

## Contaminação por Cu e Cr na sub-bacia do Rio Pomba, em Minas Gerais

*Juliana Vanir de Souza Carvalho<sup>1</sup>, Eduardo Guimarães Araújo Moreira<sup>2</sup>, Eduardo de Sá Mendonça<sup>3</sup>, Maurício Paulo Ferreira Fontes<sup>3</sup>, Raphael Bragança Alves Fernandes<sup>3</sup>*

### RESUMO

Os metais pesados são poluentes devido a suas diferentes espécies químicas, toxicidades e propriedades acumulativas. Em ambientes aquáticos, os sedimentos têm sido usados na avaliação da contaminação por metais, uma vez que atuam como compartimento concentrador. A sub-bacia do Rio Pomba, localizada na Zona da Mata mineira, abrange diversas cidades, entre elas Cataguases, que se destaca por ser importante pólo industrial. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a contaminação da água, do solo e do sedimento por Cu e Cr na sub-bacia do Rio Pomba, no trecho de Mercês à jusante de Cataguases. As amostras foram coletadas em seis pontos ao longo da sub-bacia, sendo determinadas as concentrações de Cu e Cr após digestão ácida. Adicionalmente, na amostra de sedimento foram determinadas as formas em que esses metais encontram-se no ambiente, por meio de um procedimento de extração sequencial. As amostras de água mostraram contaminação por Cu (0,10 – 0,17 mg L<sup>-1</sup>) e Cr (0,10 – 0,81 mg L<sup>-1</sup>). A concentração de Cu no solo coletado na região do Rio Novo, à montante do Rio Pomba, foi (69,72 mg kg<sup>-1</sup>) superior ao valor considerado como de alerta (60 mg kg<sup>-1</sup>), enquanto a de Cr em três das seis amostras de solos foi superior aos valores de alerta (75 mg kg<sup>-1</sup>). A concentração de Cr no sedimento atingiu 74,80 mg kg<sup>-1</sup>, indicando valores poluidores, embora associados à fração não disponível.

**Palavras-chave:** Água, solo, sedimento, extração sequencial.

### ABSTRACT

#### Contamination by Cu and Cr in the Pomba River's basin, in Minas Gerais

Heavy metals are pollutants in the environment due to its different chemical species, toxicity and accumulative properties. In aquatic environments, sediments are used to evaluate heavy metal pollution. Pomba River's basin is located in Zona da Mata Mineira and it encloses some cities among them Cataguases that is distinguished for being an important industrial pole. The objective of this research was to evaluate heavy metals contamination of water, soil and sediment of Pomba River's basin, in the stretch between Mercês and Cataguases city. Samples of water, soil and sediment were collected in six points along the basin. In all samples were determined total contents of copper (Cu) and chromium (Cr) metals, after acid digestion. In the samples of sediment, the forms these metals are associates were determined, through the sequential extraction procedure. The contamination of water samples by Cu and Cr and low contents of organic matter of soil was verified in the first points. For sediment samples it was found contamination by

Recebido para publicação em dezembro de 2007 e aprovado em abril de 2009

<sup>1</sup> Mestranda em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa. Av. P. H. Rolfs, s/n Viçosa, MG, 36570-000. E-mail: julianavanir@yahoo.com.br (apresentadora do trabalho)

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa. Av. P. H. Rolfs, s/n Viçosa, MG, 36570-000.

<sup>3</sup> Departamento de Solos, Universidade Federal Viçosa. Av. P. H. Rolfs, s/n Viçosa - MG, 36570-000. E-mail: esm@ufv.br, mpfontes@ufv.br, raphael@ufv.br.

Cu and Cr, that were associates to the fraction less available in the sediment. Water samples showed contamination by Cu ( $0,10 - 0,17 \text{ mg L}^{-1}$ ) and Cr ( $0,10 - 0,81 \text{ mg L}^{-1}$ ). The concentration of Cu in soil collected in the Novo River's, upstream of the Pomba River's, presented concentration ( $69,72 \text{ mg kg}^{-1}$ ) exceeds the amount deemed warning ( $60 \text{ mg kg}^{-1}$ ), while the concentration of Cr in 3 out of 6 samples of soil were superior to the values of alert ( $75 \text{ mg kg}^{-1}$ ). The concentration of Cr in the sediment reached  $74,80 \text{ mg kg}^{-1}$ , indicating values polluters, although associated with fraction not available.

**Key words:** water, soil, sediment, sequential extraction.

## INTRODUÇÃO

Os metais pesados e suas diferentes espécies químicas, por sua toxicidade e pelas propriedades acumulativas, destacam-se como poluentes (Ribeiro, 2002). Em baixas concentrações não são necessariamente tóxicos e muitos deles são comumente encontrados no ambiente, já que são micronutrientes indispensáveis aos seres vivos (Coker & Mattheus, 1983). Contudo, em altas concentrações podem ser nocivos e até letais. A principal fonte artificial desses poluentes é a descarga direta de efluentes, tratados ou não, proveniente de atividades agrícolas e industriais (Ribeiro, 2002).

Esses poluentes necessitam de tratamento especial, já que não são degradados biológica ou quimicamente de forma natural, principalmente em ambientes terrestres e em sedimentos aquáticos. Pelo contrário, acumulam-se, tornando-se mais perigosos, pois persistem no ambiente mesmo depois de serem interrompidas as emissões.

Os sedimentos são formados pela decantação das partículas que estão em suspensão na água. Por isso, são amplamente usados para se avaliar a poluição por metais pesados, como Cu e Cr, uma vez que eles atuam como compartimento concentrador de poluentes (Förstner & Wittmann, 1981).

A sub-bacia do Rio Pomba drena uma área de  $8.700 \text{ km}^2$  e abrange cidades de Minas Gerais e Rio de Janeiro, entre as quais se destacam no território mineiro Leopoldina, Cataguases, Ubá e Santos Dumont. Cataguases é importante pólo industrial nas áreas têxtil, de papel e celulose, química e mecânica no processamento de bauxita. Destacam-se, ainda, indústrias de móveis e alimentos. O Rio Pomba recebe sua maior carga de poluentes em Cataguases, onde suas águas apresentam fortes indícios de poluição (alta turbidez e formação de espumas).

Assim, é imprescindível a realização da avaliação da contaminação por metais pesados no sedimento do rio, devido ao relevante aporte industrial da região e a escas-

sez de informações quanto à poluição por metais pesados. De modo que, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver um estudo preliminar quanto à avaliação da contaminação da água, do solo e do sedimento por Cu e Cr na sub-bacia do Rio Pomba, no trecho compreendido de Mercês à jusante de Cataguases, em Minas Gerais.

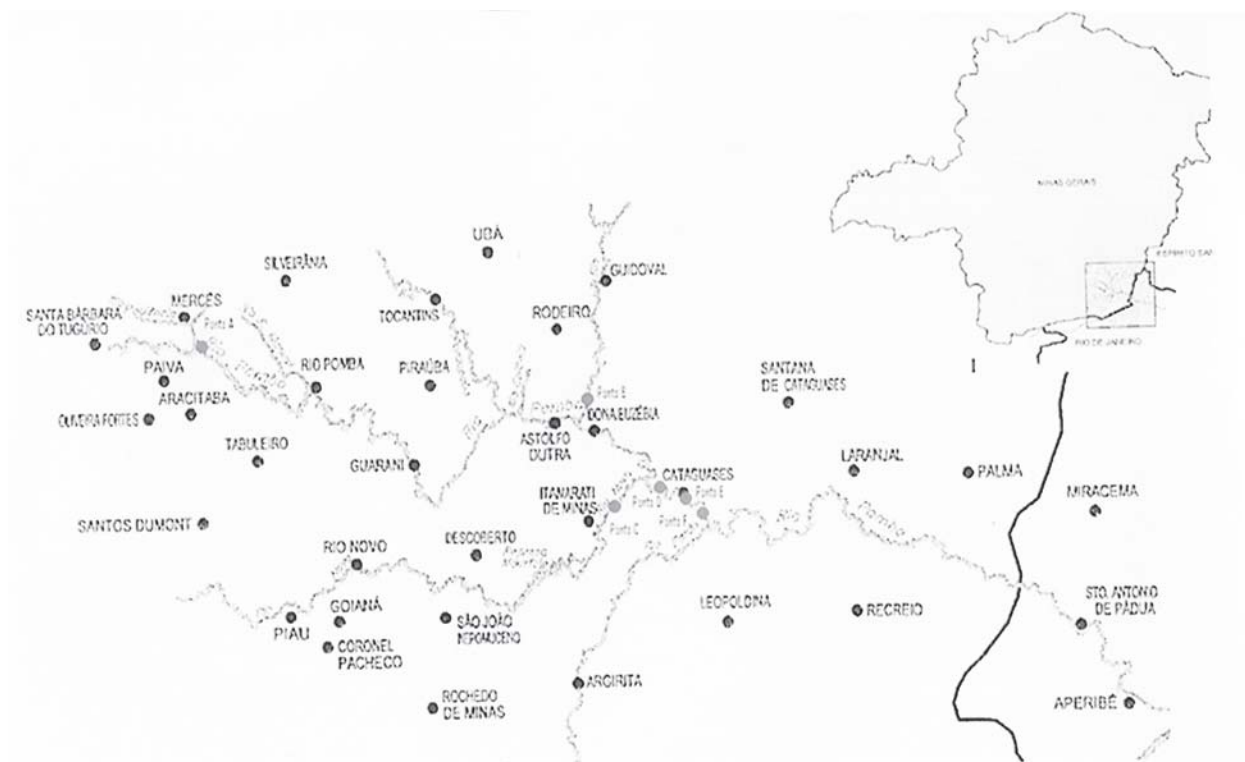
## MATERIAL E MÉTODOS

Os seis pontos escolhidos para amostragem são próximos dos pontos de coleta de água do Projeto Águas de Minas (IGAM, 2005), que contempla pontos de influência de empreendimentos têxteis, mineradoras, papeleiras, químicos e alimentícios ao longo da sub-bacia do Rio Pomba (Figura 1 - Tabela 1). Foram feitas três coletas em cada margem, sendo as seis sub-amostras recompostas em uma.

As coletas de sedimento superficial foram realizadas em áreas de remanso ao final da estação chuvosa, utilizando-se um bambu de aproximadamente 3 m de comprimento com gomos com 52 cm, que teve a ponta cortada em forma de colher, tendo a fissura um comprimento de 25 cm. A coleta do solo próximo da margem foi realizada na profundidade de 0 - 20 cm. A água do rio foi amostrada com auxílio de um coletor formado por um copo e uma haste de aproximadamente 2 m a cerca de 10 cm abaixo da superfície.

As amostras de solo e sedimento coletadas foram acondicionadas em sacos de polietileno, e as de água foram reservadas em garrafas de plástico "pet" previamente lavadas em banho-ácido. As amostras de água foram mantidas à temperatura de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  durante o transporte para o laboratório (Jordão *et al.*, 1996).

As amostras de solo e de sedimento foram secas em estufa a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, passadas em peneira de granulometria de 5 mm e estocadas. No laboratório, uma parte de cada amostra de água foi refrigerada sem tratamento e outra foi imediatamente filtrada e acidificada, conforme recomendação da APHA (1998); em seguida, foram refrigeradas a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  por duas semanas, tempo necessário para que todas as análises fossem realizadas.



**Figura 1.** Mapa de localização dos pontos de coleta na sub-bacia do Rio Pomba/MG.

Nas amostras de água foram analisados os sólidos solúveis totais (SS) por gravimetria (APHA, 1998). As análises físico-químicas, pH e condutividade elétrica (Cond.) (APHA, 1998), e as concentrações dos metais foram realizadas antes e depois da filtragem da água em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . As determinações das concentrações de Cu e Cr foram feitas por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP – AES) após digestão nitroperclórica. O cálculo da porcentagem dos metais presentes na fase dissolvida em relação à sua concentração total na água do rio (%Me) foi feito de acordo com a seguinte equação:

$$\%Me = 100 \times Me_{\text{Diss.}} / Me_{\text{Tot.}}$$

Em que  $Me_{\text{Diss.}}$  refere-se à concentração do metal na fase dissolvida e  $Me_{\text{Tot.}}$  à concentração total (fase dissolvida + fase particulada) (Malm *et al.*, 1988).

Nas amostras de solo e de sedimento foram determinados a condutividade elétrica, em água na relação 1:1 (Simard *et al.*, 1988), e o pH em  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup> (APHA,

1998). Fósforo (P) e potássio (K) foram determinados com o extrator Mehlich 1, Ca, Mg e Al pelo extrator KCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e H+Al com o extrator acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> (pH= 7,0). Também foram determinados a soma de bases trocáveis (SB), capacidade de troca catiônica efetiva (CTC (t)), capacidade de troca catiônica efetiva a pH 7,0 (CTC (T)), índice de saturação de bases (V), índice de saturação de alumínio (m), a matéria orgânica (MO) e o fósforo remanescente (P-rem) (EMBRAPA, 1997).

O carbono orgânico total em solos e sedimentos foi determinado segundo o método de Yeomans e Bremner (1988); e o teor de nitrogênio total, pelo método Kjeldahl. As concentrações totais de Cu e Cr foram determinadas por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP – AES) após digestão nitroperclórica. Foi realizado a extração sequenciada dos metais Cu e Cr em três frações: Fração 1 (solúvel em ácidos – trocável), com ácido acético glacial 0,11 mol L<sup>-1</sup>, Fração 2 (Redutível - Óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn) com cloreto de hidroxilamina 0,1 mol L<sup>-1</sup>; e Fração 3

**Tabela 1.** Localização geográfica dos pontos de coleta de sedimento, água e solo na sub-bacia do Rio Pomba

Pontos de Coleta	Descrição	Latitude	Longitude
A	Rio Pomba a jusante de Mercês	-21.2347	-43.32
B	Rio Xopotó a montante do Rio Pomba	-21.3129	-42.8348
C	Rio Novo a montante do Rio Pomba	-21.3838	-42.7612
D	Rio Pomba a montante de Cataguases	-21.3765	-42.7354
E	Ribeirão Meia Pataca a montante do Rio Pomba	-21.3921	-42.6953
F	Rio Pomba a jusante de Cataguases	-21.4152	-42.6731

(Oxidável - Mat. Orgânica e sulfatos), com hipoclorito de sódio ( $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ) e EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , segundo método descrito por Ure *et al.* (1993) em combinação com o descrito por Egreja Filho *et al.* (1999).

Os dados obtidos foram correlacionados entre si usando correlação linear simples (Pearson). Empregou-se o programa SAEG (Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas) da Universidade Federal de Viçosa para as análises estatísticas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A água do Rio Pomba foi enquadrada como pertencente à classe 3, de acordo com a utilização a que pode ser destinada, seguindo os padrões estabelecidos pela legislação Brasileira (CONAMA, 2005). A Tabela 2 apresenta os valores de pH e sólidos totais SS e as concentrações de Cu e Cr nas águas original e filtrada ( $0,45 \mu\text{m}$ ) nos pontos de amostragem ao longo da sub-bacia do Rio Pomba. Os valores de pH e sólidos solúveis totais estão dentro dos limites (pH: 6,0 a 9,0; SS:  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ), já as concentrações de Cu e Cr, em negrito, estão acima dos padrões, ambos estabelecidos pelo CONAMA (2005). O ponto A foi inicialmente considerado como possível ponto referencial, local próximo da nascente sem a presença de atividade industrial. Contudo, ao comparar as concentrações de Cu e Cr para a água filtrada ( $0,45 \mu\text{m}$ ) do ponto A com a dos demais pontos, o primeiro apresenta valores superiores. Possivelmente isso se deve à atividade agrícola, criação animal e olericultura desenvolvida na área.

A diferença entre as concentrações de Cu e Cr na água filtrada ( $0,45 \mu\text{m}$ ) e na não-filtrada se deve à presença de sólidos em suspensão na água não-filtrada (Tabela 2). Por meio da relação entre a concentração do metal presente na fase dissolvida e a concentração total do metal (dissolvida + material em suspensão) é possível estimar a intensidade com que esse metal está associado a uma das fases.

Segundo Gibbs (1997), em sistemas naturais com pouca influência antrópica, como o rio Amazonas, aproximadamente 90% da carga total dos metais é transportada na forma particulada (material em suspensão). Já em sistemas poluídos, onde ocorre aporte de efluentes industriais e urbanos, a fração dissolvida aumenta consideravelmente em razão da complexação com a fração orgânica dissolvida (Malm *et al.*, 1988). Provavelmente, pode estar acontecendo esse mesmo processo no local do presente estudo, pois a porcentagem de Cu foi maior no ponto A em relação aos outros (Tabela 3).

Os valores das porcentagens Cr foram baixos e reduziram-se ao longo do rio, sugerindo que o Cr esteja associado de forma acentuada à matéria em suspensão.

A Tabela 4 apresenta as correlações significativas entre as concentrações de Cu e Cr e as características físico-químicas pH, sólidos solúveis totais e condutividade elétrica. O pH mostrou correlações significativas negativas com SS e os teores de Cu e Cr, indicando que o aumento do pH acarreta a precipitação desses elementos e consequente redução da condutividade da água do rio. Os sólidos em suspensão correlacionam-se positivamente com os teores dos metais Cu e Cr.

Os teores de matéria orgânica para as amostras de solo (Tabela 5) estão abaixo de 3%, indicando que esses solos são pobres em matéria orgânica, apresentando predisposição ao impacto negativo quando submetidos a uma forte pressão de uso.

**Tabela 3.** Porcentagem dos metais na fase dissolvida em relação à concentração total nas amostras de água da sub-bacia do Rio Pomba

Ponto	Cu (%)	Cr (%)
A	35	38
B	100	25
C	100	17
D	100	20
E	100	-*
F	100	-*

\*Valores abaixo do nível de detecção.

**Tabela 2.** Valores de pH, concentração total de Cu e Cr e teores de sólidos solúveis totais nas amostras de água da sub-bacia do Rio Pomba

Ponto	Água Original			Água Filtrada (< 0,45 $\mu\text{m}$ )		Sólidos Totais
	pH (H <sub>2</sub> O) a 25°C	Cu	Cr	Cu mg L <sup>-1</sup>	Cr	
A	7,66	0,17*	0,81*	0,06*	0,31*	353
B	7,93	0,02*	0,08*	0,02*	0,02	305
C	7,85	0,02*	0,06*	0,02*	0,01	48
D	8,11	0,01	0,05*	0,01	0,01	114
E	7,86	0,01	0,01	0,01	ND<	56
F	7,31	0,01	0,03	0,01	ND<	63

\*Concentração acima dos padrões estabelecidos pelo CONAMA (2005) (Cu:  $0,013 \text{ mg L}^{-1}$  Cr:  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ )

**Tabela 4.** Matriz de correlação entre as concentrações de metais Cu e Cr na água e os fatores físico-químicos

	pH	SS	Cond.	Cu	Cr
pH	1,0000				
SS	-0,6704*	1,0000			
Cond.	0,1861	-0,7299*	1,0000		
Cu	-0,5425*	0,7723*	-0,7760*	1,0000	
Cr	-0,5567*	0,7402*	-0,6522*	0,9775*	1,0000

\* Significativo ao nível de  $p < 0,05$ 

SS - sólidos solúveis totais

Cond. - condutividade elétrica

**Tabela 5.** Teores de carbono e matéria orgânica no solo da sub-bacia do Rio Pomba

Ponto	C <sub>T</sub>	MO <sub>T</sub>
	dag kg <sup>-1</sup>	
A	0,39	0,67
B	0,70	1,21
C	0,96	1,66
D	0,70	1,21
E	0,69	1,19
F	0,50	0,86

C<sub>T</sub> - carbono orgânico totalMO<sub>T</sub> - matéria orgânica total

Predominam na região os latossolos, argissolos e faixas de cambissolos (Fontes & Fontes, 2005). De acordo com os dados da Tabela 6, as amostras de solo foram classificadas quanto à acidez trocável (Al) do solo entre as classes Baixa e Muito Baixa, de acordo com a Comissão de Fertilizantes do Estado de Minas Gerais (1999).

As concentrações de Cu e Cr nos solos são apresentadas na Tabela 7. O Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001) foi considerado neste trabalho como padrão de comparação para os solos brasileiros amostrados. Os valores de orientação representam um limite para a adição de metais no solo, seja por tratamento e/ou disposição de resíduos sólidos, aplicação de lodo de estações de tratamento, aplicação de efluentes tratados ou aplicação de insumos agrícolas fabricados a partir de resíduos industriais (micronutrientes) (CETESB, 2001).

A concentração de Cu no solo coletado na região do Rio Novo (Ponto C), a montante do Rio Pomba, foi (69,72 mg kg<sup>-1</sup>) superior ao valor considerado como de alerta (60 mg kg<sup>-1</sup>), enquanto a de Cr em três das seis amostras de solo foram superiores aos valores de alerta (75 mg kg<sup>-1</sup>), ambos estabelecidos pela CETESB (2001).

Na Tabela 8 são mostradas as correlações entre as concentrações de Cu e Cr no solo e as características físico-químicas (pH, matéria orgânica-MO e teor de argila-TA). As correlações significativas encontradas entre Cu e MO e Cr e TA podem ter origem antrópica. Segundo Förstner e Wittman (1981), os elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb são apontados como aqueles que podem ter suas concentrações aumentadas no sistema devido à atividade humana.

As características químicas das amostras de sedimento apresentadas na Tabela 9 foram interpretadas de acordo com a Comissão de Fertilizantes do Estado de Minas Gerais (1999). As amostras de sedimento apresentaram acidez entre fraca e média. Já a acidez trocável (Al<sup>3+</sup>) e a saturação por Al<sup>3+</sup>(m) estão abaixo do limite mínimo. Há aumento de fósforo (P) e da soma das bases trocáveis (SB) do ponto A para o F. Consequentemente aumentam o índice de saturação das bases (V) e as capacidades de troca catiônica efetiva (t) e potencial (T), indicando que está ocorrendo eutrofização do rio.

O carbono orgânico influencia a dinâmica dos ecossistemas aquáticos de várias maneiras, dentre elas pode-se destacar seu papel como importante agente complexante de metais. Uma vez complexados, os metais podem ser arrastados para o sedimento (Esteves, 1988). A faixa de variação da quantidade de carbono orgânico encontrada nas amostras de sedimento foi de 0,08 - 1,04 dag kg<sup>-1</sup> (Tabela 10).

**Tabela 6.** Caracterização química das amostras de solo da sub-bacia do Rio Pomba

Ponto	pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	SB	(t)	(T)	V	m	P-rem
	H <sub>2</sub> O	mg dm <sup>-3</sup>			cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>					%		mg L <sup>-1</sup>	
A	5,3	2,1	7	0,51	0,23	0,1	1,4	0,76	0,9	2,2	35	12	15,6
B	5,99	0	18	1,16	0,54	0	1,4	1,75	1,8	3,2	56	0	36,5
C	5,58	2,9	55	1,21	0,37	0,1	2,4	1,72	1,8	4,1	42	5,5	30,8
D	5,63	0,2	8	0,98	0,47	0,1	2,1	1,47	1,6	3,6	41	6,4	32,8
E	6,26	10,3	23	2,56	1,06	0	0,5	3,68	3,7	4,2	88	0	33,1
F	6,15	10,5	38	0,54	0,9	0	0,5	1,54	1,5	2	76	0	33,3



**Tabela 7.** Concentração de Cu e Cr no solo da região da sub-bacia do Rio Pomba

Ponto	Cu mg kg <sup>-1</sup>	Cr
A	1,64	27,33
B	8,73	34,08
C	69,72*	61,94
D	14,48	88,89*
E	26,34	90,08*
F	23,32	81,43*

\*Concentrações acima dos valores considerados como de alerta (CETESB, 2001)

(Cu: 60 mg kg<sup>-1</sup> Cr: 75 mg kg<sup>-1</sup>).

A Tabela 11 apresenta as concentrações de Cu e Cr nas amostras de sedimento. A concentração de Cr no ponto D está acima do valor de alerta (Cr: 75 mg kg<sup>-1</sup>) indicado pelo Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001).

A normalização das concentrações de metais em sedimentos pelo tamanho da fração granulométrica tem como objetivo comparar as concentrações de metais em diferentes áreas, compensando assim o efeito da granulometria do sedimento (Förstner & Salomons, 1980). Porém, pode-se usar para a normalização elementos constituintes da matriz geológica, como Al ou Fe. Para o presente trabalho deter-

**Tabela 8.** Matriz de correlação entre as concentrações de Cu e Cr no solo e fatores físico-químicos.

	pH	MO	TA	Cu	Cr
pH	1,0000				
MO	-0,1716	1,0000			
TA	-0,6635*	-0,3900	1,0000		
Cu	-0,0156	0,7972*	-0,1952	1,0000	
Cr	0,4449	0,2586	-0,5916*	0,2968	1,0000

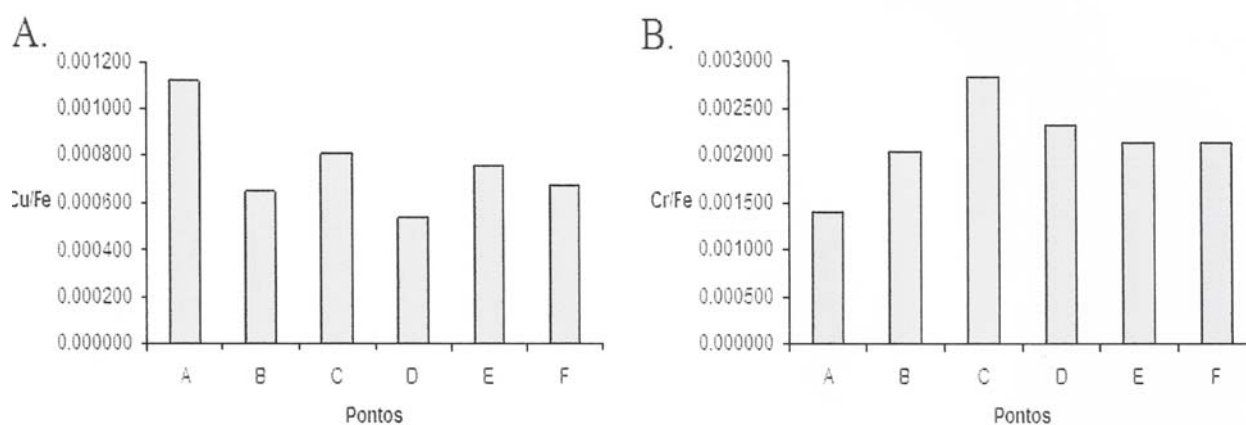
\* Nível de significância  $p < 0,05$ .

MO – matéria orgânica.

TA – teor de argila.

**Tabela 9.** Caracterização química do sedimento da sub-bacia do Rio Pomba

Ponto	pH	P	K	Ca	Mg	Al	Al+H	SB	(t)	(T)	V	m	P-rem
	H <sub>2</sub> O	mg dm <sup>-3</sup>			cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>						%	mg L <sup>-1</sup>	
A	6,38	6,47	17,45	0,52	0,31	0,0	0,67	0,87	0,87	1,54	66,03	0,00	51,50
B	5,97	7,26	15,22	0,61	0,33	0,14	1,85	0,98	1,09	2,83	36,93	9,68	37,63
C	6,01	7,37	29,95	1,73	0,48	0,2	3,70	2,28	2,47	6,91	34,37	10,57	19,23
D	6,54	9,81	23,78	1,27	0,62	0	1,28	1,95	1,95	3,23	61,04	0,00	44,89
E	6,60	13,74	29,33	4,31	0,56	0	2,66	4,94	4,94	7,59	65,27	0,00	19,55
F	5,61	11,39	29,67	2,41	0,69	0,03	3,66	3,18	3,21	6,85	47,14	1,08	19,47

**Figura 2.** (A) Razão Cu/Fe nas amostras de sedimento da sub-Bacia do Rio Pomba. (B) Razão Cr/Fe nas amostras de sedimento da sub-Bacia do Rio Pomba

**Tabela 10.** Teores de carbono orgânico total e matéria orgânica do sedimento da sub-bacia do Rio Pomba

Ponto	$\text{dag kg}^{-1}$	
	$C_T$	$MO_T$
A	0,0800	0,1379
B	0,4842	0,8348
C	1,0434	1,7988
D	0,2427	0,4184
E	0,1800	0,3103
F	0,2540	0,4379

$C_T$  – carbono orgânico total.

$MO_T$  – matéria orgânica total.

**Tabela 11.** Médias e Desvio Padrão<sup>a</sup> da Concentração de Cu e Cr no sedimento da sub-Bacia do Rio Pomba.

Ponto	$\text{mg kg}^{-1}$	
	Cu	Cr
A	9,56 ± 6,59	32,99 ± 17,20
B	16,35 ± 5,67	55,60 ± 2,03
C	8,03 ± 2,60	35,04 ± 8,95
D	26,64 ± 4,54	74,80 ± 7,02*
E	18,02 ± 3,03	57,09 ± 7,92
F	7,78 ± 1,30	9,62 ± 2,96

\*Concentrações acima dos valores considerados como de alerta (CETESB, 2001)

(Cu: 60  $\text{mg kg}^{-1}$  Cr: 75  $\text{mg kg}^{-1}$ ).

<sup>a</sup> Análises em triplicata

**Tabela 12.** Matriz de correlação das concentrações de Cu e Cr no sedimento da sub-Bacia do Rio Pomba.

	Cu	Cr
Al	0,9035*	0,8491*
Fe	0,9359*	0,9737*

nível de significância  $p < 0,05$

minaram-se também as percentagens de Al e Fe para as amostras de sedimento com o objetivo de verificar qual desses elementos melhor se correlaciona com as concentrações dos metais Cu e Cr. As correlações entre Al e Fe e a concentração de Cu e Cr foram altas e significativas, tendo sido as correlações com Fe mais elevadas (Tabela 12).

A análise de dados normalizados pode explicar processos que estejam ocorrendo no sistema. As Figuras 2A e 2B representam, respectivamente, as razões Cu/Fe e Cr/Fe no sedimento ao longo da sub-bacia. Observa-se que a razão Cu/Fe é máxima no ponto A, enquanto para a razão Cr/Fe é mínima nesse mesmo ponto. Percebe-se que para ambos os metais há um enriquecimento nos pontos C, E e F. Tal enriquecimento foi, provavelmente, gerado por uma contribuição de fonte antrópica. Os pontos E e F, que ficam localizados dentro, e a jusante da cidade de Cataguases/MG apresentaram aumento da razão Cu/Fe e Cr/Fe, podendo o enriquecimento com Cu estar relacionado às indústrias químicas de corantes e pigmentos e têxtil, já o Cr é utilizado como matéria-prima de indústrias de papel e celulose e de fertilizantes (Förstner & Wittman, 1981). O ponto C fica localizado em uma região de mineração de bauxita de pequenas cidades e propriedades rurais, sendo essas as possíveis fontes poluidoras.

A Tabela 13 apresenta as concentrações totais e de cada fração de Cu e Cr, além da soma das frações. O Cu teve maior concentração na fração solúvel, onde se encontram metais na forma de associação de complexos metálicos e na água dos poros, e sua extração baseia-se na liberação do metal na solução do solo (Barra, 2005). O metal Cr apresentou concentrações totais relativamente pequenas e quanto à porcentagem das diferentes frações, estas tiveram valores abaixo dos níveis mínimos de detecção. A concentração total do Cr no sedimento do Ribeirão Meia Pataca (Ponto E) está próxima do valor orientador de alerta (Cr: 75  $\text{mg kg}^{-1}$ ) da CETESB (2001),

**Tabela 13.** Concentração Cu e Cr nas diferentes frações sequenciais no sedimento da sub-Bacia do Rio Pomba.

Pontos	Metal	Frações ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			Soma ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
		1	2	3		
A	Cu	0,52	0,09	0,00	0,61	7,78
	Cr	0,00 <	0,00	0,00	0,00	9,62
B	Cu	0,95	0,00	0,04	0,99	9,56
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	30,00
C	Cu	2,82	0,00	0,06	2,88	16,35
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	56,84
D	Cu	0,80	0,01	0,00	0,81	8,03
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	35,04
E	Cu	4,73	0,00	0,00	4,73	26,64
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	74,80
F	Cu	3,96	0,00	0,00	3,96	18,02
	Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	57,09

contudo os metais estão ligados à fração residual (não disponível). A soma das concentrações das frações (soma) difere dos teores totais dos metais após digestão nitroperclórica (Total), essa diferença deve-se aos metais pertencentes à fração residual, que é a fração pouco disponível que inclui os metais pertencentes às redes cristalinas de silicatos, há sulfetos resistentes ao ataque químico e metais ocluídos nos colóides orgânicos no processo de humificação, por isso, relativamente estáveis (Barra, 2005).

## CONCLUSÕES

Os pontos A, B e C apresentaram a maior concentração de Cu dissolvido nas amostras de água. A maior concentração de Cr nas amostras de água ocorreu também no ponto A, e apresentou-se associada à matéria em suspensão.

Os baixos teores de matéria orgânica nas amostras de solo nos Pontos A e F do Rio Pomba revelaram que esses estão predispostos a um maior impacto negativo quando submetidos a uma forte pressão de uso. As concentrações de Cr nos pontos D, E e F e de Cu no ponto C apresentaram-se acima dos valores orientadores de alerta do estudo de São Paulo da CETESB (2001).

A utilização das concentrações dos metais normalizadas pelo teor de Fe foi um instrumento importante para a visualização do enriquecimento de Cu nos pontos A e C e de Cr no ponto C.

Há necessidade da implantação de um programa de monitoramento da contaminação por metais, principalmente Cu e Cr, do sedimento da sub-bacia do Rio Pomba, além de maior fiscalização dos efluentes das indústrias localizadas na região e da conscientização dos pequenos agricultores quanto ao uso e descarte de fertilizantes.

## AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG, pela bolsa de iniciação científica da primeira autora, e ao CNPq, pela bolsa de produtividade em pesquisa dos demais autores. Ao laboratorista José Brás Júlio, pelo auxílio na realização das análises químicas.

## REFERÊNCIAS

APHA – American Public Health Association (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater, 20 ed. v.1. Washington, APHA, AWWA, WEF. Paginação irregular.

Barra CS (2005) Extração sequencial de fósforo e metais pesados em latossolo vermelho-amarelo a partir da aplicação de Lodo de Esgoto. Dissertação de mestrado. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. 190 p.

Coker EG & Matthews PJ (1983) Metals in swag Sludge and their potential effects in agriculture. *Water Science Technology*, 15: 209-225.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente (2005) Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF.

Comissão de Fertilizantes do Estado de Minas Gerais (1999) Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. 5ª Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. 359 p.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001) Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB. p. 73.

Egreja Filho FB, Reis EL, Jordão CP & Pereira Neto JT (1999) Avaliação quimiométrica da distribuição de metais pesados em composto de lixo urbano domiciliar. *Química Nova*, 22: 324-328.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (1997) Serviço Nacional de Levantamento e Classificação dos Solos. Manual de métodos e análise de solo. Rio de Janeiro, EMBRAPA - SNLCS. 212 p.

Esteves FA (1988) Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro, Editora Interciência/FINEP. 575p.

Fontes R & Fontes M (2005) Crescimento e Desigualdade Regional em Minas Gerais. Viçosa, Editora UFV. 465p.

Förstner U & Salomons GTW (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. Pate I, Assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*, v.1. p. 494-505.

Förstner U & Wittmann GTW (1981) Metal pollution in the aquatic environment, 2<sup>nd</sup> ed. New York, Springer-Verlag. 486 p.

Gibbs RJ (1997) Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geological Society American Bulletin*, 88: 829-843.

IGAM Instituto Mineiro de Gestão das Águas (2005) Projeto Águas de Minas. Disponível em: <http://www.igam.mg.gov.br/aguas/htmls/index.htm>. Acessado em 27 de setembro de 2005.

Jordão CP, Pereira JC, Brune JL & Braathen PC (1996) Heavy Metals Dispersion from Industrial Wastes in the Vale Do Aço, Minas Gerais, Brazil. *Environmental Technology*, 17:489-500.

Malm O, Pfeiffer WC, Ficzman M & Azcue JM (1988) Transport and availability of heavy metals in the Paraíba do Sul-Guandú river system. *The Science of the Total Environment*, 75: 201-209.

Ribeiro PRS (2002) Caracterização física, química e microbiológica de cursos d'água da bacia do Rio Turvo Limpo. Dissertação de mestrado. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. 153 p.

Simard RR, Evans LJ & Bares TE (1988) Effects of additions of CaCO<sub>3</sub> and P on the soil solution composition of a Podzolic soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 68: 41-52.

Ure AM, Quevauviller P, Muntau H & Griepink B (1993) Speciation of heavy metals in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51:187-200.

Yeomans JC & Bremner JM (1988) A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 19:1476.