND | ND | ND |
| SSSH 02 | ND | ND | ND |
| SSSH 03 | ND | ND | ND |
| SSSH 04 | 0,4 | 0,5 | 0,2 |
| SSSH 05 | 0,5 | 0,6 | 0,8 |
| SSSH 06 | 21 | 0,5 | 1,5 |
| SSSH 07 | 12 | ND | 1,2 |
| SSSH 08 | ND | 0,4 | ND |
| SSSH 09 | ND | ND | ND |
| SSSH 10 | ND | ND | ND |
| SSSH 11 | 0,7 | 0,5 | 0,6 |
| SSSH 12 | ND | ND | ND |
| SSSH 13 | ND | ND | ND |
| SSSH 14 | ND | ND | ND |
| SSSH 15 | ND | ND | ND |

| Tabela II.4 - Dados Físico Químicos das amostras determinado no laboratório. | | | |
|---|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Amostra | Sulfato (mg/L) | Cloreto (mg/L) | Alcalinidade (mg/L) |
| SSSH 16 | 0,5 | 1 | 1,9 |
| SSSH 17 | 0,4 | 2 | 2,8 |
| SSSH 18A | 0,3 | 0,7 | 0,5 |
| SSSH 19A | 0,6 | 1,1 | 0,7 |
| SSSH 18B | 5,4 | ND | 0,4 |
| SSSH 19B | 16 | ND | 0,4 |
| SSSH 20 | 0,7 | 0,8 | 1 |
| SSSH 21 | 0,4 | 0,8 | 1,2 |
| SSSH 22 | 0,5 | 0,7 | 1 |
| SSSH 23 | 22 | 1,2 | 4,5 |
| SSSH 24 | 0,5 | 0,9 | 2,4 |
| SSSH 25 | 0,4 | 0,7 | 1,2 |
| SSSH 26 | 8 | ND | 0,7 |
| SSSH 27 | 4,1 | ND | 0,5 |
| SSSH 28 | 0,6 | ND | 0,3 |
| SSSH 29 | 3 | ND | 0,3 |

Análises de todos os pontos amostrados

| Tabela III.1 - Principais elementos maiores nas amostras (SSSH 01 - SSSH 15) e COD | | | | |
|---|------------|------------------|------------------|------------------|
| Amostra | COD | Al (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) |
| SSSH 01 | 1,3 | ND | 0,303 | 1,020 |
| SSSH 02 | 0,8 | ND | 0,597 | 0,217 |
| SSSH 03 | 20,2 | ND | 0,125 | 0,039 |
| SSSH 04 | 1,9 | 0,045 | 0,101 | ND |
| SSSH 05 | 1,2 | ND | 0,139 | 0,094 |
| SSSH 06 | 0,7 | ND | 0,077 | 0,058 |
| SSSH 07 | 1,5 | ND | 0,083 | 0,097 |
| SSSH 08 | 2,2 | 0,042 | 0,778 | 0,325 |
| SSSH 09 | 0,6 | ND | 0,581 | 0,619 |
| SSSH 10 | 1,2 | ND | 0,196 | 0,211 |
| SSSH 11 | 0,6 | ND | 0,055 | 0,039 |
| SSSH 12 | ND | 0,041 | 0,353 | 0,159 |
| SSSH 13 | 0,7 | ND | 0,026 | 0,184 |
| SSSH 14 | 1,6 | ND | ND | ND |
| SSSH 15 | 1,1 | ND | ND | ND |

Tabela III.2 – Análises dos elementos maiores (ânions e cátions) nas amostras (SSSH 01 - SSSH 15) em comparação com COD

| Amostra | COD | Cl⁻ (mg/L) | SO₄²⁻ (mg/L) | Ca²⁺ (mg/L) | K⁺ (mg/L) | Mg²⁺ (mg/L) | Na⁺ (mg/L) |
|----------------|------------|----------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| SSSH-01 | 1,3 | ND | ND | 1,520 | 0,270 | 0,998 | 0,40 |
| SSSH-02 | 0,8 | ND | ND | 1,010 | 0,305 | 0,811 | 0,68 |
| SSSH-03 | 20,2 | 0,6 | ND | 0,317 | ND | 0,074 | 0,39 |
| SSSH-04 | 1,9 | ND | ND | 0,376 | 0,165 | 0,124 | 0,31 |
| SSSH-05 | 1,2 | ND | ND | 0,964 | 0,198 | 0,935 | 0,58 |
| SSSH-06 | 0,7 | ND | 4,2 | 5,870 | 0,184 | 2,350 | 0,64 |
| SSSH-07 | 1,5 | 0,5 | 2,5 | 4,310 | 0,216 | 2,000 | 0,67 |
| SSSH-08 | 2,2 | 3,1 | ND | 2,890 | 1,120 | 1,400 | 4,20 |
| SSSH-09 | 0,6 | ND | ND | 1,510 | 0,315 | 0,876 | 0,73 |
| SSSH-10 | 1,2 | 0,4 | ND | 2,370 | 0,771 | 1,230 | 4,19 |
| SSSH-11 | 0,6 | ND | ND | 2,530 | 0,261 | 0,352 | 0,45 |
| SSSH-12 | ND | 1,0 | ND | 5,370 | 0,264 | 3,170 | 2,03 |
| SSSH-13 | 0,7 | 2,4 | 4,4 | 7,090 | 0,563 | 3,910 | 10,60 |
| SSSH-14 | 1,0 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| SSSH-15 | 1,0 | ND | ND | 2,0 | ND | 1,0 | 4,0 |

Tabela III.3 – Análises dos elementos metálicos (ânions e cátions) nas amostras (SSSH 16 - SSSH 30) em comparação com COD

| Amostra | COD | Ca²⁺ | K⁺ | Mg²⁺ | Na⁺ |
|----------------|------------|------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|
| SSSH 14 | 1,0 | ND | ND | ND | Na+ |
| SSSH 15 | 1,0 | 2,0 | ND | 1,0 | 4,0 |
| SSSH 16 | 1,0 | 4,0 | ND | 1,0 | ND |
| SSSH 17 | 1,0 | 6,0 | ND | 3,0 | ND |
| SSSH 18 | 3,0 | ND | ND | ND | N |
| SSSH 19 | 4,0 | ND | ND | ND | 1,0 |
| SSSH 20 | 1,0 | ND | ND | ND | ND |
| SSSH 21 | 2,0 | 1,0 | ND | ND | 1,0 |
| SSSH 22 | 1,0 | 1,0 | ND | ND | 1,0 |
| SSSH 23 | 1,0 | 8,0 | ND | 4,0 | 13,0 |
| SSSH 24 | 1,0 | 5,0 | ND | 2,0 | ND |
| SSSH 25 | 1,0 | 2,0 | ND | 1,0 | ND |
| SSSH 26 | 0,0 | 4,0 | ND | 2,0 | ND |
| SSSH 27 | 34,0 | ND | 8,0 | ND | 5,0 |
| SSSH 28 | 0,0 | 1,0 | ND | ND | 2,0 |
| SSSH 29 | 1,0 | ND | ND | ND | 1,0 |



Figura IV.1 - Brejo no Córrego Tambor – Local de coleta da Amostra SSSH 19

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)