

Impacto de efluentes de siderurgia na água do córrego piquiá, município de Açailândia - Ma

Impact of effluents of the steel mills in the waters of piquiá creek, in the city of Açailândia – Ma

Impacto de los efluentes de siderurgia en el agua del arroyo piquiá, municipio de Açailândia - Ma

Messias Pereira Junior

Professor mestre da UEMA, Brasil
messiasqmc@hotmail.com

Luiz Sergio Vanzela

Professor e coordenador do PPGCA
(Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais)
Da Universidade Brasil, *Campus* São Paulo - SP
lsvanzela@yahoo.com.br

Resumo

Considerando-se que os efluentes de indústrias siderúrgicas, sem o devido tratamento, podem deteriorar a qualidade de água dos mananciais, o objetivo neste trabalho foi avaliar os impactos ambientais do lançamento de efluentes de uma indústria siderúrgica sobre a qualidade de água do córrego Piquiá no município de Açailândia - MA. Para isto foram analisados a concentração de cromo, cobre, chumbo e ferro na água e nos sedimentos à montante e em pontos a jusante do lançamento de efluentes de uma indústria siderúrgica. Em função do incremento significativo na concentração desses metais observados de montante à jusante do lançamento, concluiu-se que, durante o período avaliado, os efluentes lançados impactaram a qualidade de água do córrego Piquiá.

Palavras Chaves: poluição pontual, poluição difusa, metais potencialmente tóxicos.

Abstract

Considering that the effluents from the steel mills, without due treatment, can deteriorate the water quality of the water sources, the objective in this work was to evaluate the environmental impacts of effluents from a steel industry on the water quality of the Piquiá Creek in the city of Açailândia - MA. For this, the concentration of chromium, copper, lead and iron in the water and in the sediments upstream and downstream of the launch of effluents from a steel industry were analyzed. Due to the significant increase in the concentration of these metals upstream downstream of the launch, it was concluded that, during the period evaluated, the effluents released impacted the water quality of the Piquiá Creek.

Key words: point-source pollution, diffuse pollution, potentially toxic metals.

Resumen

Considerando que los efluentes de industrias siderúrgicas, sin el debido tratamiento, pueden deteriorar la calidad de agua de los manantiales, el objetivo en este trabajo fue evaluar los impactos ambientales del lanzamiento de efluentes de una industria siderúrgica sobre la calidad del agua del arroyo Piquiá en el municipio de Açailândia - MA. Para ello se analizó la concentración de cromo, cobre, plomo y hierro en el agua y en los sedimentos ascendentes y en puntos aguas abajo del lanzamiento de efluentes de una industria siderúrgica. En función del incremento significativo en la concentración de estos metales observados desde el fondo del lanzamiento, se concluyó que durante el período evaluado, los efluentes arrojados impactaron la calidad del agua del arroyo Piquiá.

Palabras claves: contaminación puntual, contaminación difusa, metales potencialmente tóxicos.

Introdução

Os resíduos, produzidos em todos os estágios das atividades humanas, em termos tanto de composição como de quantidade, variam em função das práticas de consumo e dos métodos de produção. As principais preocupações estão voltadas para as repercussões que podem ter sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente (solo, água, ar e paisagens). Os resíduos perigosos, produzidos sobretudo pela indústria são particularmente preocupantes, pois, quando incorretamente gerenciados, tornam-se uma grave ameaça ao meio ambiente (LERIPIO, 2012).

Essa falta de gerenciamento tem comprometido a qualidade dos recursos hídricos pela excessiva carga poluidora, em função da grande quantidade de resíduos e rejeitos oriundos das atividades humanas, tendo como princípio a produção e o consumo exacerbado, nos setores agrícolas, industriais e urbanos (MILANEZ; PORTO, 2009; SÁNCHEZ, 2015).

Segundo Margalef (1994) vários processos que controlam a qualidade da água de um rio se relacionam a um complexo de situações, em que qualquer alteração na bacia hidrográfica pode acarretar impactos significativos. Considerando que as características físicas e químicas da água são indicadores da qualidade do ecossistema terrestre, as mesmas podem descrever as condições ambientais da bacia hidrográfica.

Dentre os indicadores de qualidade possíveis para as regiões industriais, destacam-se os metais potencialmente tóxicos. Tais elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes, lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos (MARENGONI et al., 2014).

Essas substâncias são capazes de interagir com o organismo vivo causando múltiplas alterações que podem gerar graves consequências em populações, comunidades ou ecossistemas, dependendo do grau de contaminação e tempo de exposição (TERRA FILHO; KITAMURA, 2006). Neste contexto, somente é possível avaliar o efeito tóxico de metais potencialmente tóxicos em ecossistemas aquáticos, por uma avaliação integrada, utilizando dados relativos a análise da água, sedimento e bioindicador (COSTA et al., 2008)

Historicamente, o entendimento dos mecanismos de transporte dos metais potencialmente tóxicos no meio ambiente e seus efeitos em sistemas biológicos estiveram intimamente associados ao desenvolvimento da química analítica. Os métodos sensíveis são essenciais para a determinação desses elementos (QUINÁGLIA, 2012).

A ação antrópica sobre o meio aquático é o principal responsável pela maioria das alterações nos recursos hídricos (CARAPETO, 1999). Os rios vêm sendo depositários de rejeitos por muitos anos, alterando profundamente o estado natural do meio aquático. As alterações da qualidade da água representam uma das maiores evidências do impacto das atividades humanas sobre a biosfera (DE SOUZA et al., 2014).

Dentre os principais impactos está o lançamento de metais potencialmente tóxicos. Rocha et al. (2009) descreve as principais formas de lançamentos desses metais, como nos processos de combustão (naturais ou antropogênicos), nas descarga de veículos, as siderúrgicas, as minerações, o esgoto, etc. Desta forma, estes poluentes introduzidos nos sistemas aquáticos provêm de fontes múltiplas, desencadeando graves problemas ambientais.

Em sistemas aquáticos, o primeiro processo que ocorre após o aporte de espécies metálicas é a partição entre a fase dissolvida e a particulada (CORTECCI, 2009). Apenas uma pequena fração da totalidade dos metais biodisponíveis existe na forma livre, ou seja, como cátion hidratado. As frações restantes permanecem na forma dissolvida, formando complexos estáveis com uma grande variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos (BORGES et al., 2007).

Contudo, na fase dissolvida, as principais substâncias responsáveis pela complexação das espécies metálicas são os compostos orgânicos em solução, sobretudo, as substâncias húmicas e ácidos fúlvicos, nos quais constituem a maior porção de matéria orgânica dissolvida em sistemas aquáticos naturais (MANCE, 2012).

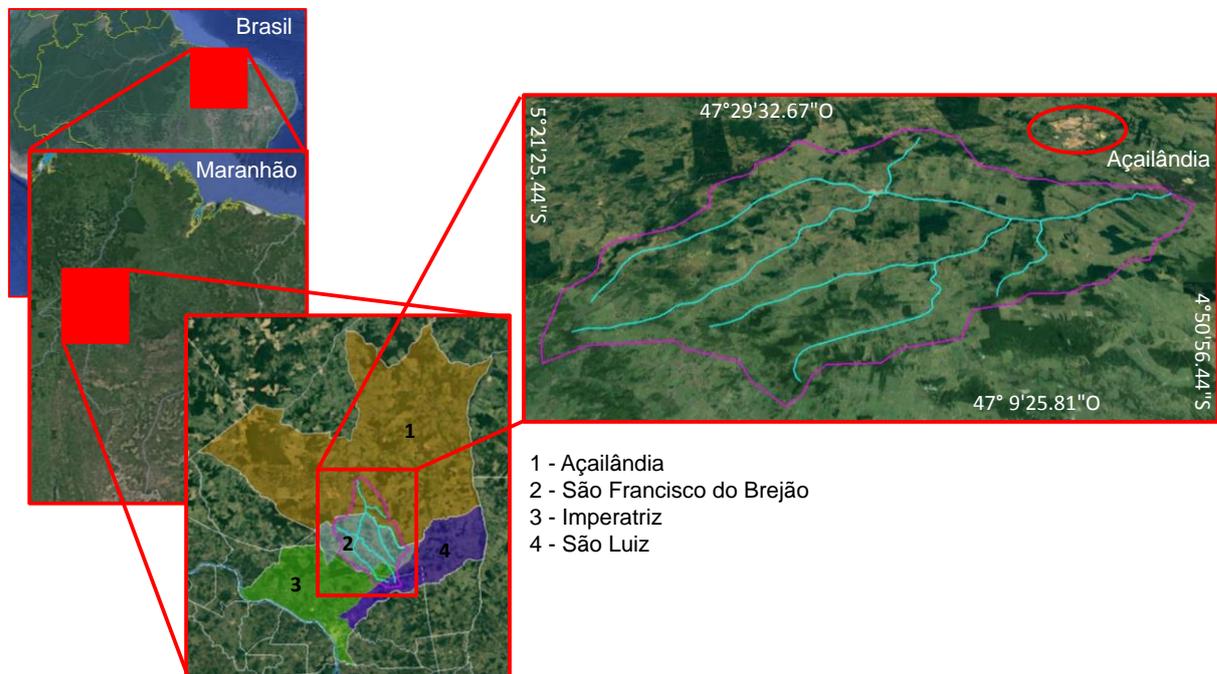
A outra fração poderá se unir a partículas orgânicas e inorgânicas, incluindo substâncias húmicas, microorganismos, tecido biológico e compostos minerais, por mecanismo de adsorção, precipitação, co-precipitação ou, então, por assimilação por organismo vivo, estando nesse caso, na forma particulado em suspensão (CUNHA; CALIJURI, 2008). As interações de metais com matéria orgânica dissolvida, com o material particulado em suspensão ou com sedimentos, exercem um papel essencial no controle da partição e especiação dos metais em sistemas aquáticos naturais (DE OLIVEIRA; HORN, 2013).

Com base nessas informações, o objetivo neste trabalho foi avaliar os impactos ambientais do lançamento de efluentes de uma indústria siderúrgica sobre a qualidade de água do córrego Piquia no município de Açailândia - MA.

Metodologia

O trabalho foi conduzido na bacia hidrográfica do Córrego Piquia, que abrange os municípios de Açailândia, São Francisco do Brejão, Imperatriz e São Luiz (Figura 1), cujo divisor de águas localiza-se entre as latitudes 04°50'56,44" e 05°21'25,44" Sul e as longitudes 47°09'25,81" e 47°29'32,67" Oeste.

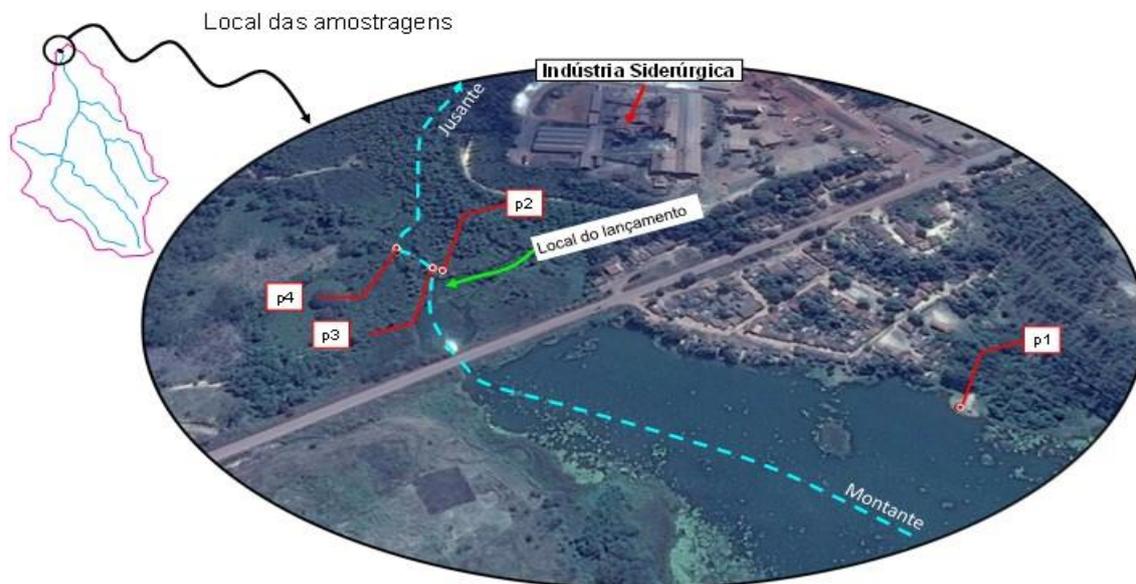
Figura 1: Detalhe da localização da bacia hidrográfica do Piquia, no Maranhão.



Fonte: google Earth pro

Entretanto, o local onde foi conduzido o trabalho está dentro do município de Açailândia. A bacia hidrográfica do córrego Piquia, no local onde foi realizado o trabalho, possui área total de 90.566 ha (= 905,66 km²) e possui o leito principal com comprimento de 57,271 km.

Para avaliar o impacto dos rejeitos industriais sobre a qualidade de água na bacia, foram comparadas variáveis de qualidade de água e dos sedimentos em amostras coletadas em pontos a montante (ponto p1) e a jusante do lançamento (pontos p2, p3 e p4). Os pontos estão localizados logo após o lançamento p2, a 13 m do lançamento (p3) e a 65 m do lançamento (p4), enquanto o ponto p1 está a cerca de 550 m a montante do lançamento (Figura 2).

Figura 2: Detalhe da localização dos pontos de amostragem.

Fonte: Google Earth pro

As amostras foram coletadas em três períodos: 18/07/2016 e 22/08/2016, que compreendeu o período seco do ano, e no dia 21/11/2016, que corresponde ao início do período chuvoso (Tabela 1). Todas as amostras foram determinadas em triplicata, ou seja, em três amostras diferentes para o mesmo local.

As variáveis de qualidade de água comparadas entre os pontos foram: cobre, cromo, Chumbo e ferro. Nos sedimentos, as variáveis comparadas foram: presença de metais potencialmente biodisponíveis e metais pseudo-totais. Os metais potencialmente tóxicos foram determinados no laboratório da Universidade Estadual do Maranhão no Campus de Imperatriz Maranhão.

Tabela 1: Precipitação acumulada de 24 horas (P_{24h}), de 15 dias (P_{15d}) e de 30 dias (P_{30d}) antes da coleta das amostras.

Data	P_{24h} (mm)	P_{15d} (mm)	P_{30d} (mm)
18/07/2016	0	20	74
22/08/2016	0	4	19
21/11/2016	18	38	40

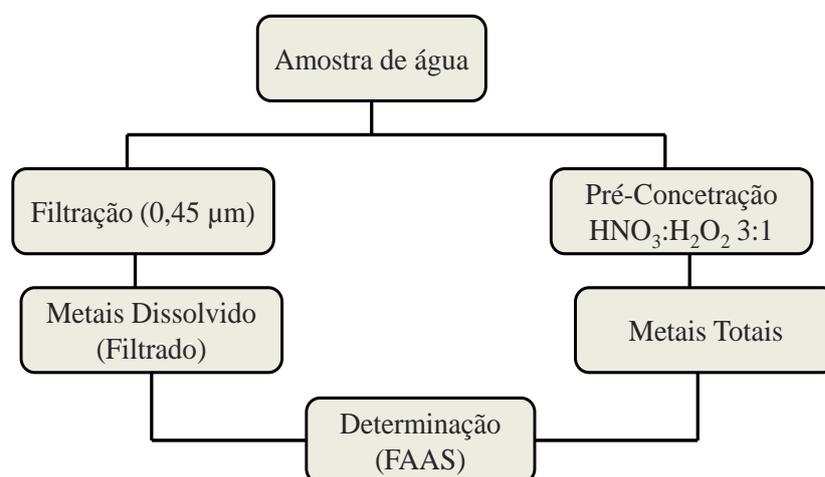
OBS: Precipitação acumulada obtida da média dos valores observados em São Luís e Imperatriz, MS (INMET, 2016).

Toda a água utilizada no estudo foi previamente destilada e purificada em sistema desionizador de água até alta pureza (resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). A limpeza de toda vidraria e do material de coleta foi feita com detergente, lavada com água de torneira, e cinco vezes com água destilada, sendo posteriormente submersa em solução de ácido nítrico a 10 % (v/v) e mantida por 24 horas nessas condições. Após retirado do banho, o material foi lavado com água destilada e enxaguado com água desionizada (CETESB, 1999; BRANDÃO et al., 2011).

As amostragens de água foram realizadas a montante e jusante do lançamento de efluentes de uma siderúrgica, conforme mencionado anteriormente, e aproximadamente três centímetros da superfície da lâmina d'água. Os amostradores foram previamente lavados no laboratório e no próprio local de amostragem (três vezes), segundo as normas da CETESB (1999). As amostras foram coletadas em duas porções de 1L, uma porção foi utilizada para determinação de cor e turbidez. A outra porção foi utilizada na determinação de metais biodisponíveis e totais. Todas as amostras foram acondicionadas em caixa de isopor sob resfriamento. No laboratório, as amostras foram imediatamente filtradas em 0,45 μm e o filtrado foi armazenado sob refrigeração a 4^o C até a ocasião da determinação da concentração das espécies metálicas (CETESB, 1999).

A preparação das amostras para as determinações de metais biodisponíveis e totais foi realizada de acordo com fluxograma da Figura 3. Uma alíquota de 1000 mL foi dividida em duas porções 500 mL, sendo uma porção foi filtrada à vácuo, utilizando-se membranas de acetato de celulose com porosidade 0,45 μm , para a separação da fração dissolvida do material particulado (PARKS et al., 2004). Os primeiros 100 mL foram descartados para tirar possíveis contaminantes presentes no funil de placa de vidro sinterizado, sendo que o filtrado (fração dissolvida) foi armazenado sob refrigeração até a ocasião das análises. Uma alíquota de 500 mL foi pré-concentrada por aquecimento à uma temperatura de 105^o C \pm 1, em chapa aquecedora e digerida com uma mistura de 3:1 de HNO₃ concentrado e H₂O₂. Após a digestão, a amostra foi transferida para balão volumétrico de 25 mL (metais totais), e armazenado sob refrigeração até a ocasião das análises (PARKS et al., 2004; SILVA, 2009; PARRON; PEREIRA, 2011).

Figura 3: Fluxograma das etapas do fracionamento de metais na água



Fonte: Adaptado de (QUINÁGLIA 2012).

O método utilizado neste trabalho para a determinação de metais potencialmente tóxicos na fração biodisponível dos sedimentos foi o proposto por De Paula e Mozeto (2001). Foi transferido aproximadamente 1 g dos sedimentos secos para um erlenmeyer, foram adicionados 25 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e submeteu-se a mistura à agitação em mesa agitadora orbital a 200 RPM por 2 horas.

Completado o tempo de extração, a suspensão foi deixada em repouso por um período necessário para decantação do material sólido, sendo, em seguida, filtrada em papel de filtro quantitativo Whatmam 41 ASHLESS. O filtrado foi recolhido em frasco de polietileno e mantido sob refrigeração até a determinação dos metais.

A abertura da amostra foi adaptada do método descrito por Dos Santos (1999). Pesou-se cerca de 0,5 g dos sedimentos seco a 60° C para um balão de Kjeldhal; sob aquecimento em bloco digestor, adicionou-se ácido nítrico e perclórico numa proporção 3:1(v/v). Deixou-se em repouso durante a noite e decorrido esse tempo, procedeu-se a mineralização da mistura (160° C). Após um breve resfriamento foram adicionados 2 mL de H₂O₂. A digestão foi feita até que o conteúdo do balão adquirisse uma tonalidade clara. Feita a digestão, os extratos ácidos foram esfriados à temperatura ambiente. Em seguida foram filtrados em papel de filtro quantitativo e transferidos para balões volumétricos de 25 mL e o volume completado com água deionizada.

As determinações de Cu, Pb, Fe Cd e Cr nas amostras foram realizadas por espectrometria de absorção atômica nas condições de operação descritas na Tabela 2. Soluções padrão foram utilizadas para a calibração do instrumento, sendo preparadas com base em alíquotas de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹, a concentrações específicas para cada metal.

Tabela 2: Condições de operações do FAAS na determinação de Cu, Pb, Fe e Cr.

Condições	Cu	Pb	Fe	Cr
Comprimento de onda (nm)	324,8	283,3	248,3	357,9
Fenda (nm)	0,5	1,0	0,2	0,5
Lâmpada (mA)*	10	10	12	10
Correto de Background (D ₂)	Sim	Sim	Sim	Sim

*Lâmpada de catodo (HCL) da Shimaduz

Para verificar se houve impacto do lançamento de rejeitos sobre a qualidade de água do córrego, inicialmente realizou-se uma análise de variância ao nível de 5% de probabilidade para os fatores “localização do ponto” e “datas de coleta”. Para as variáveis em que foi obtida significância estatística, a comparação entre as médias prosseguiu seguindo o critério de Gravetter & Wallnau (GRAVETTER; WALLNAU, 1995), onde a diferença estatística entre as médias é obtida quando não há sobreposição dos limites superior e inferior dos erros padrão na comparação das médias.

Resultados e discussões

Para todas as concentrações de metais totais na água foram observadas significâncias estatísticas ($p < 0,01$) para os fatores pontos de coleta, datas de coleta e para a interação entre os fatores (Tabela 3).

Tabela 3: Resultado da análise de variância para a concentração dos metais totais na água.

Variável	Fonte de Variação	F	P
Cr	P	13.888	< 0,01
	D	110.116	< 0,01
	PxD	9.502	< 0,01
Cu	P	136.994	< 0,01
	D	476.609	< 0,01
	PxD	70.038	< 0,01
Pb	P	55.441	< 0,01
	D	282.677	< 0,01
	PxD	41.662	< 0,01
Fe	P	82.735	< 0,01
	D	746.848	< 0,01
	PxD	42.644	< 0,01

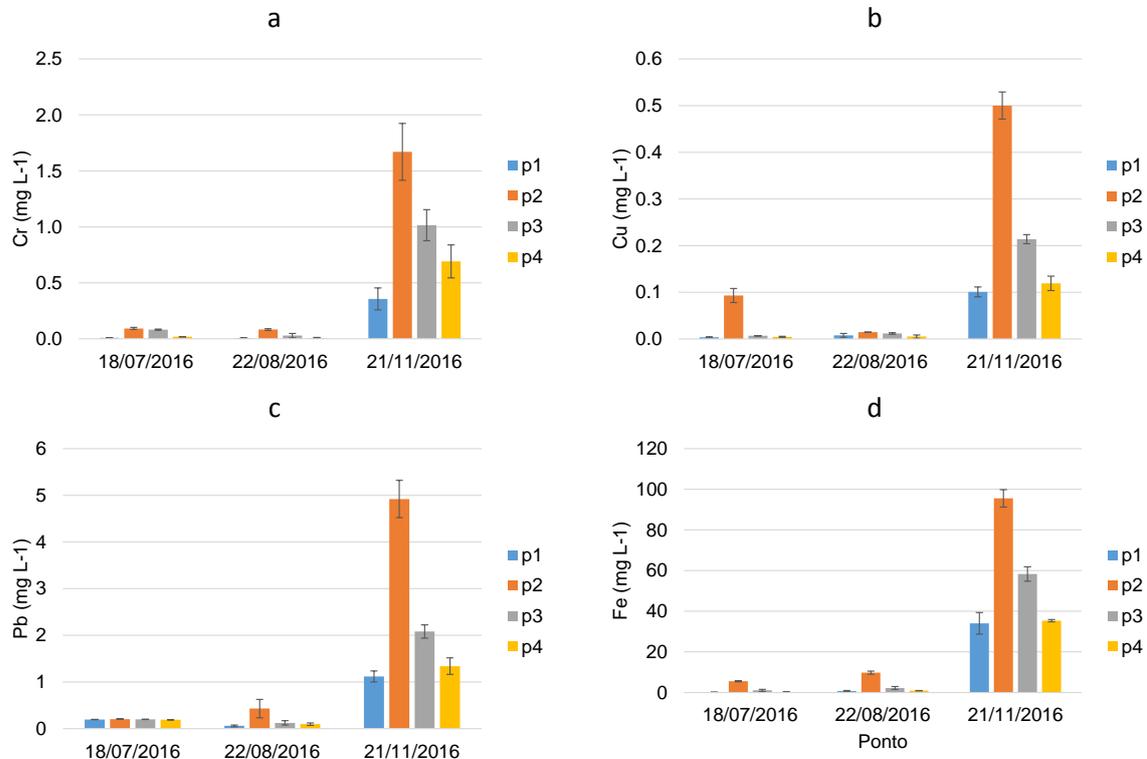
OBS: Cr (Cromo); Cu (Cobre); Pb (Chumbo); Fe (Ferro); P (pontos de coleta); D (datas de coleta); F (F calculado); p (nível de significância estatística).

Pelos resultados da concentração de cromo total na água (Figura 4a), observou-se que a maior média foi encontrada no ponto p2 e na data de 21/11/2016 $1,6703 \pm 0,2542 \text{ mg L}^{-1}$, sendo superior aos encontrados nos demais pontos. Nessa mesma data foram encontradas as médias $1,0153 \pm 0,1387 \text{ mg L}^{-1}$, $0,6913 \pm 0,1469 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,3557 \pm 0,0986 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, para os pontos p3, p4 e p1. Comportamento similar foi observado para as demais datas de análise.

Da mesma forma, as maiores médias das concentrações de cobre total, chumbo total e ferro total, também foram superiores aos demais pontos. Neste período, as concentrações observadas foram de $0,5000 \pm 0,0291 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre, $4,9177 \pm 0,4008 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo e $95,49 \pm 4,28 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro.

Com relação ao cromo biodisponível na água (Figura 5a), a maior concentração média foi encontrada no ponto p2 $0,4202 \pm 0,0181 \text{ mg L}^{-1}$ e p3 $0,3223 \pm 0,0579 \text{ mg L}^{-1}$, sendo superior aos demais pontos p1 $0,257 \pm 0,0272 \text{ mg L}^{-1}$, e p4 $0,05 \pm 0,0006 \text{ mg L}^{-1}$, evidenciando a contribuição do lançamento do metal pela canaleta de rejeito da indústria de gusa.

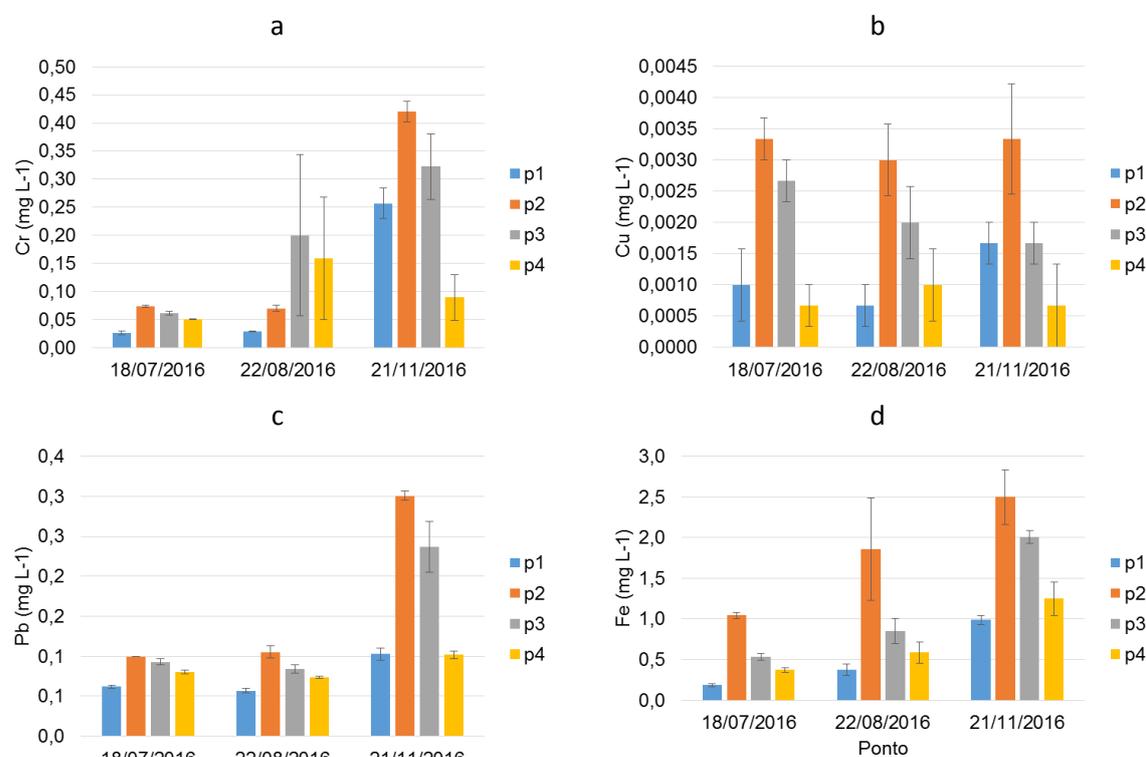
Figura 4. Comparação entre as médias de concentração de cromo total (a), cobre total (b), chumbo total (c) e ferro total (d) na água do córrego Piquia nos pontos, em cada data de coleta.



Fonte: pesquisa de campo

Assim como Cromo biodisponível, os demais metais biodisponíveis apresentaram o mesmo comportamento, com maior concentração média no ponto p2 para 21/11/2016 (Figura 5b, 5c e 5d), sendo superiores aos demais pontos e datas de coleta. Neste período, as concentrações no ponto p2 observadas foram de $0,0033 \pm 0,0009$ mg L⁻¹ de cobre, $0,3007 \pm 0,0058$ mg L⁻¹ de chumbo e $2,5007 \pm 0,3371$ mg L⁻¹ de ferro.

Figura 5. Comparação entre as médias de concentração de cromo biodisponível (a), cobre biodisponível (b), chumbo biodisponível (c) e ferro biodisponível (d) na água do córrego Piquia nos pontos, em cada data de coleta.

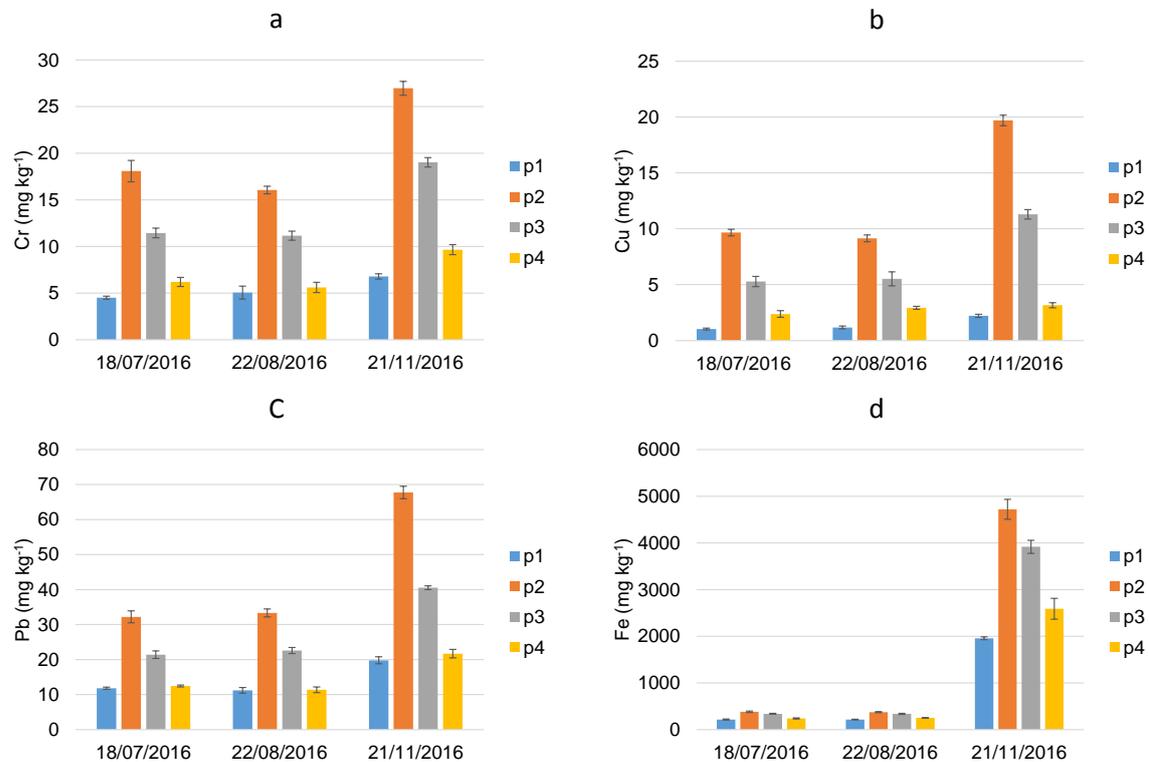


Fonte: pesquisa de campo

Nos resultados do sedimento (Figura 6), observa-se que a concentração de Cromo total apresentou comportamento similar ao encontrado na água, onde a maior concentração média foi observada no ponto p2 para a data de coleta do dia 21/11/2016 (concentração de $26,97 \pm 0,7432$ mg de Cr kg⁻¹), sendo superior aos encontrados nos demais pontos.

Os demais metais avaliados no sedimento apresentaram comportamento análogo ao Cromo total, entretanto com uma maior diferença para o ferro, onde a elevação de sua concentração média no período do início das chuvas foi mais significativa em relação as demais datas. A concentração de Cobre total no ponto p2 ($19,6867 \pm 0,4742$ mg kg⁻¹) para a data de coleta do dia 21/11/2016, também foi superior as observadas nas demais datas de coleta. As concentrações médias de Chumbo e o Ferro total também foram superiores no período chuvoso ($67,7067 \pm 1,784$ mg de Pb kg⁻¹ e $4719,3333 \pm 214,0188$ mg de Fe kg⁻¹, respectivamente), sendo superiores aos valores observados nos demais períodos de coleta.

Figura 6. Comparação entre as médias de concentração de cromo total (a), cobre total (b), chumbo total (c) e ferro total (d) no sedimento do córrego Piquia nos pontos, em cada data de coleta.

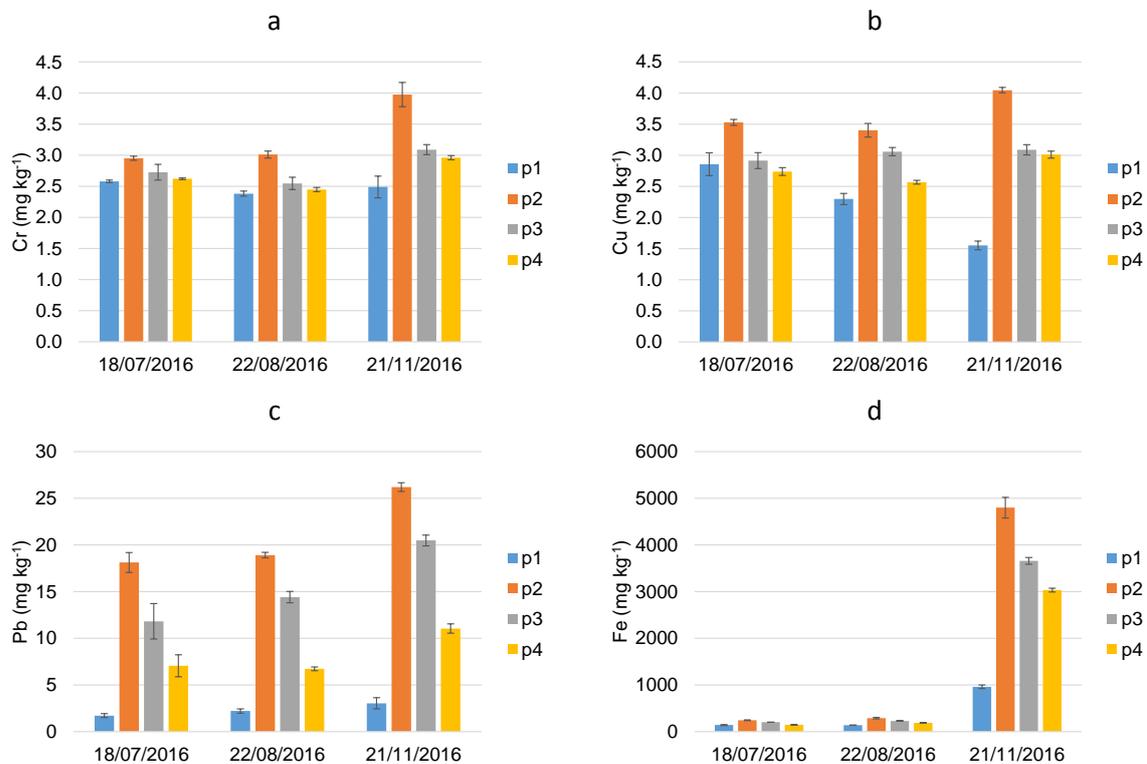


Fonte: pesquisa de campo

No sedimento o estudo dos metais que podem entrar na cadeia biológica como metal biodisponível é de suma importância para verificar os impactos ambientais causados por metais potencialmente tóxicos. Pela figura 7a, observa-se que mesmo a concentração média de Cromo biodisponível apresentando menor variação em relação aos demais pontos quando comparada aos observados na água, a concentração média no p2 (3.9753 ± 0.1957 mg de Cr kg⁻¹) foi superior em relação aos demais pontos do mesmo período ($2,4903 \pm 0,1755$ mg kg⁻¹, $3,09 \pm 0,08$ mg kg⁻¹, mg kg⁻¹ nos pontos p1, p3 e p4 respectivamente). Também, a concentração média de Cobre (figura 9b) foi superior no p2 ($4,0453 \pm 0,0441$ mg kg⁻¹) em relação aos demais pontos. O mesmo comportamento foi observado para o Chumbo.

Já para a concentração média de Ferro (figura 7d), observou-se maior diferença em todos os pontos no período chuvoso quando comparado aos demais períodos. Mas o p2 (concentração média de $2273,8667 \pm 80,0006$ mg de Fe kg⁻¹) para a data de coleta do dia 21/11/2016) ainda foi a de maior valor em comparação aos demais pontos e períodos de coleta. Os resultados indicam que o solo e material particulado depositado no período seco, é levado para o córrego pelas chuvas e precipita para o sedimento, aumentando a fração biodisponível do metal.

Figura 7. Comparação entre as médias de concentração de cromo biodisponível (a), cobre biodisponível (b), chumbo biodisponível (c) e ferro biodisponível (d) no sedimento do córrego Piquia nos pontos, em cada data de coleta.



Fonte: pesquisa de campo

No p1, a montante da canaleta de lançamento da siderúrgica, as concentrações médias observadas em todas as avaliações foram inferiores as do p2 (a jusante do lançamento). Estes resultados indicam que o lançamento do rejeito industrial está influenciando a concentração dos metais, tanto na forma total quanto na forma biodisponível, na água e no sedimento. A indústria que produz ferro gusa, utilizando minério de ferro oriundo da Serra dos Carajás, pode explicar a presença significativa de metais na água do rejeito. A alta concentração de metais nos efluentes líquidos ocorre devido ao resfriamento e lavagem do gás de alto-forno e pela granulação da escória. Estes processos resultam em líquido de cor amoniaca, com presença de amônia, cianeto, fenóis, óleos e graxas, metais (principalmente ferro e chumbo, além de vestígios de arsênio, cádmio, cobre, cromo e selênio), e de altas temperaturas (na faixa de 55°C), o que diminui a concentração dos gases dissolvidos (JACOMINO, 2002).

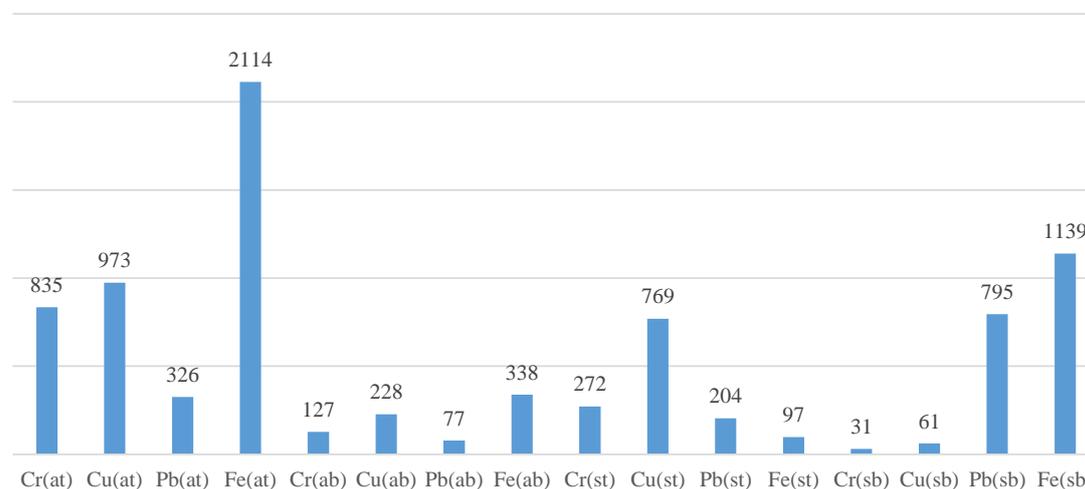
Outro comportamento importante é do aumento no período chuvoso o que demonstra também uma significativa contribuição da poluição difusa, com o carreamento dos metais do solo para o leito do manancial. Para o ferro total na água, por exemplo, em uma distância de 50 metros entre o ponto p1 e p2, verificou-se um aumento de quase 5 vezes na concentração desse metal no sedimento, evidenciando o potencial impacto dos rejeitos industriais dessa atividade.

Observou-se também que no período chuvoso, que mesmo no p1 que está à montante do lançamento, houve aumento significativo da concentração de metais. Este comportamento pode estar relacionado ao setor de lavagem de minério proveniente da VALE que era situado na margem do córrego, à montante do p1 a cerca de 200 metros. Durante muitos anos foram depositados neste local, os rejeitos que se acumularam, somando-se a grande quantidade de material particulado e fuligem liberado pelos fornos siderúrgicos (ARTICULAÇÃO INTERNACIONAL DOS ATINGIDOS PELA VALE, 2013). Ao precipitarem no solo são facilmente transportados no escoamento superficial durante o período chuvoso, o que pode explicar as altas concentrações obtidas na água do manancial mesmo à montante do lançamento. Baseado nos padrões do CONAMA 357/2005 para os elementos analisados, o córrego está classificado como classe IV pois está acima dos valores de referência (BRASIL, 2005).

Para os metais biodisponíveis a diferença pode ser observada utilizando o Ferro como referência no p1 na data da coleta do dia 21/11/2016 (início do período chuvoso), a concentração média de Ferro biodisponível apresentou valor de $0,986 \pm 0,0577 \text{ mg L}^{-1}$ na água e de $875,9 \pm 20,6001 \text{ mg kg}^{-1}$ no sedimento, em comparação com o p2 $2,5007 \pm 0,3371 \text{ mg L}^{-1}$ na água e de $2273,8667 \pm 80,0006 \text{ mg kg}^{-1}$ no sedimento, ou seja, um aumento médio de 2,5 vezes tanto para água quanto para o sedimento. Estes resultados demonstram os impactos que os rejeitos industriais de siderurgia, sem o devido tratamento, podem ocasionar na concentração de metais na água do córrego.

Como pode ser observado na Figura 8, que as variações médias mais significativas na concentração dos metais analisados do ponto p1 para p2, foram para a para a concentração total na água, sendo de mais de 800% para o cromo, mais de 900% para o cobre, mais de 300% para o chumbo e mais de 2000% para o ferro.

Figura 8. Variação percentual média na concentração de cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e ferro (Fe) do ponto p1 para p2, sendo o total na água (at), biodisponível na água (ab), total no sedimento (st) e biodisponível no sedimento (sb)

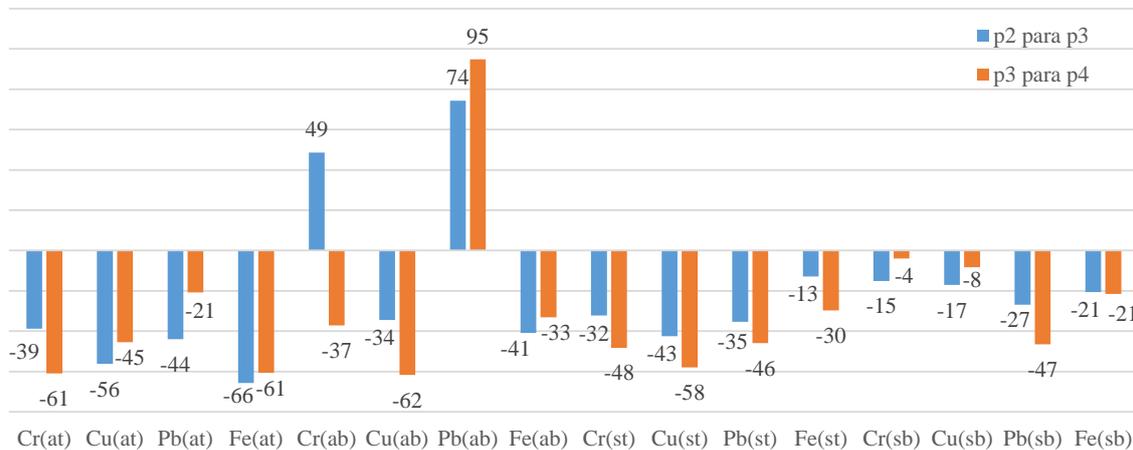


Fonte: pesquisa de campo

Embora em menor magnitude, os mesmos comportamentos foram observados para os elementos biodisponíveis na água. Já o maior incremento percentual observado na concentração total nos sedimentos, do ponto p1 para o p2, foi para o cobre (mais de 700% de incremento), enquanto para a concentração dos metais biodisponíveis nos sedimentos, os maiores incrementos foram obtidos para o ferro (mais de 1000%) e para o chumbo (quase 800%).

Outro fator a se destacar foi a capacidade de autodepuração observada no córrego. A medida em que se distancia do ponto de lançamento, a concentração dos metais foi diminuindo, possivelmente em função da adsorção e precipitação para o sedimento (Figura 9).

Figura 9. Variação percentual média na concentração de cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e ferro (Fe) do ponto p2 para p3 e de p3 para p4, sendo o total na água (at), biodisponível na água (ab), total no sedimento (st) e biodisponível no sedimento (sb).



Pode-se observar (Figura 9) que, para a maioria das variáveis analisadas, houve decréscimo na concentração de metais dos pontos p2 para p3 e de p3 para p4. Somente para as variáveis cromo biodisponível na água, do ponto p2 para p3, e para o chumbo biodisponível, do ponto p2 para p3 e de p3 para p4, houveram acréscimos na concentração média.

Os valores encontrados para metais totais na água em todos os pontos de coletas na data do dia 21/11/2016 (início do período chuvoso), incluindo os pontos a montante e a jusante, estão classificados como classe IV de acordo com o CONAMA N° 357 de 7 de março de 2005. Os valores da portaria para Cromo, Cobre, Chumbo e Ferro são respectivamente $0,013 \text{ mg L}^{-1}$, $0,050 \text{ mg L}^{-1}$, $0,033 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,000 \text{ mg L}^{-1}$, os valores comparados com o da figura 6, verifica-se que estão elevados acima da portaria, impedindo ao uso do córrego para atividades de contato direto.

O papel significativo que os sedimentos desempenham nos ecossistemas aquáticos é bem conhecido. Além de fornecerem habitat para muitos organismos aquáticos, atuam também como fonte e depósito de materiais orgânicos e inorgânicos. De acordo com o tempo de residência na água do córrego, pode ocorrer maior ou menor sedimentação dos materiais orgânicos e inorgânicos trazidos via entradas pontuais ou difusas. Uma vez sedimentados, esses metais podem ser novamente disponibilizados para a coluna d'água, graças a reações de oxi-redução, ou a processos de re-suspensão de origem física (correnteza), biológica (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) e humana (dragagem e navegação) (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006).

Deve-se, também, salientar a possibilidade de remoção e suspensão dos materiais orgânicos e inorgânicos nos sedimentos, devido ao aumento do fluxo de água ocasionado pelas chuvas (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2002), situação esta, observada na época de coleta das amostras. A legislação ambiental brasileira ainda não dispõe de critérios de qualidade para sedimento e também não existem dados de Nível de Base Natural (NBN ou background) para as variáveis determinados nos sedimentos das regiões em estudo. Sendo assim, para efeito de comparação e para uma aproximação sobre as consequências dos teores de metais nos sedimentos, pode-se comparar estes resultados com os critérios estabelecidos pelo National Oceanic and Atmospheric and

Administration (NOAA, 2008 apud BELO; QUINÁIA; PLETSCH, 2010). As concentrações dos metais, com base no NOAA (2008), revelaram que as concentrações médias de ferro foram sempre inferiores ao SEL (Several Effect Level, no português, Efeito de Grau Severo) em todos os pontos avaliados.

Para Campagna, (2005), concentrações de ferro total no sedimento abaixo de 17000 mg kg⁻¹ é classificado como não poluído. Para o metal cobre, os pontos apresentaram concentrações inferiores ao TEL (Threshold Effects Levels, no português, Valores Abaixo dos quais Efeitos Adversos são Raramente Esperados) de 35,7 mg kg⁻¹, mesmo para o período chuvoso. Observou-se que o valor de cromo se encontra abaixo do TEL de 37,3 mg kg⁻¹ nos pontos estudados, mesmo para o período do início das chuvas à jusante do lançamento p2.

Para o chumbo foi encontrado em valores superiores ao TEL de 35,0 mg kg⁻¹ apenas para o ponto p2 (67,7067±1,784 mg kg⁻¹) e p3 (40,5167±0,530 mg kg⁻¹) na data da coleta do dia 21/11/2016. Entretanto, ainda ficaram abaixo do PEL de 91,3 mg kg⁻¹. Com estes resultados, embora observou-se incremento significativo do lançamento de efluentes da indústria siderúrgica na água do córrego, somente o chumbo total na água no ponto p2 no período chuvoso apresentou concentração acima dos padrões da NOAA (2008) apud (BELO; QUINÁIA; PLETSCH, 2010).

Considerações finais

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- A concentração média de cromo, cobre, chumbo e ferro na água e nos sedimentos do córrego Piquiá foram impactados pelo lançamento de efluentes de indústria siderúrgica;
- Com base em três avaliações realizadas em épocas diferentes do ano, observou-se incrementos médios na concentração variando de 325 a mais de 2114% nos metais totais na água e de 77 a 338% nos metais biodisponíveis na água. Também incrementou de 97 a 769% na concentração média de metais totais nos sedimentos e de 31 a 1139% nos metais biodisponíveis nos sedimentos.
- A poluição difusa devido ao carreamento de metais pelo escoamento superficial no período chuvoso também contribuiu significativamente com o aumento da concentração média dos metais avaliados, em relação ao período mais seco do ano.

Referências bibliográficas

ARTICULAÇÃO INTERNACIONAL DOS ATINGIDOS PELA VALE. **Relatório de Insustentabilidade da Vale 2012**, 2013. . Disponível em: <www.atingidospelavale.wordpress.com>.

BELO, A.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCH, A. L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. **Química nova**, v. 33, n. 3, p. 613–617, 2010.

BORGES, A. C.; DIAS, J. C.; MACHADO, W.; PATCHINEELAM, S. R.; SELLA, S. M. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 66, 2007.

BRANDÃO, C. J.; BOTELHO, M.; SATO, M.; LAMPARELLI, M. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. **São Paulo: CETESB**, 2011.

CAMPAGNA, A. F. **Toxicidade dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio monjolinho (são carlos-sp): ênfase nas substâncias cobre, aldrin e heptacloro**. 2005. Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://biblioteca.unifacef.com.br/link/?id=76732>>. Acesso em: 23 fev. 2017.

CARAPETO, C. **Poluição das águas: causas e efeitos**. [s.l.] Universidade Aberta, 1999.

BRASIL, **Resolução CONAMA nº357**, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.

CETESB. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo, 1999. . . Acesso em: 18 set. 2016.

CORTECCI, G. Geologia e saúde. v. 01, p. 30, 2009.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M.; ESPINDOLA, E. L.; OTHERS. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio betari no parque estadual turístico do alto ribeira-petar, são paulo, Brasil. **Química nova**, v. 29, n. 1, p. 40, 2006.

CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. do C. Comparação entre os teores de matéria orgânica e as concentrações de nutrientes e metais pesados no sedimento de dois sistemas lóticos do Vale do Ribeira de Iguape, SP. **Revista de Engenharia Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 24–40, 2008.

DE OLIVEIRA, M. R.; HORN, A. H. Comparação da concentração de metais pesados nas águas do rio são francisco em três marias, desde 1991 até hoje, relacionando a atuação da cmm-três marias. **Revista Geonomos**, v. 14, n. 2, 2013. Disponível em: <<http://general.igc.ufmg.br/portaldeperiodicos/index.php/geonomos/article/view/110>>. Acesso em: 19 set. 2016.

DE SOUZA, J. R.; DE MORAES, M. E. B.; SONODA, S. L.; SANTOS, H. C. R. G. A importância da qualidade da água e os seus múltiplos usos: caso Rio Almada, sul da Bahia, Brasil. **REDE-Revista Eletrônica do Prodepa**, v. 8, n. 01, 2014. Disponível em: <<http://periodicos.ufc.br/index.php/rede/article/view/1115>>. Acesso em: 18 set. 2016.

DEPAULA, F. C.; MOZETO, A. A. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 9, p. 1139–1151, 2001.

DOS SANTOS, A. **Distribuição de metais no reservatório de captação de água superficial anhumas-américo brasileiro-sp**. 1999. 1999.

GRAVETTER, F. J.; WALLNAU, L. B. Correlation and regression. **Statistics for the behavioral sciences**, v. 4, p. 499–545, 1995.

JACOMINO, V. M. F. **Controle ambiental das indústrias de produção de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal; projeto minas ambiente.** Segrac, 2002.

LERIPIO, A. **Gerenciamento de resíduos, 2004.** <http://www.eps.ufsc.br/~lgqa/Coferecidos.html>
Acesso em: 12 dez. 2016.

MANCE, G. **Pollution threat of heavy metals in aquatic environments.** Springer Science & Business Media, 2012.

MARENGONI, N. G.; WILD, M. B.; JUNIOR, A. C. G.; VIVIAN, M. M. P. S.; DE MOURA, M. C. Bioacumulação de metais pesados em tilápia do nilo e retenção no solo e sedimento dos viveiros com adição de probióticos na dieta= bioaccumulation of heavy metals in nile tilapia and concentrations in soil and sediment of the ponds with addition... **Bioscience Journal**, v. 30, n. 4, 2014. Disponível em: <<http://www.seer.ufu.br/index.php/biosciencejournal/article/view/22022>>. Acesso em: 18 set. 2016.

MARGALEF, R.; OTHERS. **Limnology now: a paradigm of planetary problems.** Elsevier Sci., New York. 553 p.

MILANEZ, B.; PORTO, M. F. de S. Gestão Ambiental e Siderurgia: limites e desafios no contexto da globalização. **Revista de gestão social e ambiental**, v. 3, n. 1, p. 4–21, 2009.

PARKS, J. L.; MCNEILL, L. S.; FREY, M.; EATON, A. D.; HAGHANI, A.; RAMIREZ, L.; EDWARDS, M. Determination of Total Chromium in Environmental Water Samples. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2827–2838, 2004.

PARRON, L. M.; PEREIRA, C. M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química da água.** 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Daphne_Muniz/publication/280839473_Manual_de_procedimentos_de_amostragem_e_analise_fisico-quimica_de_agua/links/55c8d21408aebc967df9043f.pdf>. Acesso em: 28 set. 2016.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis de basais de concentração de metais.** 1. ed. São Paulo SP: biblioteca24horas, 2012. v. 1

REBOUÇAS, A. da C.; BRAGA, B. P. F.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no brasil: capital ecológico, uso e conservação.** Escrituras, 2002.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental.** Artmed Editora, 2009.

SÁNCHEZ, L. E. **Avaliação de impacto ambiental.** 2º edição ed. Oficina de Textos, 2015.

SILVA, F. C. D. S. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Editor Técnico. Embrapa Informação Tecnológica. Brasília, DF. 2009.

TERRA FILHO, M.; KITAMURA, S. Câncer pleuropulmonar ocupacional. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/jbpneu/v32s2/a10v32s2.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2016.

