

# Influência antrópica nas águas superficiais da cidade de Três Rios, (RJ)

Olga Venimar de Oliveira Gomes<sup>1</sup>

Eduardo Duarte Marques<sup>2</sup>

Monique Dias Corrêa de Souza<sup>3</sup>

Emmanuel Vieira da Silva-Filho<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Três Rios (RJ), Brasil.

<sup>2</sup>CPRM - Serviço Geológico do Brasil – Belo Horizonte (MG), Brasil.

<sup>3</sup>Universidade Federal Fluminense – Niterói (RJ), Brasil.

\* Autor Correspondente: olga\_gomes@ufrj.br

## Resumo

A cidade de Três Rios, no Sul do estado do Rio de Janeiro, tem esse nome por estar localizada próxima ao encontro de três importantes rios: Rio Piabanha, Rio Paraibuna e Rio Paraíba do Sul. A proximidade dos três maiores centros consumidores do país (Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais), a disponibilidade de recursos hídricos e os incentivos fiscais ao município vêm atraindo indústrias e tornando a cidade importante polo industrial. Por outro lado, o crescimento urbano-industrial também ocasiona problemas ambientais como a contaminação das águas superficiais por efluentes domésticos e industriais. O objetivo deste trabalho foi discutir a origem de alguns elementos traços nas águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul na cidade de Três Rios, durante a estação seca e de chuvas. Medidas de parâmetros hidrogeoquímicos sugerem que o intemperismo e erosão do embasamento cristalino são responsáveis por teores elevados de Al e Fe, tanto em período de seca quanto principalmente em época de chuva. Os resultados apontam comprometimento da qualidade da água do Rio Paraíba do Sul na área urbana de Três Rios, principalmente pelas altas concentrações de Sb, Pb, Ni, Cu e Zn oriundos provavelmente de atividades industriais, acima limites estabelecidos pelas Resoluções CONAMA 357/05 (Classe 2), que trata das águas superficiais. **Palavras-chave:** elementos traços, alumínio, ferro, águas superficiais, qualidade da água.

## Abstract

*The city of Three Rivers, located in the southern Rio de Janeiro State, has its name due to its location near the junction of three important rivers: Piabanha, Paraibuna and Paraíba do Sul. The proximity of the three major consumer centers of the country (Rio de Janeiro, São Paulo and Minas Gerais), allied to the availability of water resources and tax incentives, have attracted industries making this an important industrial center. On the other hand the urban-industrial development also causes environmental problems such as contamination of surface water for domestic and industrial effluents. The aim of this paper is to discuss the origin of some trace elements in the waters of River Basin Paraíba do Sul, during drought and rainfall seasons in the city of Three Rivers. Hydrogeochemical analysis shows that weathering and erosion of the crystalline basement are responsible for high levels of Al and Fe observed in all seasons. The results also indicate an impairment of water quality of the Paraíba do Sul River in the urban area of Three Rivers, influenced by high concentrations of Sb, Pb, Ni, Cu and Zn, probably from industrial activities. In August 2010, the concentrations of dissolved metals exceeded the legal limits to CONAMA 357/2005 for the elements Al, Sb, Pb, Cu, Fe, Ni and Zn in the Paraíba do Sul River, Al, Cu and Sb in the Paraibuna and Piabanha rivers. **Keywords:** trace elements, aluminum, iron, surface waters, water quality.*

## 1. INTRODUÇÃO

Com mais de 85% da população brasileira vivendo em áreas urbanas, as águas de superfície sofrem contaminação devido às atividades antrópicas crescentes, sobretudo quanto à descarga de resíduos industriais e domésticos (Pitrat, 2010). Muitas vezes, o impacto proveniente do processo de urbanização pode ser identificado através de concentrações anômalas de elementos-traço em águas superficiais. Entretanto, a ocorrência desses constituintes nas águas também pode ter origem natural, provenientes de rochas e solos das regiões por onde as drenagens percolam.

Os elementos-traço são constituintes que normalmente possuem concentrações inferiores a 1000 ppm na crosta continental, apesar de incluir também Al, Fe, Mn e Ti, que ocorrem em maiores concentrações na litosfera. A definição “elementos-traço” tem sido preferida na literatura científica, em substituição a “metais pesados” (Guilherme *et al.*, 2005). As atividades antrópicas que mais disponibilizam elementos-traço para o ambiente aquático são: mineração, disposição inadequada de resíduos, agropecuária, queima de combustíveis fósseis, sendo os esgotos domésticos e efluentes de atividade industrial as principais fontes de poluição do meio aquoso.

A distribuição desses constituintes na coluna de água é influenciada por fenômenos físico-químicos como: complexação, adsorção, dessorção, precipitação, redissolução, entre outros (Stumm & Morgan, 1996). Dependendo das condições do ambiente (pH, Eh, teor de matéria orgânica) podem estar disponíveis, se associar ao material particulado e, ainda, ser transportados para outros ambientes (Pinto *et al.*, 2009).

Tanto a influência natural ou antrópica na contaminação da água por elementos-traço ou outras substâncias simples dissolvidas na forma iônica consistem em um fenômeno relativamente comum que pode provocar riscos a saúde humana (Barbosa & Araújo 2009).

A respeito de alguns trabalhos que objetivaram definir a causa de contaminações em meio aquoso, cita-se o estudo de Roeser *et al.* (2007), realizado em Minas Gerais entre os anos de 2000 e 2007 em vários lagos, barragens e riachos do Quadrilátero Ferrífero (QF), onde um dos aspectos principais da pesquisa consistiu em diferenciar contaminações antrópicas e naturais nesses meios, estas últimas causadas principalmente pelos litotipos presentes nas regiões investigadas. As poluições antrópicas definidas por esse estudo na região do QF muitas vezes foram causadas pelas atividades de minerações, considerando que a área estudada consiste nas mais mineradas do Brasil e hospeda, além de várias minas de Fe, bauxita, Au, Mn, rochas industriais, como o esteatito (pedra sabão) e topázio.

Santana & Barroncas (2007) estudando a Bacia do Tarumã-Açu Manaus (AM) verificaram concentrações acima dos valores permitidos pela resolução 357/2005 do CONAMA para alguns metais como Cu, Fe, Cr e Zn, indicando que o aterro sanitário da região seria um dos principais responsáveis pelo impacto ambiental observado nos corpos hídricos da bacia hidrográfica.

Pinto *et al.* (2009) ao estudarem o rio Negro, na orla de Manaus, que recebe de seus tributários resíduos domésticos e industriais, avaliaram o efeito da ação antrópica sobre o referido corpo hídrico a partir de análises de amostras de água, de suas condições físico-químicas (pH, Eh, condutividade elétrica e alcalinidade, oxigênio dissolvido), série nitrogenada, íons maiores e dos elementos-traço Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Os resultados apontaram piora na qualidade da água na foz do rio Negro, onde se localizam tributários receptores de esgotos domésticos e de efluentes industriais. Com exceção de Cu e Zn, os elementos-traço predominaram na fase dissolvida e a maior parte foi encontrada acima do limite máximo desejável, preconizado pelo ministério da saúde para águas destinadas ao abastecimento público.

O movimento de expansão das cidades não se dá sem desdobramentos, em especial no que se refere aos aspectos ambientais e sociais, refletindo na qualidade de vida da população. Bergamo (2002) *apud* Oliveira & Azevedo (2012) observou que a “frequente deterioração do ambiente das cidades, decorrente do processo urbano, influi na qualidade de vida da população, uma vez que gera vários problemas ambientais, incluindo a alteração do sistema da bacia hidrográfica”.

O estudo realizado na cidade de Três Rios objetivou a caracterização das condições físico-químicas, das concentrações de nitrito e nitrato, de elementos-traço e valores de carbono orgânico dissolvido (COD) nas águas dos rios Paraíba do Sul, Piabanha e Paraibuna como subsídio para a verificação de impactos ambientais oriundos de atividades antrópicas e de anomalias dissolvidas provenientes do material geológico da região.

O município de Três Rios (Figura 1), inserido nas coordenadas 22°06'49" de latitude sul 43°12'39" de longitude oeste, vem passando por um intenso processo de industrialização e conseqüente urbanização. Trata-se de uma cidade por onde escoam importantes rios da região sudeste do Brasil como os rios Piabanha, Paraibuna e Paraíba do Sul que compõem a Bacia do Médio Vale do Paraíba do Sul, que por sua vez abrange os estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo.

A expansão industrial no município vem ocorrendo em função de dois fatores: um amplo programa de benefícios fiscais e à localização estratégica de Três Rios, com fácil acesso à três das maiores capitais do país: Rio de Janeiro, São Paulo e Belo Horizonte. Desde 2003, dezenas de indústrias se instalaram ou anunciaram sua intenção em abrir unidades em Três Rios, logo, a obtenção de dados quanto ao impacto dos efluentes e concentração dos elementos-traço nos principais corpos hídricos da cidade consiste numa ferramenta primordial para as atividades de monitoramento ambiental do município. Torna relevante ressaltar que além da instalação de indústrias de vários ramos em Três Rios, a cidade também enfrenta problemas associados à utilização inadequada de área para descarte de resíduo doméstico e a falta de estações de tratamento de esgotos.

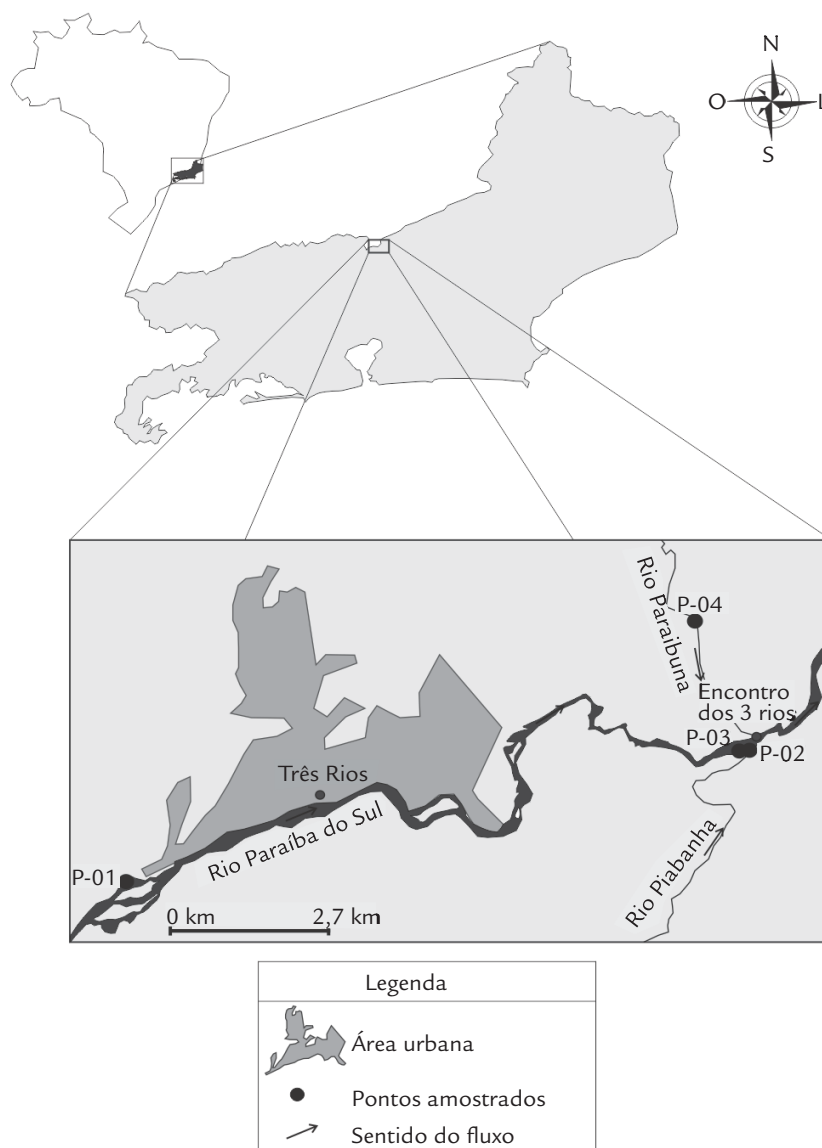


Figura 1  
Localização da área de estudo.

### 1.1. Características da área de estudo

O encontro dos três rios Paraíba, Paraíba do Sul e Piabanha deu nome ao município de Três Rios. De acordo com o censo IBGE 2010, a população está em torno de 77.500 habitantes. No que concerne às atividades industriais no município, destacam-se os seguintes setores: têxtil, alimentos e bebidas, minerais não-metálicos, metalurgia, madeira e mobiliário, papel e gráfico, extrativa mineral (AGEVAP, 2006). Apesar de comportar importantes drenagens da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, a área urbana de Três Rios possui apenas cerca de 1% de arborização. A ocupação urbana provocou a retirada da mata ciliar no rio Paraíba do Sul na cidade de Três Rios, fato que agrava a erosão de suas margens.

Comumente em terrenos próximos a calha do rio Paraíba do Sul, como ocorre no município de Três Rios, se verifica uma descontínua faixa de aproximadamente 5 km de largura, caracterizada por colinas baixas e morrotes

alinhados, com desnivelamentos inferiores a 50 m (sempre na direção WSW-ENE), ladeados por colinas mais elevadas e morros baixos (Dantas *et al.*, 2000).

Quanto às condições climáticas, o município possui um clima mesotérmico com verão quente e chuvoso. Dados históricos apontam uma precipitação média anual em torno de 1.300 mm, sendo a temperatura máxima de 37,4°C e mínima de 14,4°C. Durante o período de amostragem dessa pesquisa (2010–2011), o período de estiagem foi verificado entre os meses de junho, julho e agosto (Figura 2). O período chuvoso foi de novembro a março, sendo verificada uma redução considerável das chuvas no mês de fevereiro, tanto em 2010 quanto em 2011. A precipitação ocorrida em 2010 foi de aproximadamente 1.100 mm e em 2011 foi de aproximadamente 1.300 mm.

Quanto aos aspectos geológicos, a área de estudos encontra-se na Faixa (ou Cinturão) Ribeira, que compreende

um segmento tectônico com orientação NE-SW deformado e metamorfozido no Neoproterozóico, sendo constituído por rochas ígneas e metamórficas de alto-grau, que bordejam a extremidade SE do Cráton São Francisco (Trouw *et al.*, 2000 *apud* Dehler & Machado, 2002). O Complexo Para-

íba do Sul é dominante na região e, na área de estudo, são encontrados gnaisses e migmatitos, sendo os mais comuns kinzigitos (sillimanita-granada-biotita-gnaisses, granada-biotita-gnaisses) e biotita-plagioclásio-gnaisses, todos de natureza supostamente sedimentar (DNPM, 1998).

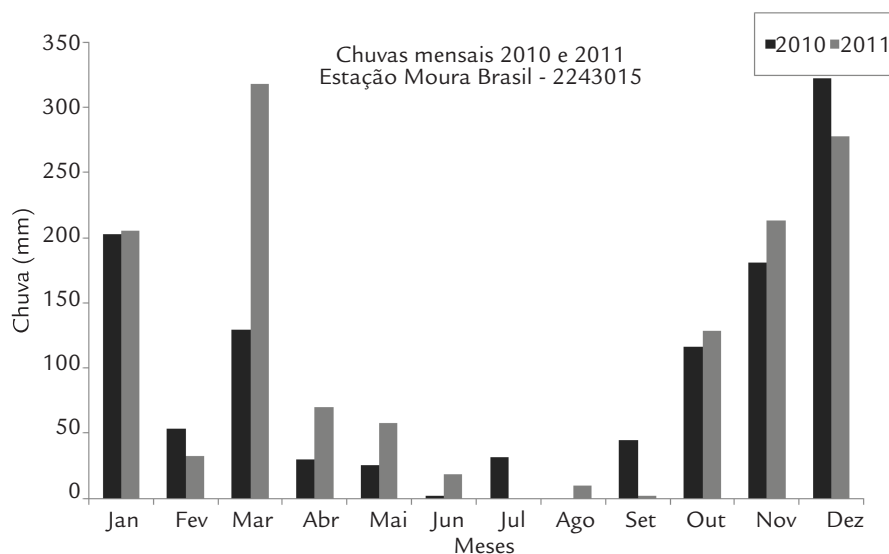


Figura 2

Dados da precipitação entre os anos de 2010 – 2011 (Estação Moura Brasil – 2243015). Fonte: <http://portalsnrh.ana.gov.br>.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A partir de quatro pontos amostrados nos principais rios da cidade de Três Rios, foram realizadas três campanhas de amostragens durante os meses de agosto/2010, março/2011 e setembro/2011. Os Pontos 1 e 3 foram coletados no rio Paraíba do Sul, respectivamente antes e depois de passar pela cidade de Três Rios; o Ponto 2 foi coletado juntamente com o Ponto 3 no local do encontro dos três rios, sendo o Ponto 2 no rio Piabanha que atravessa a cidade de Petrópolis antes de chegar a Três Rios. O Ponto 4 localiza-se no rio Paraíba, nos limites entre Três Rios (RJ) e Chiador (MG) e atravessa o município de Juiz de Fora antes de chegar a Três Rios.

Durante as amostragens foram realizadas “*in situ*” medidas físico-químicas do potencial hidrogeniônico (pH), totais de sólidos dissolvidos (TDS) e oxigênio dissolvido (OD) utilizando-se sonda multiparamétrica da *Hanna Instruments*. As medidas de turbidez, também analisadas “*in situ*”, foram realizadas utilizando-se o turbidímetro portátil Poli-Control – AP 2000. Depois desse procedimento, foram coletadas amostras para análises químicas sendo todas as

amostras devidamente preservadas em gelo a temperaturas de 2 a 4°C até chegarem ao laboratório, garantindo assim a preservação de seus constituintes e de suas propriedades para análise de nitrito, nitrato, fosfato e dos elementos-traço. Para análises dos elementos-traço, as amostras foram filtradas com membranas de acetato de celulose de 0,45 µm e 47 mm de diâmetro, e o pH dessas amostras foi ajustado em campo para abaixo de 2,0, com a adição de ácido nítrico suprapuro (HNO<sub>3</sub>). Através do ICP-MS Thermo X, Series II foram realizadas análises para Al, Sb, Cu, Pb, Fe, Ni, Zn.

As análises de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> foram realizadas sem diluição prévia através da técnica de cromatografia de íons em equipamento Metrohm (Modelo 850 Profissional IC acoplado a um amostrador automático Modelo 858 Professional) equipado com detector de condutividade. As concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) foram determinadas em Analisador de Carbono *Thermo Fisher Scientific* com detecção por ultravioleta utilizando o método de oxidação por persulfato de sódio.

## 3. RESULTADOS

As concentrações dos elementos-traço, COD e dados físico-químicos nas amostras de água, além dos limites estabelecidos pela CONAMA 357/2005 (classe 2) estão representados na Tabela 1. Os valores de pH das águas variaram entre 4,63 e 7,06 ao longo do período de amostragem (Tabela 1). Todas as amostras coletadas em setembro de 2011 apresentaram valores de pH ligeiramente ácido e, portanto, abaixo do

intervalo de 6,0–9,0 preconizado pela CONAMA 357/2005. Para as demais campanhas, os valores de pH verificados estão próximos a neutralidade (6,34–7,06) e de acordo com o padrão CONAMA. O TDS variou entre 13 e 43 mg/L, sendo que os maiores valores foram verificados nas campanhas realizadas em período de seca, quando os rios possuem menores volumes de água para diluição da carga de efluentes.

Os valores de oxigênio dissolvido (OD) variaram de 6,4–10,8 mg/L, ou seja, todos os valores verificados nos rios encontram-se dentro do padrão CONAMA 357/2005, que são superiores a 5 mg/L. A turbidez variou entre 6 e 332 UNT e, em função da época amostrada, os valores de turbidez variaram substancialmente; os menores valores foram verificados nos períodos de seca (agosto de 2010 e setembro de 2011) e em época de chuva (março de 2011) todos os valores foram identificados acima do padrão (>100 UNT).

As concentrações de nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), que são influenciadas pela descarga de esgoto doméstico na água foram menores que os Valores Máximos Permitidos (VMP) para águas superficiais, de acordo com o CONAMA 357/2005. As amostras do rio Piabanha (P-02) e do rio Paraibuna coletadas em setembro de 2011 foram as únicas que apresentaram PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> acima do limite de detecção do método.

Os valores de carbono orgânico dissolvido (COD) variaram de 1,62–11,8 mg/L, sendo os maiores valores verificados em agosto de 2010, período de seca. Os valores de COD, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> não foram analisados na campanha de setembro de 2011.

Todos os elementos-traço analisados (Al, Sb, Cu, Pb, Fe, Ni e Zn) foram identificados em pelo menos um ponto, com ao menos uma concentração acima do padrão CONAMA 357/2005 na bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Dentre esses constituintes analisados, as concentrações de Al e de Fe são mais evidentes em época de chuva, quando ocorre o maior volume dos rios. Os maiores valores dos demais elementos-traço foram identificados em agosto/2010, período em que não ocorreu precipitação na cidade de Três Rios, época, portanto, em que os níveis d'água nas drenagens estavam mais próximos aos seus fluxos de base.

Tabela 1

Elementos-traço, carbono orgânico dissolvido, nutrientes e dados físico-químicos verificados nos rios Paraíba do Sul, Piabanha e Paraibuna.

| Descrição              | Ago/2010 (período de seca) |         |         |         | Mar/2011 (período chuvoso) |         |         |         | Set/2011 (período de seca) |         |         |         | VMP      |
|------------------------|----------------------------|---------|---------|---------|----------------------------|---------|---------|---------|----------------------------|---------|---------|---------|----------|
|                        | P-01                       | P-02    | P-03    | P-04    | P-01                       | P-02    | P-03    | P-04    | P-01                       | P-02    | P-03    | P-04    |          |
|                        | RPS m                      | RPI     | RPS j   | RPA     | RPS m                      | RPI     | RPS j   | RPA     | RPS m                      | RPI     | RPS j   | RPA     |          |
| X (UTM)                | 681353                     | 692085  | 692013  | 691257  | 681353                     | 692085  | 692013  | 691257  | 681353                     | 692085  | 692013  | 691257  | CONAMA   |
| Y (UTM)                | 7551560                    | 7553754 | 7553725 | 7555859 | 7551560                    | 7553754 | 7553725 | 7555859 | 7551560                    | 7553754 | 7553725 | 7555859 | 357/2005 |
| Al (µg/L)              | 549,10                     | 224,50  | 424,60  | 114,70  | 581,70                     | 843,50  | 852,20  | 721,60  | 330,30                     | 350,50  | 48,73   | 377,50  | 100      |
| Sb (µg/L)              | 26,91                      | 21,35   | 40,65   | 7,32    | 2,29                       | 2,29    | 2,28    | 2,28    | <0,005                     | <0,005  | <0,005  | <0,005  | 5        |
| Cu (µg/L)              | 16,92                      | 16,20   | 31,96   | 14,10   | 3,41                       | 3,69    | 3,56    | 3,67    | 0,79                       | 0,12    | <0,003  | <0,003  | 9        |
| Pb (µg/L)              | 9,27                       | 4,44    | 22,67   | 6,25    | 2,72                       | 2,57    | 2,67    | 2,55    | 3,32                       | 3,14    | 3,09    | 3,12    | 10       |
| Fe (µg/L)              | 417,70                     | 46,40   | 403,30  | 193,80  | 417,70                     | 348,30  | 485,60  | 597,10  | 319,30                     | 240,40  | 179,50  | 249,40  | 300      |
| Ni (µg/L)              | 39,21                      | 9,75    | 22,85   | 5,30    | 2,11                       | 2,10    | 2,11    | 2,25    | <0,005                     | <0,005  | <0,005  | <0,005  | 25       |
| Zn (µg/L)              | 60,21                      | 53,95   | 219,50  | 64,39   | 11,82                      | 12,09   | 10,52   | 12,39   | 2,59                       | 2,29    | 1,00    | 0,66    | 180      |
| NO <sub>2</sub> (mg/L) | 0,07                       | 0,17    | 0,05    | 0,10    | 0,06                       | 0,04    | 0,12    | 0,04    | -                          | -       | -       | -       | 1        |
| NO <sub>3</sub> (mg/L) | 0,07                       | 0,13    | 0,08    | 0,05    | 0,05                       | 0,05    | 0,03    | 0,06    | -                          | -       | -       | -       | 10       |
| PO <sub>4</sub> (mg/L) | <0,003                     | 0,40    | <0,003  | <0,003  | <0,003                     | <0,003  | <0,003  | 0,10    | -                          | -       | -       | -       | 0,1      |
| TDS (mg/L)             | 43                         | 33      | 39      | 19      | 28                         | 28      | 13      | 28      | 39                         | 36      | 17      | 33      | -        |
| pH                     | 6,34                       | 6,37    | 6,85    | 6,78    | 6,49                       | 6,92    | 7,06    | 6,81    | 4,63                       | 5,37    | 5,04    | 5,33    | 6–9      |
| OD (mg/L)              | 8,2                        | 8,7     | 8,0     | 8,4     | 6,4                        | 7,3     | 7,9     | 7,3     | 7,2                        | 9,5     | 10,8    | 10,4    | ≥5       |
| Turbidez (UNT)         | 42                         | 24      | 36      | 6       | 177                        | 332     | 173     | 144     | 10                         | 11      | 6       | 11      | até 100  |
| COD (mg/L)             | 8,85                       | 9,25    | 9,57    | 11,84   | 5,69                       | 5,65    | 4,35    | 1,62    | -                          | -       | -       | -       | -        |

RPSm: Rio Paraíba do Sul a montante; RPI: Rio Piabanha; RPSj: Rio Paraíba do Sul a jusante; RPA: Rio Paraibuna; VMP: Valor Máximo Permitido (concentrações acima do VMP estão em negrito); COD: carbono orgânico dissolvido; OD: oxigênio dissolvido.

#### 4. DISCUSSÃO

Na Tabela 2 abaixo é apresentada a matriz de correlação de Spearman dos elementos-traço com os parâmetros físico-químicos.

As ocorrências de Al e Fe dissolvidos, principalmente em período de chuva (Figura 3), podem estar associadas à presença de minerais alumino-silicáticos do material geológico da bacia hidrográfica do Médio rio Paraíba do Sul. Ainda de acordo com a Tabela 2, as correlações positivas e significativas de Al com Fe e com a turbidez sugerem que estes elementos estariam intimamente relacionados ao material em suspensão, principalmente durante o período chuvoso.

O Al é o elemento metálico mais comum na superfície da Terra, 8,1% em peso, e o terceiro em ordem de abundância. Em águas naturais, ele é fundamentalmente associado

com a formação dos silicatos e pode estar presente sob duas formas principais: sais solúveis e como compostos coloidais com faixa de concentração de 0,10 a 10 mg/L (OMS, 1986). As partículas coloidais (entre 45 e 22 µm) são operacionalmente consideradas dissolvidas (<45 µm) e são responsáveis inclusive por manter o alumínio em solução (Al<sup>3+</sup>), como se supõe ocorrer na área de estudos.

Genericamente, a ocorrência de Al na água está associada a suas propriedades químicas: a solubilidade do hidróxido de Al é mínima a pH 5,07, mas o caráter anfótero desse elemento metálico implica em altas solubilidades quando o pH é maior do que 9,0, devido à presença de compostos como AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> no meio (Pourbaix, 1966). Entretanto, em águas naturais o processo de solubilização de Al é muito mais



|          |              |             |             |              |              |             |             |       |             |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|----------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------|-------------|--------------|----------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Al       | Al           |             |             |              |              |             |             |       |             |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Sb       | 0,17         | Sb          |             |              |              |             |             |       |             |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Cu       | 0,21         | <b>0,95</b> | Cu          |              |              |             |             |       |             |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Pb       | <b>-0,53</b> | <b>0,50</b> | 0,48        | Pb           |              |             |             |       |             |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Fe       | <b>0,87</b>  | 0,17        | 0,21        | -0,38        | Fe           |             |             |       |             |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ni       | 0,18         | <b>0,94</b> | <b>0,93</b> | 0,47         | 0,28         | Ni          |             |       |             |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Zn       | 0,11         | <b>0,93</b> | <b>0,96</b> | 0,48         | 0,20         | <b>0,92</b> | Zn          |       |             |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| TDS      | -0,09        | 0,24        | 0,30        | <b>0,63</b>  | 0,01         | 0,22        | 0,21        | TDS   |             |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH       | <b>0,69</b>  | <b>0,54</b> | <b>0,57</b> | -0,27        | <b>0,53</b>  | <b>0,50</b> | <b>0,55</b> | -0,37 | pH          |              |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| OD       | <b>-0,61</b> | -0,19       | -0,25       | 0,31         | <b>-0,70</b> | -0,17       | -0,28       | -0,04 | -0,40       | OD           |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Turbidez | <b>0,92</b>  | 0,38        | 0,36        | <b>-0,46</b> | <b>0,73</b>  | 0,32        | 0,27        | -0,06 | <b>0,71</b> | <b>-0,64</b> | Turbidez |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Tabela 2

Matriz de correlação de Spearman para elementos-traço (correlações significativas a  $p < 0,05$  em negrito).

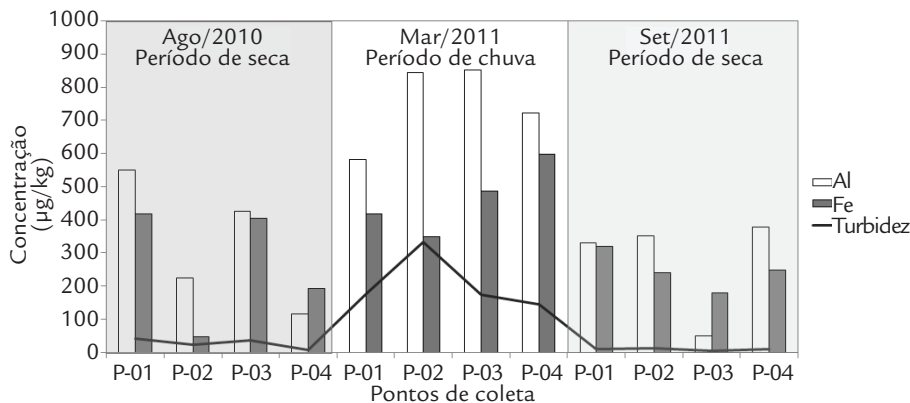


Figura 3

Concentrações de Al e Fe nos pontos amostrados em época de seca e de período chuvoso.

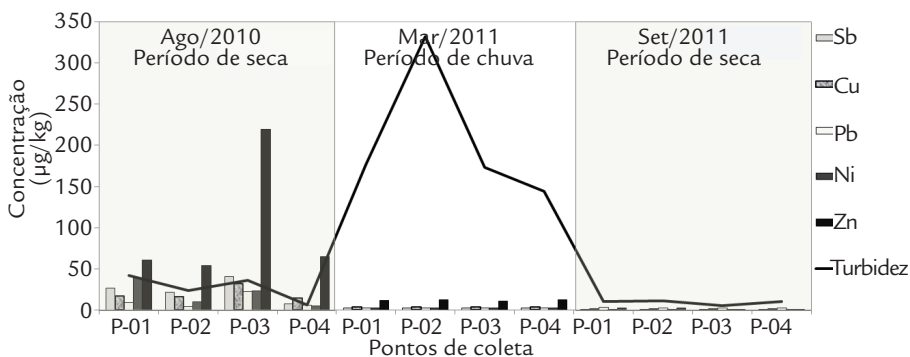


Figura 4

Concentrações de Sb, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos amostrados em época de seca e período chuvoso.

complexo devido à presença de um grande número de íons e substâncias com cargas elétricas, tais como: sulfato, sílica, colóides e dureza as quais devem ser consideradas como carreadores de alumínio (Driscoll, 1985; Marques *et al.* 2012; Marques *et al.* 2010).

Apesar de não terem sido feitas medidas de sílica e de sulfato durante essas campanhas, a presença de Al nas águas desses rios pode ser atribuída a partículas em suspensão, que deve estar associada com colóides de alumínio-silicatos. Por outro lado, a turbidez é o parâmetro que representa a totalidade das pequenas partículas que são fundamentalmente coloidais na água. Isto implica na possibilidade do Al na água estar associado com a turbidez ( $R=0,92$ , a  $p < 0,01$ ) e esta ser uma medida aproximada de colóides de sílica no meio.

A presença cada vez mais comum de Al em água tem causado preocupação à comunidade médica e científica

em todo mundo, por sua associação com problemas de demência, entre eles o mal de Alzheimer (Perl *et al.*, 1987; Cabezuelo *et al.*, 1997).

Os níveis de Fe e Al na água superficial geralmente aumentam devido ao carreamento de solo, produto de processos de erosão das margens dos rios. Estima-se, portanto, que o intenso processo de degradação da bacia do rio Paraíba do Sul, incluindo o intemperismo e erosão das cabeceiras da bacia, seriam as principais causas das anomalias desses constituintes observados nos rios do município de Três Rios. Além disso, a correlação significativa, porém negativa, de Al e de Fe com oxigênio sugere que o material carreado dos solos para os rios provoca diminuição da concentração de oxigênio.

Na Tabela 2, são verificadas ainda correlações significativas entre Sb, Cu, Ni, Zn, Pb, sugerindo que a origem

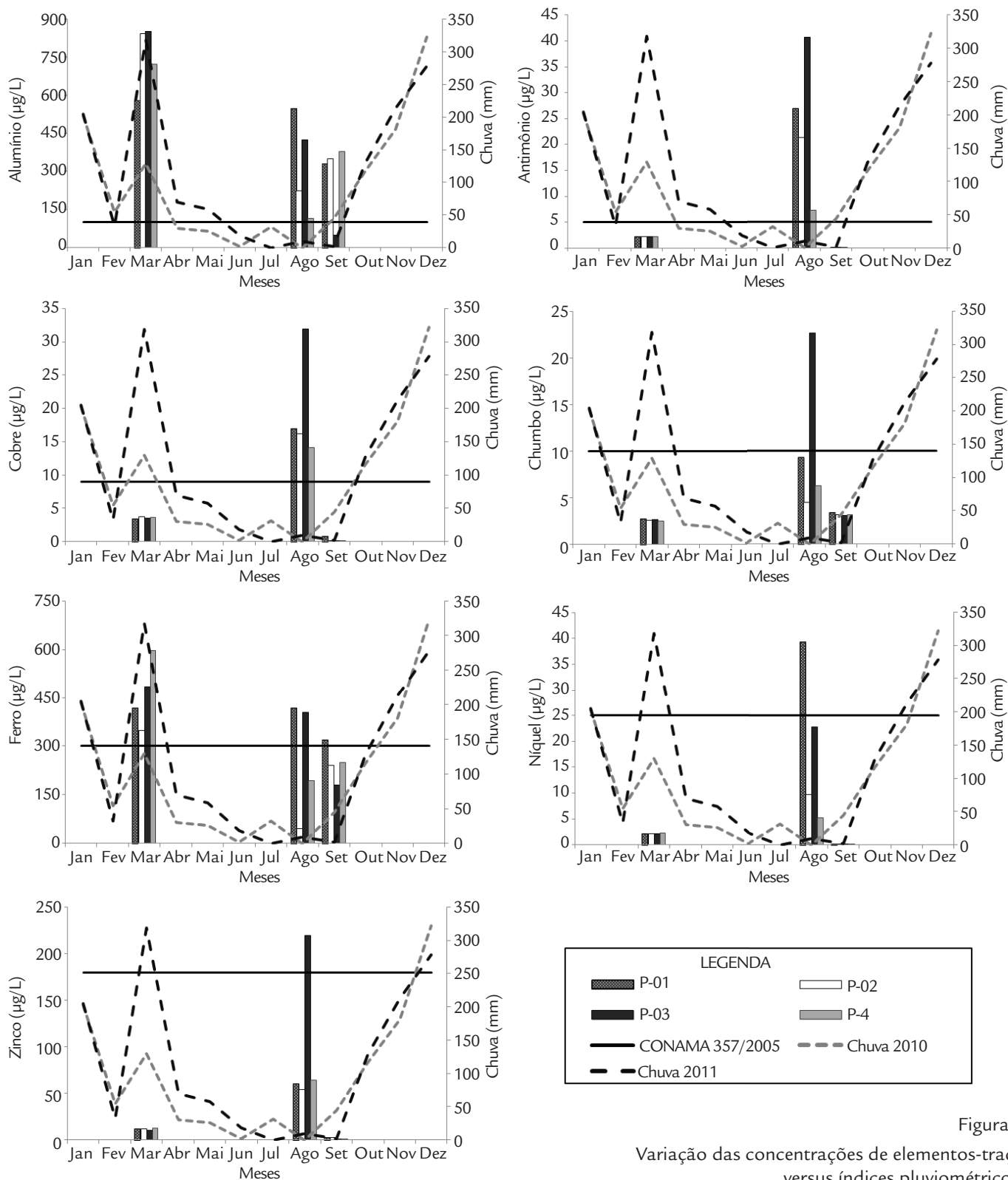


Figura 5  
Variação das concentrações de elementos-traço versus índices pluviométricos.

desses elementos-traço é diferente daquela do Al e Fe. A partir da Figura 4, pode-se supor que as concentrações de Sb, Cu, Ni, Zn, Pb não estão relacionadas à turbidez, logo não estão associados ao intemperismo e à erosão do material geológico

das margens dos rios, e que as concentrações desses constituintes foram muito maiores na campanha de agosto de 2010.

Nas medidas realizadas em agosto de 2010 no P-1 (rio Paraíba do Sul), a concentração de Sb e Cu dissolvidos, antes

de passar pela cidade de Três Rios, já se apresentava acima do limite máximo permitido (Figura 5), enquanto que Pb e Zn encontrava-se abaixo do padrão e sofreram aumento brusco após passar pela área urbana do município de Três Rios (P-3). No Ponto 3, todos os quatro constituintes sofreram aumento considerável de suas concentrações, cerca de 51% para Sb, 88% para Cu, 144% para Pb e 265% para Zn. O aumento abrupto desses metais após o rio Paraíba do Sul atravessar a área urbana sugere um enriquecimento de elementos-traço na carga dissolvida que provavelmente está associada à descarga inadequada de efluentes industriais na cidade de Três Rios.

Neste grupo de elementos, chama a atenção Sb que, ao contrário de Al, não é um elemento abundante na natureza, que em média apresenta concentração de 0,3 µg/g na crosta terrestre (Wedepohl, 1995). No entanto, a partir da década de 1950, quando Sb era quase que exclusivamente utilizado na produção de ligas metálicas, a intensa mobilização deste elemento passou a ser motivo de preocupação com o aparecimento de um amplo espectro de uso como retardante de chamas; transportes terrestres incluindo baterias; produtos químicos; cerâmicas e vidros etc (Carlin Jr., 2000).

No entanto, é no uso do trióxido de antimônio como catalisador na fabricação de garrafa PET (polietileno tereftalato) usadas em refrigerantes e água engarrafada (Pang *et al.*, 2006) onde ocorreu um aumento dessa preocupação. De acordo com estimativas, aproximadamente 38% do total Sb absorvido por um adulto (cerca de 7,4 µg Sb/dia) viriam da água de beber (Greathouse & Craun, 1978). A Agência de

Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos e o Conselho da Comunidade Europeia classificam o Sb e seus compostos como contaminantes preocupantes. Em casos de intoxicação aguda, podem ocorrer os seguintes sintomas: dores estomacais, vômitos e diarreia, dores musculares, uremia anêmica (Stemmer, 1976), além de inflamação do miocárdio, tremores e morte por necrose hepática (Werrin, 1963; Schnorr *et al.*, 1995; Jones, 1994).

O que mais chama a atenção são as elevadas concentrações desse elemento encontradas nas águas superficiais na cidade de Três Rios, considerando que normalmente este elemento forma sulfetos estáveis e pouco solúveis e encontrando-se geralmente no meio ambiente sob esta forma, ou seja, pouco móvel ou disponível.

Na época de chuvas (março de 2011), as concentrações de Sb, Cu, Pb, Ni e Zn diminuíram de forma significativa, fazendo com que todas as concentrações se mantivessem abaixo do limite preconizado pela Resolução CONAMA 357/2005. Em setembro de 2011, mesmo em época de seca, as concentrações desse grupo de elementos-traço também se mantiveram abaixo da CONAMA 357/2005.

Durante a campanha de amostragem de setembro de 2011, ocorreram os mais baixos valores de pH que foram acompanhados por menores valores de turbidez e maiores valores de oxigênio. Apesar disto, os valores de Fe e Al são em média semelhantes aos valores amostrados em agosto de 2010. Por outro lado, as baixas concentrações dos outros elementos-traço, mesmo considerando que a amostragem é pontual, sugerem uma menor atividade industrial durante este período no município.

## 5. CONCLUSÕES

Em agosto de 2010, as concentrações dos metais dissolvidos nas águas da bacia do rio Paraíba do Sul ultrapassaram os VMPs, para a CONAMA 357/2005, para os elementos Al, Sb, Pb, Cu, Fe, Ni e Zn, e Al, Cu e Sb no rio Paraíba e Piabanha. Nessa época de seca, para o rio Paraíba do Sul, observou-se que os valores anômalos de Pb, Cu, Sb e Zn aumentaram consideravelmente no ponto de amostragem a jusante da cidade de Três Rios, indicando provável impacto antrópico desses contaminantes por efluentes lançados no rio. Esse comportamento não se repete em março de 2011 e em setembro de 2011.

Já as concentrações de Al e Fe dissolvidos, apresentaram valores acima do padrão CONAMA 357/2005 em todas as

campanhas de amostragens, sendo verificados os maiores valores no período de chuva (março de 2011). Essa análise indica que concentrações altas de Al e Fe consistem backgrounds da área de estudos muito provavelmente em função do aumento do intemperismo e erosão dos sedimentos nas margens desmatadas dos rios muito evidentes na área de estudos.

Concluiu-se ainda que, apesar da ausência de estação de tratamento de esgotos em Três Rios e considerando que os efluentes domésticos da cidade são lançados diretamente no rio Paraíba do Sul, esse corpo hídrico ainda mantém sua capacidade de diluir/degradar poluentes como os compostos de nitrogênio.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro para a realização deste trabalho do INCT-TMOcean (CNPq) e FAPERJ

(Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro).



## 7. REFERÊNCIAS

- AGEVAP - Associação pró-gestão das águas da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, 2006. Plano de recursos hídricos da bacia do Rio Paraíba do Sul: diagnóstico dos recursos hídricos - relatório final (PSR-010-R0). Rio de Janeiro, 201pp.
- Azevedo F.A. & Chasin, A.A.M. (Eds.) 2003. Metais: gerenciamento e toxicidade. Editora Atheneu, São Paulo, 554pp.
- Barbosa A.M. & Araújo E.S. 2009. Análise química multi-elementar de amostras de água em municípios da Mesorregião Sul de Goiás. *Revista Geoambiente On Line*, 13:106-123.
- Cabezuelo A.B.S., González E.B., Sanz- Medel A. 1997. Quantitative studies of aluminum binding species in human uremic serum by fast protein liquid chromatography coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *The Analyst*, 122:573-577.
- Carlin Jr. & J.F. 2000. Antimony recycling in the United States in 2000. U. S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries. Circular 1196-Q. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/antimyb04.pdf>. Acessado em 20 mar 2011.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. 2005. Resolução nº 357 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em <http://www.mma.gov.br/pot/conama/res/res05/res35705>. Acessado em 07 jun 2011.
- Dantas M.A., Shinzato E., Medina A.I.M., Silva C.R., Pimentel J., Lumberras J.F., Calderano S.B. 2000. Diagnóstico geoambiental do estado do Rio de Janeiro - relatório final. CPRM, Brasília, 35 p.
- Dehler N.M. & Machado R. 2002. Geometria e cinemática da aba sul da estrutura divergente do rio Paraíba do Sul ao longo da seção Areal - Três Rios, Rio de Janeiro. *Rev. Bras. Geoc.*, 32:481-490.
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, 1998. Mapa geológico do estado do Rio de Janeiro (RJ). Rio de Janeiro, mapa geológico, escala 1:400.000.
- Driscoll, C.T. 1985. Aluminium in acidic surface waters: chemistry, transport and effects. *Environ Health Perspect.*, 63:93-104.
- Greathouse D.G. Craun G.F. 1978. Cardiovascular disease study — occurrence of inorganics in household tap water and relationships to cardiovascular mortality rates. In: Hemphill D. D. (eds.), Trace substances in environmental health XII — 12th annual conference on trace substances in environmental health. Columbia, Missouri, p. 31-39.
- Guilherme L.R.G., Marques J.J., Pierangeli M.A.P., Zuliani D.Q., Campos M.L., Marchi G. 2005. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: Torrado-Vidal P., Alleoni L.R.F., Cooper M., Silva A.P. (Eds.). Tópicos em ciência do solo, 4, Viçosa (MG), Brasil, p. 345-390.
- Jones R. D. 1994. Survey of antimony workers: mortality 1961–1992. *Occup Environ Med*, 51:772-776.
- Marques E.D., Sella S.M., Bidone E.D., Silva-Filho E.V. 2010. Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE - Brazil. *J South Am Earth Sci.*, 30:176-188.
- Marques E.D., Tubbs D., Gomes O.V.O., Silva-Filho, E. V. 2012. Influence of acid sand pit lakes in surrounding groundwater chemistry, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, Brazil. *J Geochem Explor*, 112:306-321.
- Oliveira D.O. & Azevedo J.A.M. 2012. Crescimento urbano-industrial do município de Três Rios/ RJ: apontamentos sobre os impactos ambientais e vulnerabilidade social. In: Anais do XVIII Encontro Nacional de Estudos Populacionais (CD – Room), ABEP, Águas de Lindóia (SP), Brasil, p. 16.

- OMS - Organisation Mondiale de la Santé 1986. Directives de qualité pour l'eau de boisson. Volume 2: Critères d'hygiène et documentation à l'appui. OMS-Gêneve, Suisse, 330 pp.
- Pang K., Kotek R., Tonelli A. 2006. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Prog Polym Sci*, 31:1009-1037.
- Perl D. P. & Good P. F. 1987. *Uptake of aluminium into central nervous system along nasal-olfactory pathways*. *Lancet*, 1028 p.
- Pinto A.G.N., Horbe A.M.C., Silva M.S.R., Miranda S.A.F., Pascoaloto D., Santos H.M.C. 2009. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM. *Acta Amazon.*, 39:627-638.
- Pitrat D.M.J.J. 2010. Avaliação da contaminação por metais em rios: estudo de caso da bacia do rio Passaúna. Dissertação de Mestrado, Setor de Tecnologia – DHS – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 231 p.
- Pourbaix M. 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon Press, Oxford, 644 p.
- Roeser H.M.P., Friese K., Nalini JR H.A., Lena J., Parra R.R. 2007. Contaminação natural versus poluição antrópica em águas e sedimentos do NE do Quadrilátero Ferrífero, MG. In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Geoquímica (CD – Room). Atibaia - São Paulo, p. 4.
- Santana G. P. & Barroncas P.S.R. 2007. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM). *Acta Amazon.*, 37:111-118.
- Schnorr T.M., Steenland K., Thun M.J., Rinsky R.A. 1995. Mortality in a cohort of antimony smelter workers. *Am J Ind Med*, 27:759-770.
- Stemmer K.L. 1976. Pharmacology and toxicology of heavy metals: antimony. *Pharmacol Therapeut A*, 1:157-160.
- Stumm W. & Morgan J. J. 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons, New York, 780p.
- Wedepohl K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59:1217-1239.
- Werrin M. 1963. Chemical food poisoning. Association of Food and Drug Officials, Hussock Food and Drug Office, U.S. Q. Bull., 27:28-45.