

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE CONSTRUÍDO

MARÍA TERESA ALEJANDRA DIAZ FIGUEROA

METAIS PESADOS E QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO
RIO PARAIBUNA – MG

JUIZ DE FORA

2022

MARÍA TERESA ALEJANDRA DIAZ FIGUEROA

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Diaz Figueroa, María Teresa Alejandra.
Metais pesados e qualidade da água da bacia hidrográfica do Rio Paraibuna– MG / María Teresa Alejandra Diaz Figueroa. -- 2022.
106 p. : il.

Orientador: César Henrique Barra Rocha
Coorientador: Antoine Philippe Casquin
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Faculdade de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Ambiente Construído, 2022.

1. Monitoramento ambiental. 2. Cádmio Total. 3. Zinco Total. I. Barra Rocha, César Henrique , orient. II. Philippe Casquin, Antoine, coorient. III. Título.

**METAIS PESADOS E QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO
RIO PARAIBUNA – MG**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente Construído, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ambiente Construído.

Área de concentração: Técnicas do Ambiente Construído.

Orientador: Prof. Dr. César Henrique Barra Rocha.

Co-orientador: Dr. Antoine Philippe Casquin

JUIZ DE FORA

2022

Dedico estas páginas a minha amiga Ofelia Wong por seu exemplo de mulher profissional e que sempre me incentivou na minha procura de conhecimentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e à vida pela força e coragem que me proporcionam em todos os momentos da minha vida, principalmente nos mais difíceis.

Da mesma forma, quero agradecer à minha família, meu maior apoio, aqueles que com seu amor e incentivo foram capazes de tornar meus dias longe deles mais suportáveis. Minha mãe, uma das mulheres mais fortes e corajosas que já conheci. Meu pai, meu melhor amigo e meu conselheiro. Meu filho, minha maior motivação. Meu irmão, minha referência e inspiração. Minha cunhada e meus sobrinhos por complementarem minha vida com mais amor.

Quero mencionar minha grande amiga Aldetania Torres, que me fez sentir parte de sua família sempre, e a pessoa que me deu as palavras que eu precisava nos momentos mais difíceis.

Agradeço especialmente ao Kevin, uma pessoa que voltou à minha vida para torná-la ainda melhor e cuidar de mim, mesmo estando longe de nossas famílias.

Quero agradecer ao meu orientador, o prof. César Barra Rocha, que desde a primeira vez que o vi me motivou a voltar ao Brasil e estudar na UFJF, a qual gostava tanto. Ele nunca duvidou que eu pudesse voltar e ter uma chance no mestrado. Muitas vezes penso que se houvesse mais professores assim, nenhum aluno hesitaria em tentar mais desafios em sua vida. Também quero mencionar o meu co-orientador, Dr. Antoine Casquin, que não hesitou em me apoiar e foi peça fundamental para concluir meu mestrado.

Aos meus colegas Lucas e Fábio, integrantes do Núcleo de Análise Geoambiental (NAGEA), que sempre estiveram dispostos a colaborar comigo desde o primeiro dia em que entrei na UFJF e pelo apoio nesta dissertação também. Também quero agradecer a algumas amigas peruanas: Magda, que me motivou a estudar no Brasil. Anita e Gloria, mulheres corajosas que sempre tiveram palavras de incentivo para mim.

Obrigado também aos professores que participaram da minha banca de mestrado e que ajudaram a tornar melhor o manuscrito final desse trabalho: o Prof. Dr. Fábio de Oliveira Sanches e a Prof. Dr. Vivian Gemiliano Pinto.

Meus reconhecimentos à Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente Construído- PROAC e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa de mestrado.

RESUMO

Em áreas urbanas, como resultado da industrialização e da urbanização, os níveis atuais de metais pesados nos corpos d'água podem ser elevados em relação aos níveis que ocorrem naturalmente. Águas oriundas das indústrias e águas de drenagem pluvial urbana podem conter concentrações elevadas de metais pesados, tornando necessário o monitoramento de qualidade das águas dos rios das áreas urbanas como no caso do rio Paraibuna. O objetivo geral deste trabalho é avaliar as concentrações dos metais pesados encontrados no rio Paraibuna, entre o ano de 1997 a 2020. A metodologia deste trabalho está dividida em duas partes. A primeira consiste na parte do SIG, que permitiu a delimitação da bacia hidrográfica do rio Paraibuna, o mapa de uso e cobertura do solo e a elaboração do mapa de empresas potencialmente poluidoras. A segunda parte consiste na parte da análise da variabilidade espacial e temporal das concentrações de Arsênio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em 5 estações de monitoramento ao longo do rio Paraibuna (MG), os dados usados neste trabalho, contém séries históricas de dados de monitoramento da qualidade das águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Paraibuna realizadas pelo IGAM. A comparação das concentrações medidas com os critérios da legislação ambiental, estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 mostrou que o Cd, o Zn e o Pb são os parâmetros que requerem maior atenção. Posteriormente, pudemos concluir que a sub-bacia hidrográfica de contribuição do ponto de monitoramento BS002 e BS006 está preservado quanto aos impactos de efluentes industriais e do esgoto doméstico. Pelo contrário, como a área industrializada e urbana de Juiz de Fora impactou sobremaneira as sub-bacias dos pontos de monitoramento BS083, BS017, BS018.

PALAVRAS-CHAVE: Cádmio Total. Zinco Total. Monitoramento ambiental.

ABSTRACT

In urban areas, because of industrialization and urbanization, current levels of heavy metals in water bodies may be elevated relative to naturally occurring levels. Water from industries and urban rainwater drainage may contain high concentrations of heavy metals, making it necessary to monitor the quality of water in rivers in urban areas, as in the case of the Paraibuna River. The general objective of this work is to evaluate the concentrations of heavy metals found in the Paraibuna River, between 1997 and 2020. The methodology of this work is divided into two parts. The first consists of the GIS part, which allowed the delimitation of the Paraibuna river basin, the land use and land cover map and the elaboration of a map of potentially polluting companies. The second part consists of the analysis of the spatial and temporal variability of Arsenic (Ar), Cadmium (Cd), Lead (Pb), Nickel (Ni) and Zinc (Zn) concentrations in 5 monitoring stations along the Paraibuna River (MG), the data used in this work, contains historical series of data for monitoring the quality of surface waters in the Paraibuna river basin carried out by IGAM. The comparison of the measured concentrations with the criteria of the environmental legislation, established in the CONAMA Resolution 357/2005 showed that the Cd, the Zn and the Pb are the parameters that require more attention. Subsequently, we were able to conclude that the sub-basin of contribution from the monitoring point BS002 and BS006 is preserved in terms of the impacts of industrial effluents and domestic sewage. On the contrary, as the industrialized and urban area of Juiz de Fora greatly impacted the sub-basins of the monitoring points BS083, BS017, BS018.

KEYWORDS: Total Cadmium. Total Zinc. Environmental monitoring.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	- 11 -
1.1	IDENTIFICAÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TEMA/PROBLEMA	- 13 -
1.2	OBJETIVOS	- 17 -
1.2.1	Objetivo Geral.....	- 17 -
1.2.2	Objetivos Específicos	- 17 -
2	REFERENCIAL TEÓRICO	- 18 -
2.1	METAIS PESADOS.....	- 19 -
2.1.1	Chumbo (Pb).....	- 25 -
2.1.2	Cromo (Cr).....	- 26 -
2.1.3	Cobre (Cu)	- 27 -
2.1.4	Cádmio (Cd)	- 27 -
2.1.5	Arsênio (Ar).....	- 28 -
2.1.6	Zinco (Zn).....	- 29 -
2.1.7	Níquel (Ni).....	- 30 -
2.1.8	Mercúrio (Hg).....	- 30 -
2.2	MEIO AQUÁTICO	- 31 -
2.2.1	Biogeoquímica dos metais em ambiente aquáticos	- 35 -
2.2.2	Parâmetros que influenciam presença de metais nos corpos de água.....	- 35 -
2.2.3	Processos Físicos de Transporte	- 39 -
2.3	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	- 43 -
3	MATERIAIS E MÉTODOS	- 47 -
3.1	ÁREA DE ESTUDO	- 50 -
3.1.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.....	- 51 -
3.1.2	CARACTERÍSTICAS ANTROPOGÊNICAS	- 58 -
3.2	ESTATÍSTICA	- 70 -
3.2.1	Estatística não paramétrica	- 70 -
3.2.2	Teste de Kruskal-Wallis	- 70 -
3.2.3	Teste post-hoc de Dunn	- 71 -
3.2.4	Teste de Mann-Kendall e Estimativas de inclinação de Sen	- 72 -
3.2.5	Estudo de correlação: coeficiente de Spearman.....	- 72 -
3.3	APLICAÇÃO DA ESTATÍSTICA NÃO PARAMÉTRICA: EVOLUÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL (LONGO PRAZO).	- 73 -
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	- 75 -
4.1	DADOS DISPONÍVEIS: DETECÇÕES DE METAIS PESADOS E COMPARAÇÃO COM A RESOLUÇÃO 357/2005.....	- 75 -

4.2	EVOLUÇÃO ESPACIAL DAS CONCENTRAÇÕES.....	- 80 -
4.2.1	Cadmio.....	- 83 -
4.2.2	Chumbo.....	- 84 -
4.2.3	Níquel.....	- 84 -
4.2.4	Zinco	- 85 -
4.3	EVOLUÇÃO TEMPORAL DE LONGO PRAZO: ESTUDO DE TENDENCIA .-	86
-		
4.4	CORRELAÇÃO: CÁDMIO E ZINCO	- 90 -
4.5	PROBLEMÁTICA DOS METAIS PESADOS NA AMÉRICA DO SUL	- 92 -
5	CONCLUSÃO	- 94 -
6	RECOMENDAÇÕES	- 96 -
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 97 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo conceitual genérico para avaliação de risco de metais	- 22 -
Figura 2. Uma estrutura de modelo generalizado para o destino e transporte de produtos químicos em um sistema aquático	- 34 -
Figura 3. Distribuição genérica dos sólidos presentes nas águas naturais	- 37 -
Figura 4. Representação da difusão molecular	- 40 -
Figura 5. Perfis de velocidade de advecção e dispersão em um canal.	- 41 -
Figura 6. Volume da unidade de água (volume de controle).....	- 42 -
Figura 8. Mapa de Localização da BHRP	- 53 -
Figura 9. Mapa de uso e cobertura da BHRP.	- 56 -
Figura 10. Fluxo do Processo: Mapa de Cobertura	- 58 -
Figura 11. Empreendimentos potencialmente poluidores da Sub-bacia BS006.....	- 66 -
Figura 12. Empreendimentos potencialmente poluidores da Sub-bacia BS083.....	- 67 -
Figura 13. Empreendimentos potencialmente poluidores da Sub-bacia BS017.....	- 68 -
Figura 14. Empreendimentos potencialmente poluidores da Sub-bacia BS018.....	- 69 -
Figura 15. Teste de Kruskal-Wallis.....	- 71 -
Figura 16. Diagramas de dispersão	- 73 -
Figura 17. Número de medições totais e acima do limite de detecção.....	- 76 -
Figura 18. Porcentagem das medições inferiores e superiores ao limite da Classe 2.....	- 78 -
Figura 19. Evolução espacial dos metais pesados	- 82 -
Figura 20. Estudo de tendência do Cádmio Total	- 87 -
Figura 21. Estudo de tendência do Zinco Total.....	- 88 -
Figura 22. Relação entre concentrações do Cádmio e Zinco nos pontos de monitoramento BS083-BS017-BS018.....	- 91 -

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais atividades industriais geradoras de metais pesados.	- 19 -
Tabela 2. Sintomas típicos de envenenamento e níveis máximos de contaminação (NCMs) estabelecidos pela United States Environmental Protection Agency (USEPA).....	- 20 -
Tabela 3. Enquadramento dos cursos d'água pela Resolução CONAMA 357/2005 – Metais pesados.	- 46 -
Tabela 4. Localização das estações de monitoramento estudadas.....	- 48 -
Tabela 5. Classes de uso da terra.....	- 54 -
Tabela 6. Dados de Retirada – 2020 (m ³ /s).....	- 60 -
Tabela 7. Dados de Consumo – 2020 (m ³ /s).....	- 60 -
Tabela 9. Tabela das concentrações variantes dos metais pesados (ug/L).....	- 79 -

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a população é testemunha da contaminação ambiental, sendo a atividade humana a principal causa do problema. Em alguns casos, as vantagens trazidas pelo desenvolvimento dessas atividades não justificam os danos que podem trazer ao próprio meio ambiente e ao homem. Devido ao potencial perigo de exposição de compostos originados por estas atividades antrópicas, é relevante o controle e monitoramento de descargas ou emissões contendo quaisquer substâncias tóxicas no ecossistema.

A importância da conservação dos recursos hídricos tem levado muitos profissionais a se concentrarem no estudo da qualidade da água, para criar medidas de mitigação e controle dos impactos antrópicos. Os contaminantes inorgânicos ou elementos traço têm ganhado uma visibilidade maior, comumente conhecidos por metais pesados, devido a sua toxicidade e capacidade de bioacumulação que geram impactos significativos na biota aquática e na saúde das pessoas (FAN et al., 2016).

Os seres humanos, os animais e a vegetação evoluíram na presença de metais e estão adaptados e tolerantes a certos metais dependendo das doses. Como resultado da industrialização, os níveis atuais de metais podem ser elevados em relação aos níveis que ocorrem naturalmente. Tal como a combustão de combustíveis líquidos que liberam quantidades significativas de níquel, cádmio e zinco ao meio ambiente. Além disso, as águas pluviais urbanas contêm grandes concentrações de zinco e chumbo, enquanto as partes mais contaminadas do escoamento urbano superficial incluem: cádmio, cobre, níquel e arsênio, que prejudicam a qualidade dos corpos d'água receptores. A indústria metalúrgica, principalmente as siderúrgicas de Zinco, são fontes comuns de Zinco e as indústrias fabricantes de baterias são fontes mais frequentes de cádmio (MILIK; PASELA, 2018). Ademais, as dietas de humanos e animais são diversas, mudam ao longo do tempo e pode haver grande variabilidade na ingestão dietética de alguns metais, por exemplo em frutos do mar, resultando em variabilidade temporal, geográfica ou variabilidade cultural. Também o nível de uma substância tóxica no meio ambiente depende da quantidade que é liberada e dos processos que induzem sua transformação e transporte.

Na região de Ucayali, precisamente na bacia do rio Aguaytía e na bacia do rio Abujao, localizada na Amazônia peruana, onde há extração ilegal de ouro (Brack et al., 2011), a contaminação por mercúrio está afetando os peixes devido às ações antrópicas, e aos habitantes da região, devido ao seu consumo como parte de sua dieta (Raimann et al., 2014; Faial et al.,

2018; Manavi e Mazunder, 2018). Os registros de consumo por pessoa em uma comunidade nativa nesta região estão sujeitos a uma exposição "extremamente alta", por causa do uso massivo e dependência de peixes em dietas permanentes (Ashe, 2012; Zuloaga et al., 2015).

Os valores para cada espécie de peixe são comparados com relação à concentração máxima admissível no músculo de 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para peixes frescos estabelecida pela União Europeia (UE, 2017). O outro valor considerado para comparação é o valor limite de concentração máxima admissível de 0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2004). O risco à saúde humana devido ao consumo de músculo de peixes com mercúrio é avaliado normalmente levando-se em consideração o que é estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS, 2003).

Mosquera-Guerra et al. (2015) apontam que o consumo de peixes denominados *C. macropterus* (mais conhecido como "mota") pode causar risco à saúde dos habitantes que o consomem (preferido por 91% das famílias nesta comunidade), pois concentram mercúrio em seu músculo. Esta espécie também é usada como isca para vertebrados aquáticos como golfinhos de rio, peixes-boi e jacarés no Brasil e no Peru. Este é um exemplo de como um problema que surge em uma região pode se espalhar para outra com muita facilidade.

Há também casos de contaminação por metais pesados em bacias hidrográficas de rios urbanos. Segundo o relatório de situação da Bacia do rio Paraíba do Sul (2020), a cidade de Juiz de Fora apresenta um histórico de acidentes causados por cargas de despejos industriais, o que poderia ser a causa da sua contaminação por metais pesados (CEIVAP, 2020). Da mesma forma, segundo a Companhia de Saneamento Municipal de Juiz de Fora (Cesama), as principais fontes poluidoras atualmente são os efluentes industriais, o esgoto doméstico e os resíduos dos postos de combustíveis. Dito isso, acredita-se que exista a necessidade urgente do monitoramento de qualidade das águas, de corpos d'água tão importantes como os rios nas áreas urbanas. Por essa razão, o interesse de estudar os metais pesados no rio Paraibuna, o principal receptor dos efluentes da região de Juiz de Fora.

Com o presente trabalho, buscou-se analisar as concentrações dos metais pesados de Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Mercúrio, Níquel e Zinco, do rio Paraibuna, no município de Juiz de Fora, recompilados de cinco pontos de monitoramento de qualidade de águas superficiais, durante o período 1997–2020. Outrossim, avaliar temporal e espacialmente as concentrações dos metais pesados, relacionando com as medições das vazões correspondes à área de estudo; relacionar a avaliação aos critérios da legislação ambiental, estabelecidos na

Resolução CONAMA 357/2005; e identificar outros parâmetros de qualidade da água que indiquem contaminação na área de estudo.

O método frequente de avaliação de qualidade da água consiste em medir múltiplos parâmetros de poluentes em diferentes estações de monitoramento, de características topográficas distintas, com frequência periódica. Além disso, pode-se dizer que atualmente tem-se observado um grande aumento na disponibilidade de informação em nosso cotidiano. A informação circula entre nós a uma velocidade que seria inconcebível até alguns anos atrás e tende a aumentar ainda mais (CERQUEIRA et al., 2001).

Como é o caso da Agência Nacional de Águas (ANA), tendo como referência a Lei nº 12.527, de 18 de novembro de 2011, conhecida como Lei de Acesso à Informação (LAI), que disponibiliza dados e informações sob sua responsabilidade, o Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (SNIRH) é um dos instrumentos de gestão previstos na Política Nacional de Recursos Hídricos, contendo um amplo sistema de coleta, tratamento, armazenamento e recuperação de informações sobre recursos hídricos. Um dos princípios básicos do SNIRH é a disponibilização de dados e informações sobre recursos hídricos a toda a sociedade, sendo estes, apenas, mais uma forma de disponibilização (www.snirh.gov.br). A abertura de dados da ANA garante os princípios da publicidade e da transparência da administração pública (ANA, 2020).

Por esse motivo, se considera nesta pesquisa que o mais importante é como tratar essa informação de modo eficiente de forma que sejam convertidas em informação útil por meio de métodos matemáticos e estatísticos eficientes a fim de melhorar a gestão dos recursos hídricos e sua qualidade ambiental.

1.1 IDENTIFICAÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TEMA/PROBLEMA

As características físicas, químicas, biológicas e radiológicas das águas naturais traduzem diversos processos que ocorrem no corpo hídrico e na bacia hidrográfica, como consequência das mencionadas capacidades de dissolução de ampla gama de substâncias e de transporte pelo escoamento superficial e subterrâneo (LIBÂNIO, 2010). Por esta razão, a água é alterada temporal e espacialmente, diferenciando-se de outros materiais.

Libânio (2010), narra que ainda que a comprovação da água como veículo de doenças somente remonte aos meados do século XIX, era intrínseca a relação entre a maior concentração de partículas e a perspectiva da presença de microrganismos patogênicos. A comprovação de tais suposições emergiu após a constatação empírica realizada pelo médico inglês John Snow

em 1855, validada por Louis Pasteur quase 10 anos depois. Snow logrou êxito ao comprovar a associação entre uma epidemia de cólera no distrito de Broad Street (Londres), e o abastecimento de água. Constatou que a população atingida se abastecia por intermédio de um poço freático, contaminado por esgotos, situado no centro de uma área da ordem de três hectares. Como aquela água era translúcida e dotada de sabor e odor agradáveis, mesmo moradores que não residiam ou frequentavam aquela região a utilizavam para consumo. Foi assim que também a primeira companhia (Companhia New River) foi fundada em Londres e, a partir da resolução do problema de abastecimento, preocupou-se com a qualidade da água, já que não havia nenhum tratamento, o que causava constantes epidemias (RESENDE; HELLER, 2002). Segundo Costa, citado por Resende e Heller (2002), a implementação de sistemas de abastecimento de água e esgotamento sanitário só aconteceu em cidades de todo o mundo após os surtos de cólera.

Posteriormente, outros países como os Estados Unidos também iniciaram reformas sanitárias. Os Estados Unidos começaram a se preocupar com os padrões de qualidade de água somente no ano 1914. Posteriormente, foram inseridas recomendações acerca da definição e proteção dos mananciais de abastecimento dos efeitos da contaminação. A qualidade da água naquele país é regulamentada pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), que em 1974 em seu padrão de potabilidade recomendava turbidez máxima de 1,0 UNT, somente posta em prática no Brasil 18 anos mais tarde (LIBÂNIO, 2010).

No ano 1977 com o advento da Portaria 56 foi estabelecido o primeiro padrão de potabilidade no Brasil definindo os limites máximos para as diversas características físicas, químicas e biológicas inerentes às águas de consumo humano, em total 36 parâmetros (Ministério da Saúde, 1977). No ano 2004, passou a vigor a Portaria 518 contendo 72 parâmetros (LIBÂNIO, 2010). Em relação à qualidade da água bruta existe a Resolução CONAMA 357/2005, que classifica os cursos d'água em classes (1, 2, 3 e 4) em relação à utilização e aplicação dos recursos hídricos. Bem, acontece que o uso que se faz com o recurso, implica sua caracterização mais exata das alterações prejudiciais na qualidade das águas.

No que respeita à área de estudo, o rio Paraibuna tem grande importância por ser o principal receptor dos efluentes da região de Juiz de Fora, um importante polo industrial e de serviços de Minas Gerais. Além de apresentar um histórico de acidentes causados por cargas de despejos industriais, como os ocorridos em 1980 e 1982 por grande empresa metalúrgica do subsetor de metais não-ferrosos, a Cia. Paraibuna de Metais (CEIVAP, 2020). Anos mais tarde

vendida à Votorantim metais, pertencente a um dos maiores grupos do ramo no país, e que hoje é uma empresa produtora de polimetálicos (MOREIRA, 2011).

A justificativa deste trabalho está baseada na importância histórica e atual da relação desta cidade com o rio Paraibuna, pois foi ao longo dele que foram abertas estradas que iniciaram o desenvolvimento de Minas Gerais. Segundo Moreira (2011) com a abertura por Garcia Rodrigues Paes do “Caminho novo” que facilitou a comunicação entre a cidade do Rio de Janeiro com a região das minas, evitando o contrabando de ouro.

A Zona da Mata de Minas Gerais tornou-se um importante centro para a manutenção das atividades mercantis ligadas à mineração, tais como abastecimento alimentício através de pequenas vendas que garantiam continuidade ao comércio de tropas na região. Miranda (1990) relata que a cidade de Juiz de Fora, após a construção da Rodovia União Indústria em 1861, que ligou Juiz de Fora a Petrópolis, por onde passaria a maior parte do café mineiro, definitivamente facilitou um maior fluxo de pessoas influenciando diretamente na intensificação do contingente populacional do município. Para a construção da Rodovia, a cidade recebeu a primeira leva de imigrantes europeus, entre eles alemães, que foram empregados no setor de serviços urbanos, estabelecendo moradias nas áreas mais pobres e carentes da cidade (MIRANDA, 1990). O movimento econômico foi intensificado também com a inauguração da Estrada de Ferro D. Pedro II em 1875, que fomentou o ciclo de produção e permitiu o escoamento do café, antes transportado no lombo de animais até o porto do Rio de Janeiro (MOREIRA, 2011). Outro acontecimento importante foi a construção da primeira usina hidrelétrica do Brasil chamada Usina de Marmelos construída em 1889. Os altos índices de crescimento populacional traziam novos desequilíbrios e deficiências urbanas como a insuficiência na oferta de serviços públicos básicos (sistemas de esgoto e abastecimento de água) que causou a proliferação de doenças e epidemias (MIRANDA, 1990).

Na década de 1980 ocorreram acidentes relacionados a metais pesados que foram despejados nos tributários do rio Paraibuna. As indústrias que estão relacionadas a estes acidentes são principalmente a indústria Votorantim Metais Zinco (atualmente Nexa) devido a falha de um Aterro de Resíduos Industriais, Arcelor Mittal, curtumes que produziram lodo com metais pesados, as pedreiras, as fábricas de tecidos, as fábricas de laticínios, empreendimentos de placas e letreiros, oficinas mecânicas e um antigo lixão já desativado (COELHO, 2012 p.147-150).

Da mesma forma, no Relatório de “Monitoramento das Águas Superficiais na Bacia do Rio Paraíba do Sul em 2005” feito pelo IGAM, no estado de Minas Gerais foram verificadas

no período de 1997 a 2005 algumas ocorrências de metais tóxicos em desconformidade com as regulamentações, quais seja cádmio total, cobre total, arsênio total, chumbo total, zinco total, mercúrio total e cromo total. Sendo as situações mais críticas em relação ao cádmio no rio Paraibuna, especificamente nos trechos monitorados na ponte de acesso à represa Joao Penido (BS083), a jusante de Juiz de Fora (BS017) e a jusante da UHE Paciência (BS018) (IGAM, 2005).

Um representante do STIM (Sindicato dos Trabalhadores Metalúrgicos) informou para uma pesquisa sobre os impactos ambientais em Juiz de Fora, que:

A Cia. Paraibuna de Metais sempre poluiu muito a região, mas também sempre conseguiu se eximir da reparação real desse dano ambiental. Sempre usou do artifício das “ações sociais”, promovia algumas ações junto às escolas da região, dava outra coisa ali e com isso encobria a poluição lançada na região, afinal era uma “empresa e fazia muito pelo povo dali” do entorno, o que é questionável é claro, afinal quem disse que por dar emprego, alguém pode fazer o que bem quer na região e com sua população (Carvalho, 2011).

Segundo a Companhia de Saneamento Municipal de Juiz de Fora (Cesama), as principais fontes poluidoras atualmente são os efluentes industriais, o esgoto doméstico e os resíduos dos postos de combustíveis. Além disso, são detectados em suas águas vários agrotóxicos provenientes das áreas rurais, químicos e derivados que também contribuem para a contaminação do rio.

Pode-se deduzir que, devido a sua importância socioeconômica, a área de estudo escolhida vem sofrendo constantes impactos derivados das atividades antrópicas como consequências do crescimento urbano e o aumento do consumo per capita de água. Somando-se a isso a falta de consciência e percepção ambiental que remete para a necessidade de uma combinação de política de recursos hídricos, educação ambiental, aplicabilidade das leis ambientais e possibilitando assim uma maior proteção ao meio ambiente.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar as concentrações dos metais pesados encontrados no rio Paraibuna, entre o ano de 1997 a 2020, e que influenciam a qualidade de suas águas superficiais.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a evolução espacial (ao longo do rio Paraibuna) e temporal (de longo prazo) das concentrações dos metais pesados;
- Relacionar a avaliação aos critérios da legislação ambiental;
- Comparar os níveis encontrados com a literatura;
- Efetuar recomendações de gestão baseados nos resultados encontrados.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Os elementos metálicos são chamados elementos traço porque estão presentes nos ecossistemas aquáticos em uma concentração muito baixa. A presença de traços metálicos em ambientes aquáticos naturais é causada pela interação entre a água, os sedimentos e a atmosfera com a qual a água está em contato. Ademais, as concentrações de metais pesados na água flutuam como resultado de forças hidrodinâmicas naturais, biológicas e químicas (ALCIVAR; MOSQUERA, 2011).

Os metais que entram no meio aquático podem ser de origem natural e antropogênica. Os processos de erosão e lixiviação química dos solos constituem a mais importante contribuição dos metais ao meio aquático por processos de origem natural. Atualmente, a contribuição de origem antropogênica mais importante é procedente das atividades industriais e de mineração (ALCIVAR; MOSQUERA, 2011). Metais pesados podem permanecer no meio aquático por centenas de anos.

Alguns metais são necessários para o metabolismo de vários tipos de seres vivos como algas ou bactérias. Esses metais são qualificados como metais essenciais. Embora esses metais sejam essenciais, a exposição a altas concentrações também pode produzir efeitos tóxicos. Podem ocorrer efeitos nutricionais adversos se os metais essenciais não estiverem disponíveis em quantidades suficientes. Porém, quantidades excessivas de metais essenciais podem resultar em efeitos adversos se sobrecarregarem os mecanismos homeostáticos de um organismo. Por esse motivo, é importante as “doses de referência”, que são destinadas a proteger da toxicidade em excesso e não devem ser definidas abaixo das doses identificadas como essenciais. Além disso, a sensibilidade aos metais varia com a idade, sexo, estado de gravidez, estado nutricional e genética, devido a polimorfismos genéticos (USEPA, 2007).

Existem organismos aquáticos que tendem a bioacumular metais pesados, que é agravado à medida que passam pela cadeia alimentar. O grau de bioacumulação¹ de um metal é o resultado do equilíbrio entre a taxa de entrada e a taxa de eliminação, além da impossibilidade dos organismos afetados de manterem os níveis necessários da excreção do contaminante, sofrendo retenção em seu interior.

¹ Bioacumulação é o processo pelo qual substâncias ou compostos químicos são absorvidas pelos organismos. O processo pode ocorrer de forma direta, quando as substâncias são assimiladas a partir do meio ambiente ou de forma indireta pela ingestão de alimentos contaminados. Podem ocorrer de forma simultânea, em especial em ambientes aquáticos.

2.1 METAIS PESADOS

A toxicidade dos metais pesados depende da sua mobilidade no meio ambiente, que por sua vez, depende da sua formação química, persistência e tendência de bioacumulação. Na Tabela 1 são apresentadas as principais fontes de emissão e na Tabela 2 são apresentados os sintomas típicos de intoxicações, a dose letal na dieta humana e os Níveis Máximos de Contaminação (NCM) definidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).

Tabela 1. Principais atividades industriais geradoras de metais pesados.

INDÚSTRIA	METAIS	CONTAMINAÇÃO DERIVADA
Mineração de metais ferrosos	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	Drenagem ácida de minas, rejeitos, lixões.
Extração mineral	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Presença em minério e subprodutos.
Fundição	As, Cd, Pb, Tl	Processo mineral para obtenção de metais.
Metalúrgico	Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn	Processamento térmico de metais.
Ligas e aços	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U, Zn	Fabricação, descarte e reciclagem de metais. Rejeitos e escórias.
Gestão de resíduos	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, Mn	Incineração de resíduos ou lixiviados.
Corrosão Metálica	Fe, Cr, Pb, Ni, Co, Zn	Instabilidade de metais expostos ao meio ambiente.
Galvanoplastia	Cr, Ni, Zn, Cu	Efluentes líquidos de processos de revestimento.
Tintas e Pigmentos	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Resíduos aquosos da fabricação e deterioração de tintas antigas.
Baterias	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluido da pilha de resíduos, poluição do solo e águas subterrâneas.
Eletrônicos	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, Mn	Resíduos metálicos sólidos e aquosos do processo de fabricação e reciclagem.

INDÚSTRIA	METAIS	CONTAMINAÇÃO DERIVADA
Agricultura e Pecuária	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn, As, Mn, Cu.	Poluição por escoamento de águas superficiais e subterrâneas, bioacumulação vegetal.

Fonte: Adaptado pelo autor (CAVIEDES et al., 2015).

Tabela 2. Sintomas típicos de envenenamento e níveis máximos de contaminação (NCMs) estabelecidos pela United States Environmental Protection Agency (USEPA).

METAL PESADO	TOXICIDADE	DOSE LETAL NA DIETA HUMANA MG/DIA	NMC (MG/L)
As	Manifestações cutâneas, câncer visceral, doença vascular.	50 - 340	0,005
Cd	Danos renais, distúrbios renais e efeitos cancerígenos.	1,5k – 9k*	0,01
Cr	Dor de cabeça, diarreia, náusea, vômito, cancerígeno.	3k – 8k	0,05
Cu	Danos hepáticos, doença de Wilson, insônia.	175 – 250	0,25
Ni	Dermatite, náusea, asma crônica, tosse, cancerígeno humano.	--	0,2
Zn	Depressão, letargia, sinais neurológicos e aumento da sede.	6k	0,8
Pb	Teratogenicidade cerebral, doenças renais, vasculares e neuronais.	10k	0,006
Hg	Artrite reumatóide e doenças renais, vasculares e neuronais.	150 - 300	0,00003

Fonte: Adaptado pelo autor (CAVIEDES et al., 2015).

* k: milhares de miligramas/dia.

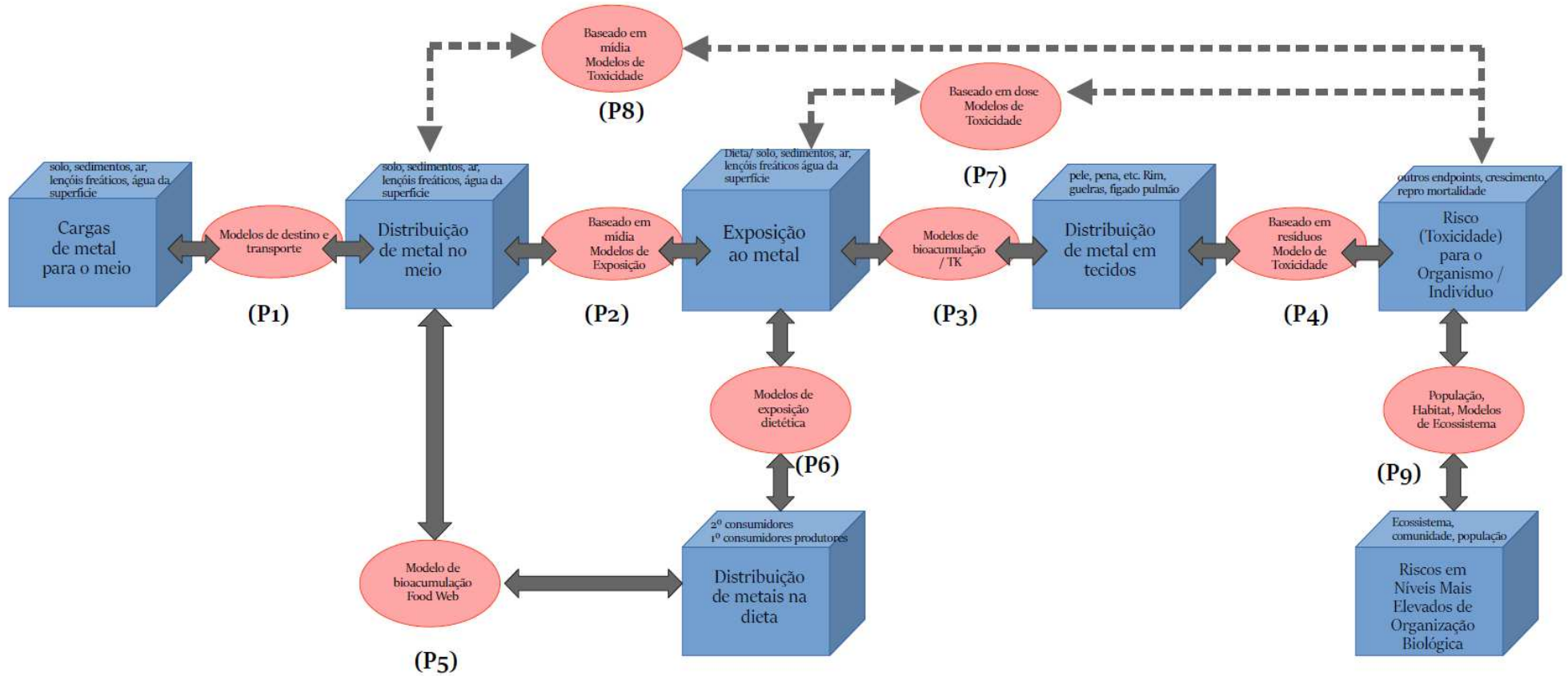
O modelo conceitual genérico representado na Figura 1 mostra a inter-relação entre os metais ou compostos metálicos de interesse e o processo de avaliação de risco à saúde, relações reais e potenciais, diretas e indiretas entre os atores do meio ambiente.

As avaliações específicas da área podem ser responsáveis por mais processos específicos de metais (química ambiental) do que avaliações em nível nacional que requerem generalização em várias ecorregiões. Portanto, os especialistas recomendam que, as avaliações de risco ecológico regional ou nacional sejam subdivididas em ecorregiões relacionadas a metais, chamadas metalorregiões (MCLAUGHLIN; SMOLDERS, 2001), de modo que os níveis de proteção, metas de mitigação e resultados de classificação sejam adequados. Isso é semelhante ao uso de ecorregiões no estabelecimento de critérios de qualidade da água (GRIFFITH et al., 1999).

Os humanos não se adaptaram a áreas específicas de enriquecimento ou empobrecimento de metais, eles vivem em todos os ambientes. Portanto, as diferenças na sensibilidade humana que devem ser consideradas não são geoespacialmente correlacionadas. Consequentemente, o avaliador deve se esforçar para identificar subpopulações potencialmente sensíveis, como os mais jovens ou idosos, subpopulações com predisposições genéticas para sensibilidade a metais (por exemplo, doença de Wilson) ou outros grupos semelhantes.

Como os metais são substâncias de ocorrência natural com as quais os organismos evoluíram, é particularmente importante incorporar os processos naturais que afetam a mobilidade do metal, a especiação, o ciclo biogeoquímico e o sequestro na avaliação de risco à saúde. Eles podem diferir em detalhes ou abordagem, dependendo do ambiente de interesse (água, terra e ar), os organismos receptores finais (humanos, animais e plantas) e a meta de manejo (ou seja, se a meta de manejo é a saúde de indivíduos ou a manutenção de populações ou comunidades).

Figura 1. Modelo conceitual genérico para avaliação de risco de metais



Fonte: Adaptado pelo autor (USEPA, 2007).

O modelo conceitual identifica os problemas, indica o ponto dentro do processo de avaliação de risco à saúde onde eles ocorrem e ajuda a direcionar o restante da avaliação de risco à saúde.

P1: Os modelos de destino e transporte são importantes para estimar a especiação do metal, cinética de transição, partição, deposição e ressuspensão potencial dentro do contexto dos níveis ambientais do metal e outras substâncias inorgânicas. Eles podem ser muito detalhados para avaliações específicas da área ou podem fornecer uma gama potencial de processos que podem ocorrer em grandes escalas regionais para avaliações de natureza mais genérica.

P2: Modelos de exposição específicos de mídia são funções matemáticas usadas para calcular a exposição do organismo a metais diretamente da mídia abiótica (excluindo a rede alimentar). A estimativa da absorção de metais da mídia ambiental pela biota segue muitos dos mesmos processos usados para substâncias orgânicas, como a compreensão das preferências alimentares, taxas de ingestão, taxas de inalação e padrões de movimento. Uma preocupação particular com as avaliações de risco à saúde de metais é a contabilidade para a biodisponibilidade diferente de espécies de metal para organismos de diferentes meios ambientais.

P3: Muitas substâncias orgânicas requerem ativação metabólica para se tornarem tóxicas. Os metais não, eles podem formar complexos com proteínas ou outras moléculas transportadoras para distribuição aos órgãos-alvo ou para sequestro e excreção. Sua bioacumulação é específica do tecido. A ocorrência natural de metais levou ao desenvolvimento de mecanismos específicos para absorção, metabolismo, distribuição/armazenamento e excreção de metais pelos organismos. Esses processos podem impactar o uso e a interpretação dos dados de bioacumulação e a toxicidade do metal bioacumulado.

P4: A especiação de metais na matriz de exposição pode influenciar especialmente esta relação porque a captação e a cinética de distribuição de órgãos são provavelmente diferentes. O estabelecimento de uma relação de resíduo-resposta válida é fundamental para a aplicação bem-sucedida dos resíduos corporais críticos.

P5: O movimento de metais através da cadeia alimentar complica-se por fatores de bioacessibilidade, biodisponibilidade, essencialidade, regulação de metais, desintoxicação e armazenamento, bem como acúmulo e capacidade adaptativa natural dos organismos. Ocorre

bioacumulação e transferência trófica de metais. No entanto, a biomagnificação² é complexa, com exceção de certos compostos organometálicos, como metilmercúrio, que podem biomagnificar muitas ordens de magnitude na cadeia alimentar aquática.

P6: Em avaliações de risco ecológico, a ampla variação nos modos de alimentação e fisiologia digestiva entre as espécies limita a capacidade de fazer generalizações com metais. Em avaliações de risco à saúde humana, deve-se considerar as preferências dietéticas regionais, sociais e religiosas. Por outro lado, as plantas são bastante sensíveis a alguns metais e podem morrer antes de atingir níveis altos o suficiente para serem tóxicos aos animais, afetando-os indiretamente por meio da redução da disponibilidade de alimentos.

P7: O cálculo de uma dose externa para comparação com os limites de toxicidade pode depender de informações sobre a biodisponibilidade relativa, especiação do metal ou sal metálico, preferências e taxas dietéticas, concentrações ambientais, essencialidade e interações metálicas.

P8: Este modelo de avaliação de risco à saúde compara as concentrações ambientais com as funções de resposta do organismo sem calcular uma carga corporal ou dose interna. É usado com mais frequência para organismos aquáticos e que vivem no solo, menos frequentemente para a vida selvagem e muito raramente para avaliações de saúde humana. A consideração da biodisponibilidade relativa, taxas de transferência trófica, preferências dietéticas, concentrações ambientais existentes e adaptações do organismo são importantes para uma avaliação de metais.

P9: Os metais e outras substâncias inorgânicas estão entre os determinantes e delimitadores fundamentais das ecorregiões (em conjunto com o clima, a altitude e a duração do dia associada à latitude). Portanto, o conhecimento dos níveis de fundo e a adaptação dos organismos aos diferentes níveis de metais são essenciais no desenvolvimento de fatores de risco apropriados para espécies que ocorrem naturalmente.

Em resumo, o modelo conceitual apresenta uma série de hipóteses de trabalho sobre como o(s) metal (is) em questão podem se mover pelo meio ambiente para causar efeitos adversos em humanos ou sistemas ecológicos. Essas hipóteses são examinadas por meio de análises de dados, modelos ou outras ferramentas preditivas para determinar a probabilidade e a magnitude da ocorrência de efeitos indesejados.

² Biomagnificação é o acúmulo de uma substância química por um organismo a partir da exposição à água e alimentos que resulta em uma concentração maior do que aquela que resultaria apenas da exposição à água e, portanto, maior do que o esperado a partir do equilíbrio.

2.1.1 Chumbo (Pb)

O chumbo é um elemento tóxico persistente no meio ambiente e tem sido um dos metais pesados mais estudados cientificamente. O chumbo II é a forma mais estável de chumbo na natureza, mas também forma complexos pouco solúveis com carbonatos, sulfetos, sulfatos e hidróxidos, além dos compostos orgânicos que formam complexos com materiais húmicos (SCHULZ-BALDES et al., 1983).

Segundo Clark (1992), as atividades humanas liberam muito mais chumbo na atmosfera (449.000 toneladas/ano) do que as fontes naturais (19.000 toneladas/ano). As fontes de contaminação por chumbo são variadas e vêm de várias origens. As mais consideráveis são as provenientes das áreas urbanas e próximas às rodovias, devido à combustão da gasolina dos automóveis. Inclusive, existem diferentes estudos que demonstraram as altas concentrações de chumbo em solos e organismos próximos a estradas, maiormente onde a densidade de tráfego é alta. É importante lembrar que até o final do século 20, o chumbo era usado como aditivo à gasolina. Devido aos seus efeitos nocivos à saúde humana, a EPA dos Estados Unidos proibiu o uso desse tipo de combustível no ano 1996.

O chumbo também é usado em soldas, ligas e baterias de chumbo. As emissões ou descargas das indústrias que utilizam o chumbo nas suas atividades constituem fonte de contaminação nas periferias das cidades. O problema surge porque quando descarregam seus efluentes em corpos d'água, terão um percurso mais longo.

O lixo eletrônico como os monitores de computadores e televisores também são fontes de contaminação, pois contêm metais ou compostos nocivos ao meio ambiente. Os tubos de raios catódicos (CRT) ou tubos de imagem utilizados alguns anos atrás tornaram-se obsoletos e estão sendo substituídos por telas de cristal líquido (LCD). O descarte inadequado dos CRT pode ocasionar um grave problema ambiental, pois compostos de chumbo, cádmio, estrôncio, bário, arsênio, antimônio e fósforo estão presentes nesses tubos. Cada CRT possui cerca de 1-4 kg de chumbo por tela, utilizado como proteção contra radiações e para estabilizar o vidro (MENAD, 1999).

É importante conhecer que os compostos elementares e compostos inorgânicos de chumbo são listados como possíveis carcinógenos em humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer – IARC, e que pelo contrário, o chumbo orgânico não é classificado como carcinogênico para humanos. Existem evidências que mostram que o chumbo é multitóxico, causando efeitos no trato gastrointestinal, sistema cardiovascular, sistema nervoso

central e periférico, rins e sistema imunológico. No ano 2012, o Programa Nacional de Toxicologia dos Estados Unidos reconheceu que mulheres grávidas e lactantes, bem como a população infantil, constituem a população mais suscetível à toxicidade por chumbo. Além disso, estudos recentes demonstram que temos de 400 a 1000 vezes mais chumbo nos ossos que há 400 anos (BRAVO; QUISPE, 2018).

2.1.2 Cromo (Cr)

É um elemento amplamente presente no meio ambiente, pode ser encontrado junto a outros minerais. Em níveis traço, é outro elemento essencial, mas também pode atuar como um potente carcinógeno em suas formas de cromo VI, o estado de oxidação superior do cromo. Porém, o cromo III e o cromo VI apresentam biodisponibilidade e toxicidade distintas no ser humano. Além disso, as duas espécies podem coexistir em águas naturais, efluentes e solos dependendo do pH do meio e de suas características de oxidação-redução (ALCIVAR; MOSQUERA, 2011).

Poeiras e fluxos vulcânicos são fontes naturais menores de cromo na atmosfera. Porém, o cromo é liberado na atmosfera principalmente por fontes antropogênicas estacionárias, incluindo gás, petróleo e carvão, bem como pelas indústrias de metal. Também existe contribuição das atividades industriais como galvanização, tintas, tratamento para preservação de postes de madeira, fungicidas, tintas, curtumes, cerâmicas, conservantes de tecidos, na fabricação de explosivos, etc. A entrada no organismo se dá pelas vias respiratórias, pela ingestão de alimentos e bebidas contaminados, e pela pele, pelo contato com o cromo ou seus compostos. A inalação é a principal via de exposição ao cromo. O cromo total é o principal fluxo de fumaça do cigarro e varia entre 0,0002-0,5 µg/cigarro; a fumaça do tabaco foi identificada como outro importante via de exposição em ambientes fechados (VILLAREJO, 2004).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) classificou o Cromo hexavalente (VI) como carcinógeno humano, além disso pode produzir efeitos não cancerígenos no fígado, rins e sistema imune e gastrointestinal, efeitos nocivos para a pele, como dermatites (GARCÍA et al., 2012).

2.1.3 Cobre (Cu)

Diferentemente de outros metais, o cobre é essencial para humanos e animais, está associado a proteínas e enzimas, que são essenciais para a reprodução.

Algumas das aplicações na indústria que contém cobre são na fabricação de cabos, fios condutores, interruptores e caldeiras. Na agricultura, é utilizado como um inseticida, algicida na purificação de água e como um antibacteriano. Atualmente é usado principalmente como condutor da eletricidade e na fabricação de diferentes ligas (bronze e latão). Existiram casos em que o elemento aparece em água potável devido aos canos de cobre (HERRERO, 2017).

É tóxico para o homem, mas não é venenoso. Os efeitos agudos que pode causar são úlceras gastrointestinais, necrose, danos ao fígado e aos rins. Mas, sua deficiência pode causar anemia associada a problemas de absorção de ferro, desequilíbrios mentais ou nervosos, problemas ósseos e sistema cardiovascular, sendo que o fígado tem a capacidade de reciclá-lo. Segundo Herrero (2017), existem pessoas com doença de Wilson que têm maior risco para os efeitos causados na saúde, pela superexposição ao cobre. As vias de entrada no corpo são através da ingestão de alimentos e bebidas contaminados e inalação.

2.1.4 Cádmiio (Cd)

O cádmio é um elemento encontrado livremente na crosta terrestre, em minerais, vulcões e incêndios florestais, que são as principais fontes naturais de contaminação deste metal. No entanto, estimou-se que as emissões produzidas pelas atividades antropogênicas relacionadas ao cádmio excedem as emissões naturais por um fator próximo a 10. Por exemplo, a combustão de carvão, madeira e óleo, a incineração de resíduos e a produção de metais, são as principais fontes antrópicas de cádmio, cujos lixiviados de solos contaminados e o lançamento de efluentes industriais contribuem para a contaminação dos sistemas aquáticos (GARCÍA et al., 2012). A contaminação por cádmio na zona urbana, vem principalmente de efluentes industriais e municipais, da combustão de plásticos, combustão da gasolina dos automóveis, borracha e fumaça de tabaco. Na indústria, o cádmio é utilizado por sua grande resistência à corrosão, seu baixo ponto de fusão e por ser um excelente condutor elétrico. Seu uso tem se originado em pigmentos, revestimentos, tintas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio (ALCIVAR; MOSQUERA, 2011). Além disso, o cádmio é liberado no meio ambiente na forma de esgoto, fertilizantes e a poluição do ar local causada pela poluição difusa.

Não há evidências de que seja biologicamente essencial, pelo contrário, está comprovado que em concentrações relativamente baixas é tóxico para todas as formas de vida, sendo um dos contaminantes mais importantes, por sua persistência, toxicidade e potencial de bioacumulação (USEPA, 2000). Além disso, a USEPA e a IARC classificaram este elemento como provável carcinógeno humano.

A exposição a quantidades muito baixas pode causar irritação gastrointestinal, vômitos e diarreia se o cádmio for ingerido. Em altas concentrações, induz câncer de próstata e de pulmão, de acordo com estudos epidemiológicos e laboratoriais. O cádmio é transportado através do sangue e distribuído no corpo, acumulando-se principalmente no fígado e nos rins. O envenenamento por cádmio pode ser causado pela ingestão de grãos, peixes e frutos do mar, como aconteceu na população que vivia perto de Jintsu (Japão), e que foi envenenada após o consumo de arroz e água potável com altas concentrações de cádmio (GARCÍA et al., 2012).

2.1.5 Arsênio (Ar)

Segundo Mandal e Suzuki (2002) a toxicidade do elemento depende muito de sua forma química e de seu estado de oxidação. O arsênio elementar não é tóxico, mas é rapidamente convertido a produtos tóxicos pelo organismo humano. O arsênico se comporta como verdadeiro veneno celular. Os sinais e sintomas de toxicidade aguda podem apresentar quadros diferentes de toxicidade crônica, pois pode sofrer uma extensa metabolização após serem ingeridas (MUSTRA, 2009). Na intoxicação crônica, atua principalmente sobre o tegumento e sobre os nervos periféricos por sua afinidade com o sistema nervoso. Na intoxicação aguda, exerce ação, principalmente, sobre o tubo digestivo (no caso de ingestão), secundariamente, sobre o fígado, rins e músculos cardíacos. Pode provocar diversas outras patologias como: hiperpigmentação da pele, diarreias, hemorragias, anemia, dores de cabeça, dentre outros (BORBA et al., 2004).

A introdução do arsênio ao meio ambiente, especialmente em sistemas aquáticos, tem diversas fontes, as quais podem ser de origem natural e antropogênica. As fontes naturais de contaminação podem ser os fenômenos geotermiais e vulcânicos. Enquanto as fontes antropogênicas incluem atividades relacionadas à preservação de madeira, aos rejeitos provenientes da mineração, das atividades de refino dos metais não ferrosos e da queima de carvão (BORBA, 2002). Além disso, o arsênio é empregado na indústria eletrônica em sua

forma metálica e com elevado grau de pureza; na agricultura são empregados alguns compostos do elemento como matéria prima para produção de pesticidas; na indústria química é empregado como agente descolorante e espessante na produção de vidros e na purificação eletrolítica do zinco; e na medicina é usado em algumas formulações de uso médico e veterinário. As rotas de entrada no organismo são através de ingestão, inalação e via dérmica.

2.1.6 Zinco (Zn)

O zinco forma grande variedade de sais como cloratos, cloretos, sulfatos e nitratos, que são solúveis em água, enquanto os óxidos como carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfuretos são relativamente insolúveis em água, isso é devido à sua natureza anfotérica. O zinco pode ser considerado como um metal altamente móvel e biodisponível. Porém, existem fatores que afetam a mobilidade e biodisponibilidade do zinco como: pH, matéria orgânica e o potencial redox (HERRERO, 2017).

Na sua forma metálica ou sal o zinco é utilizado nos processos industriais de revestimento para proteção contra a corrosão de vários metais (por exemplo, tubos comumente usados em sistemas de abastecimento de água), para a fabricação de ligas como latão e bronze, na produção de papel, vidro, porcelana, cerâmica e esmaltes. Também tem aplicações na agricultura como inseticida, como componente dos superfosfatos e como raticida (Zn_3P_2). É emitido a partir das fundições deste metal e é gerado pela combustão de veículos (EPA, 2004).

Ao contrário de outros metais, o zinco é essencial para humanos, animais e plantas. Está associado a uma série de processos metabólicos importantes e as maiores concentrações são encontradas nos ossos, músculos, pele e outros tecidos do corpo. É excretado através do trato urinário e das fezes e grande parte da população mundial sofre de deficiências desse mineral. Além disso, auxilia na formação de insulina, participa da contração muscular, essencial para a síntese de proteínas, importante para o equilíbrio ácido-alcalino do sangue, normaliza a função da próstata, necessária para a síntese de DNA, colabora com o desenvolvimento do esqueleto, sistema nervoso e cérebro do feto (VERA J., 2015). A falta de zinco pode causar um crescimento lento, distúrbios mentais, alterações na forma e função dos órgãos reprodutores masculinos, alterações no paladar e no olfato, depressão imunológica e baixa tolerância à glicose. A toxicidade em relação ao zinco se reflete quando são ingeridos em altas quantidades superiores a 150 mg/kg com sintomas de náuseas, vômitos e febre (ARNOUS; HASSAN, 2015).

2.1.7 Níquel (Ni)

Estima-se que na crosta terrestre o níquel não exceda os 0,01%, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na Terra. Existem poucos depósitos naturais de níquel que justifiquem a sua exploração (BAIRD, 2005). O estado de oxidação +2 é o normal, conhecendo-se um grande número de compostos em que o metal se encontra neste estado, nomeadamente o hidróxido Ni (OH)₂, o óxido NiO, sais de todos os ácidos inorgânicos e de grande número de ácidos orgânicos.

As atividades humanas que mais contribuem para a sua integração ao ambiente, incluem a mineração, fundição, refino de concentrados, a fabricação de ligas e escape de automóveis. Segundo Herrero (2017), é originado da combustão do carvão e de processos industriais, como a produção de aço inoxidável, ligas, galvanizados (níquel), revestimento de produtos eletrônicos e peças de metal (carros, utensílios de cozinha, entre outros) e na fabricação de pilhas alcalinas (Ni-Cd). As atividades humanas que mais contribuem para a sua integração ao ambiente, incluem a mineração, fundição, refino de concentrados, a fabricação de ligas e escape de automóveis.

Pequenas quantidades de níquel são necessárias ao corpo humano para produzir glóbulos vermelhos, no entanto, em quantidades excessivas, pode tornar-se levemente tóxico. Exposições altas em curto prazo não causam problemas de saúde, mas a exposição prolongada pode causar baixo peso corporal, danos ao coração e fígado e irritação na pele (HERRERO, 2017).

2.1.8 Mercúrio (Hg)

As fontes antropogênicas principais são as atividades mineiras de extração de ouro, prata e cobre, fundição primária e secundária de metais, produção de carvão, combustão de combustíveis e carvão na geração de eletricidade, incineração de resíduos biológicos perigosos, domésticos e infecciosos. Por exemplo, a cremação de pessoas com obturações de amálgama faz com que o mercúrio seja liberado na atmosfera e depositado no solo e corpos d'água próximos, bem como a incineração de lixo hospitalar e eletrônico, a quebra de instrumentos que o contêm, como termômetros e barômetros (VILLAREJO, 2004).

No caso de esses vapores serem depositados no solo, o mercúrio poderia ser transportado para corpos d'água, formar metilmercúrio, ser transportado pela cadeia alimentar até peixes e

crustáceos e encontrar seu reservatório final no homem, essencialmente colocando em risco a vida de pescadores e consumidores de frutos do mar.

As vias de entrada no corpo podem ser a ingestão de alimentos contaminados com mercúrio orgânico (por exemplo peixes ou arroz que contém metilmercúrio) e a inalação de vapores de mercúrio metálico. Por outro lado, os efeitos na saúde podem gerar envenenamento por mercúrio podendo causar tremores, gengivite, distúrbios psicológicos e aborto espontâneo. Exposições leves a vapores são caracterizadas por perda de memória, tremores, instabilidade emocional (angústia e irritabilidade), insônia e perda de apetite. No entanto, exposições moderadas têm mostrado transtornos mentais e distúrbios motores, bem como doenças renais. E breves exposições a altos níveis de vapor de mercúrio podem causar danos aos pulmões e morte (RODRÍGUEZ, 2017).

2.2 MEIO AQUÁTICO

O ciclo hidrológico é um fenômeno global de circulação contínua da água em seus estados sólido, líquido e gasoso, entre a superfície terrestre e a atmosfera, envolvendo diversos processos físicos. Por ser um processo dinâmico é influenciado por ações antrópicas que afetam diretamente o equilíbrio natural do ecossistema, ocasionando mudanças no regime hídrico e o potencial hídrico de uma bacia hidrográfica. A alteração da superfície do solo ocasiona da mesma forma uma série de impactos significativos sobre o regime hidrológico da bacia. Segundo Campos (2011), as bacias hidrográficas são vulneráveis às alterações da cobertura vegetal, que interfere nos atributos físicos do solo, e a dinâmica dos processos hidrológicos é de extrema importância.

Sendo assim, é vantajoso usar um modelo de transporte e destino para preencher as lacunas de dados e são úteis em situações em que é desejável ter uma estimativa dos níveis de exposição futuros. A avaliação do transporte de metal requer a avaliação da distribuição do metal entre fases, dentro de cada compartimento (ar, água, solo), bem como o movimento (ou seja, o transporte) de cada um desses dentro e entre os vários compartimentos.

Em relação com os metais, segundo Torreblanca (1993) os principais fatores que contribuem para a entrada do metal nos organismos aquáticos são a forma química, o pH, a salinidade, a presença de outros metais, a espécie animal e a fase do ciclo de vida. Diferentemente dos produtos químicos orgânicos, os metais não são criados nem destruídos por processos biológicos ou químicos. No entanto, esses processos podem transformar metais de

uma espécie para outra (estados de valência) e podem convertê-los entre as formas inorgânicas e orgânicas. Por exemplo, a forma do metal (espécie química, composto, matriz e tamanho de partícula) influencia a bioacessibilidade, biodisponibilidade, destino e efeitos do metal.

Embora vários modelos estejam disponíveis para uso, a maioria é baseada nos mesmos dois princípios fundamentais:

- 1 Os metais são onipresentes no meio ambiente, pois são encontrados nos compartimentos aquático, terrestre e atmosférico;

- 2 Dentro de cada compartimento, eles estão presentes em associação com água (metal livremente dissolvido ou como complexos de metal orgânico e inorgânico), partículas (sorvidas, precipitadas ou incorporadas em uma fase mineral) e ar.

A modelagem do movimento dos metais em um sistema aquático começa com uma caracterização do movimento da água no sistema. A escala de tempo para a análise hidrodinâmica deve ser representada de forma que atenda às necessidades de transporte de sedimentos e análises de destino químico que também estão sendo realizadas. Por exemplo, as condições de baixo fluxo associadas à diluição mínima podem ser consideradas as condições mais críticas em um ambiente envolvendo uma descarga de fonte pontual; enquanto as condições de pico de fluxo podem precisar ser simuladas em um ambiente onde a ressuspensão de sedimentos contaminados é a preocupação. Um modelo de estado estacionário pode ser apropriado para uso no primeiro caso; e um modelo variável no tempo provavelmente seria necessário no último caso (USEPA, 2007).

Segundo Bedoya e Contreras (2007), o desenvolvimento desta ferramenta para simular o comportamento do protótipo é feito através da aplicação de um modelo matemático, produto de três fases gerais:

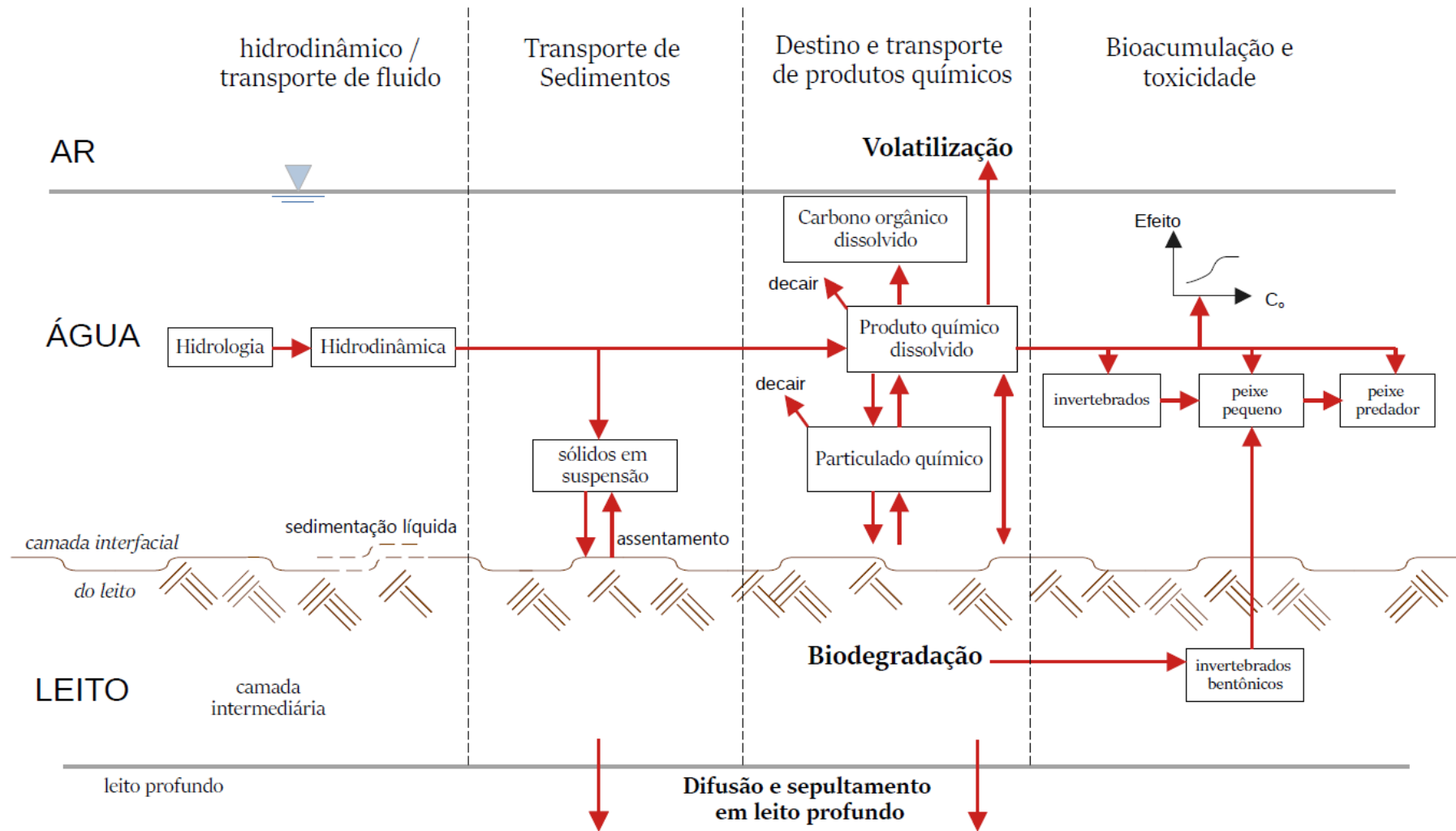
1. Representação conceitual, que compreende uma idealização gráfica do protótipo, considera a descrição das propriedades geométricas a serem modeladas e a identificação das condições de contorno e inter-relação entre as partes do protótipo.

2. Representação funcional, que vincula características físicas, processos e condições de contorno em conjuntos de equações matemáticas. Isso implica na definição precisa de cada variável e seus relacionamentos com todos os outros parâmetros que caracterizam o modelo ou seus relacionamentos de entrada-saída.

3. Representação computacional, que é o processo pelo qual o modelo funcional é traduzido em fórmulas matemáticas e procedimentos computacionais necessários para resolver o problema.

Modelos unidimensionais e bidimensionais são usados em grande escala, tanto por centros de pesquisa quanto por instituições federais ou estaduais. As conquistas europeias nesta área também são significativas, porém o acesso gratuito aos modelos dos Estados Unidos e sua documentação, linguagem de programação e inúmeros exemplos de aplicação prática promovem a escolha de modelos gerados neste país.

Figura 2. Uma estrutura de modelo generalizado para o destino e transporte de produtos químicos em um sistema aquático.



Fonte: Adaptado pelo autor (USEPA, 2007).

A modelagem do transporte e destino do metal em sistemas aquáticos envolve a representação do transporte hidrodinâmico para simular o movimento da água, o transporte de partículas para simular o movimento das partículas e as transferências químicas e cinética para simular a troca de metal entre as fases dissolvida e particulada e entre a coluna de água e sedimento bentônico conforme a Figura 2.

2.2.1 Biogeoquímica dos metais em ambiente aquáticos

Segundo a USEPA (2007), vários fatores influenciam a sorção de metais em sistemas aquáticos. A especiação/complexação é a distribuição de um determinado constituinte entre suas formas químicas possíveis, incluindo complexos metálicos, que têm tendências diferentes para serem adsorvidos ou desorvidos. Precipitação é o processo pelo qual as espécies dissolvidas excedem os limites de solubilidade de seus sólidos, de modo que algumas outras espécies precipitam da solução; a formação de colóide pode resultar em metais sendo sorvidos ou coprecipitados com partículas de tamanho coloidal; a biofixação ocorre quando processos biológicos (geralmente envolvendo microrganismos ou plantas) resultam na ligação de metais a materiais sólidos; as interações com a matéria orgânica natural também podem resultar em sorção.

Além desses fatores, a sorção é influenciada por mudanças no pH, potencial de oxidação, salinidade, concentrações de íons concorrentes, a natureza das fases sorventes e suas áreas de superfície e densidades do local da superfície.

2.2.2 Parâmetros que influenciam presença de metais nos corpos de água

2.2.2.1 pH e condições REDOX

Provavelmente o Potencial hidrogeniônico³ é a variável mais importante que influencia o comportamento dos metais no meio ambiente. Segundo Von Sperling (1996), esse indicador tem sua origem natural na dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e na fotossíntese. A sua origem antropogênica se deve a despejos domésticos

3 Potencial Hidrogeniônico, é o indicador que representa a concentração de íons hidrogênio H⁺, dando uma indicação sobre a condição de acidez, neutralidade, ou alcalinidade da água. A faixa de pH é de 0 a 14.

e industriais. Valores afastados da neutralidade podem afetar a vida aquática e os microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos (VON SPERLING, 1996).

Segundo Libânio (2010), à temperatura de 25 °C, valores de pH inferiores a 7 indicam condições ácidas e superiores correspondem a condições alcalinas da água natural. O pH influencia no grau de solubilidade de diversas substâncias, e como consequência na intensidade da cor, na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, definindo também o potencial de toxicidade de vários elementos (LIBÂNIO, 2010).

Em relação aos metais, o cádmio e zinco se solubilizam na faixa de pH ácido, sendo que ambos a pH de aproximadamente 7, apresentam uma solubilidade superior a 40%, verificando-se por exemplo, no caso do Cádmio uma solubilidade de 100% com pH 4. (VIGANO, et al., 2004). Para o zinco, sua solubilidade máxima só é atingida em pH de aproximadamente 2. O níquel com pH entre 3,6 e 6,4 sua solubilidade varia de 40 a 50%. A solubilização do cromo, e chumbo inicia para pH inferiores a 5 (BRANCO et al. 2005).

Os principais controles de potencial de oxidação (eH) são o oxigênio atmosférico e a matéria orgânica. Condições de alto eH (oxidantes) são mantidas na atmosfera e na maioria das águas superficiais e solos rasos em contato com o oxigênio atmosférico (USEPA, 2007).

2.2.2.2 Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD) é vital para a preservação da vida aquática, já que vários organismos precisam de oxigênio para respirar. As águas poluídas por esgotos apresentam baixa concentração de oxigênio dissolvido e as águas limpas apresentam concentrações de oxigênio dissolvido mais elevadas, geralmente superiores a 5 mg/L (ANA, 2021).

Em relação aos gases dissolvidos nas águas naturais, a concentração de oxigênio dissolvido é de essencial importância na manutenção da diversidade do ecossistema aquático. Embora existam organismos anaeróbios, capazes de utilizar o oxigênio contido em compostos como sulfatos (SO_4^{2-}) e nitratos (NO_3^-), a diversidade da biota de um ecossistema é assegurada pela concentração de OD (LIBÂNIO, 2010). Segundo o mesmo autor, para a manutenção da vida aquática aeróbia são necessários teores mínimos de oxigênio dissolvido de 2 a 5 mg/L, de acordo com o grau de exigência de cada organismo.

Segundo Von Sperling (1996), o OD é de essencial importância para os organismos aeróbicos. Durante a estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo vir a causar uma redução da sua concentração no meio.

Caso o oxigênio seja totalmente consumido, tem-se as condições anaeróbicas, com geração de maus odores (VON SPERLING, q 1996).

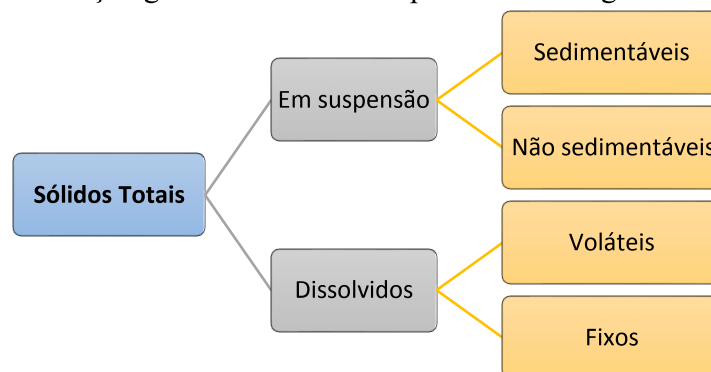
Além das ações antrópicas no lançamento de efluentes, as concentrações de OD podem variar naturalmente. Cursos d'água de velocidade mais elevada favorecem o aporte do oxigênio da atmosfera, ao passo que em lagos e reservatórios a concentração de OD pode superar à de saturação em dias de intensa atividade fotossintética da comunidade algal e das plantas aquáticas. Este fenômeno denominado supersaturação de OD somente pode ocorrer pela atividade fotossintética. A redução do OD pode ocorrer por razões naturais, especialmente pela respiração ou pela degradação da matéria orgânica pelos organismos presentes no ambiente aquático (LIBÂNIO, 2010).

2.2.2.3 Sólidos Totais

Os sólidos são, em sua maioria, compostos presentes na água que permanecem em estado sólido após evaporação. Os sólidos suspensos totais correspondem aos resíduos filtráveis; já os sólidos dissolvidos, aos resíduos não filtráveis.

Os sólidos voláteis é a porção dos sólidos totais, dissolvidos ou suspensos que se volatiliza após calcinação a 550-600 °C, por 15 min para sólidos suspensos ou 60 min para sólidos totais dissolvidos. Enquanto os sólidos fixos, analogamente, constituem-se a porção dos sólidos totais, dissolvidos ou suspensos que resta após calcinação a 550-600 °C, por 15 min para sólidos suspensos ou 60 min para sólidos totais e dissolvidos (Piveli; Kato, 2006). Ver Figura 3.

Figura 3. Distribuição genérica dos sólidos presentes nas águas naturais.



Fonte: (LIBÂNIO, 2010).

Assim como águas com pH baixo fornecem condições para a solubilização de metais, esses sólidos geralmente podem controlar a transparência e a turbidez da água. Segundo Von Sperling (1996), os contaminantes da água estão fortemente associados com sólidos suspensos, pois elas tendem a serem adsorvidas pelos sólidos. Os sólidos se sedimentam, e conseqüentemente estas substâncias tendem a se acumular no sedimento no fundo dos corpos de água e permanecer muitos anos no ecossistema.

Embora não seja um parâmetro integrante do padrão de potabilidade brasileiro, e por isto, somente monitorado nas estações de maior porte, constitui-se importante indicador de eventual lançamento de efluentes por relacionar-se à concentração de sólidos totais dissolvidos (STD). A correlação entre estes parâmetros manifesta-se diferentemente para cada corpo d'água (LIBÂNIO, 2010).

2.2.2.4 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica indica a capacidade de transmitir a corrente elétrica em função da presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions, sendo diretamente proporcional à concentração iônica. Soluções nas quais se faz presente a maioria dos compostos inorgânicos apresentam condutividade elevada.

Segundo Libânio (2010), as águas naturais apresentam usualmente condutividade elétrica inferior a 100 pS/cm, podendo atingir 1000 pS/cm em corpos d'água receptores de elevadas cargas de efluentes domésticos e industriais. A concentração de cloretos como indicador da salinidade insere-se também, guardadas as especificidades de cada corpo d'água, a condutividade elétrica ou a concentração de sólidos totais dissolvidos (LIBÂNIO, 2010).

Sendo a soma de vários poluentes de origem mineral, é um parâmetro que se relaciona bem com a ação antrópica através do uso e cobertura da terra, sendo considerado uns dos melhores indicadores gerais da qualidade da água (TU, 2011).

2.2.2.5 Turbidez

A turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva à mesma devido à presença de sólidos em suspensão. Comumente, respondem pela turbidez das águas naturais, fragmentos de argila, silte, plâncton, microrganismos, e matéria orgânica e inorgânica particulada (LIBÂNIO, 2010). A principal

fonte de turbidez é a erosão dos solos, quando na época das chuvas as águas pluviais trazem uma quantidade significativa de material sólido para os corpos d'água. O aumento da turbidez faz com que uma quantidade maior de produtos químicos, como coagulantes, seja utilizada nas estações de tratamento de águas, aumentando os custos de tratamento (ANA, 2021).

Segundo Libânio (2010), no Brasil, a turbidez dos corpos d'água é particularmente elevada em regiões com solos erodíveis, onde as precipitações podem carrear diversas partículas, fragmentos de rocha e óxidos metálicos do solo. Grande parte das águas de rios brasileiros é naturalmente turva em decorrência das características geológicas das bacias de drenagem, dos índices pluviométricos e do uso de práticas agrícolas muitas vezes inadequadas (LIBÂNIO, 2010).

2.2.2.6 DBO e DQO

Os parâmetros Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) expressam a presença de matéria orgânica, constituindo-se em importantes indicadores de qualidade das águas naturais (LIBÂNIO, 2010).

O primeiro parâmetro indica a intensidade do consumo de oxigênio (em mg/L) necessário às bactérias na estabilização da matéria orgânica carbonácea, acabando por também indicar a concentração do carbono biodegradável. A determinação da DBO realiza-se com base na diferença na concentração de OD em amostra de água no período de cinco dias e temperatura de 20 °C. Desta forma, se amostra de água natural apresentar DBO de 5 mg/L serão necessárias 5 mg de oxigênio dissolvido para estabilizar, no período de cinco dias e à temperatura de 20 °C, a quantidade de matéria orgânica biodegradável contida em 1,0 L da amostra. Já a DQO é determinada por titulação química com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e abarca toda matéria orgânica – passível ou não de degradação pela ação bacteriana – e o resultado é obtido em menos de 3 h, sendo utilizada no monitoramento mais estrito da performance de estações de tratamento de esgotos (LIBÂNIO, 2010).

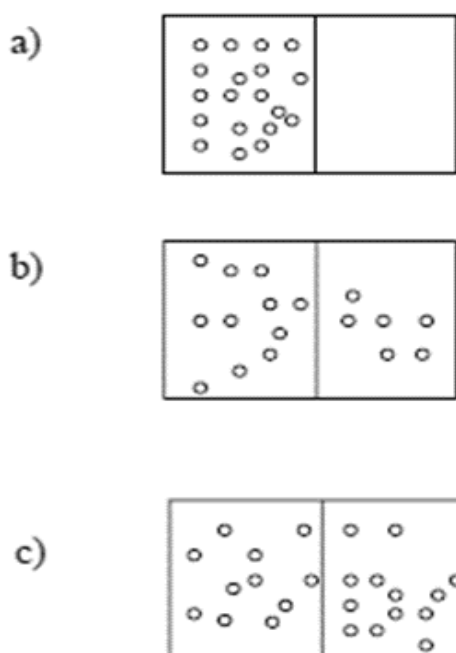
2.2.3 Processos Físicos de Transporte

Os processos físicos desempenham um papel importante na determinação do destino dos solutos em ambientes aquáticos superficiais.

Um exemplo comum seria a liberação de tinta ou um conservante no centro de um fluxo livre de água. A tinta forma uma nuvem que se move a jusante com o fluxo da água; esse processo é conhecido pelo nome de **Advecção**, que descreve o transporte de solutos na velocidade do fluxo com a velocidade média. Entretanto, se a nuvem se move a jusante e os processos de mistura em pequena escala aumentam o volume em contato com a tinta e, portanto, diminuem a concentração, este processo tem sido denominado **Dispersão**, que é atribuído a dois fenômenos físicos: difusão molecular e flutuações de velocidade causadas por tensões de cisalhamento (BEDOYA; CONTRERAS, 2007).

A difusão molecular ocorre devido ao movimento aleatório das partículas. Como se mostra a Figura 4: (a) Tempo inicial t_0 , uma membrana impermeável dividindo o tanque. No lado esquerdo, possui uma substância solúvel; no lado direito contém água destilada. (b) Em seguida, a membrana à prova d'água é removida, causando um movimento aleatório que permite que as moléculas da substância sigam para o lado direito do tanque. (c) Finalmente, após um longo período, uma distribuição uniforme de moléculas através do tanque é alcançada. A difusão molecular é devida a processos de mistura em água com baixa velocidade de fluxo, como em lagos parados ou lençóis freáticos.

Figura 4. Representação da difusão molecular

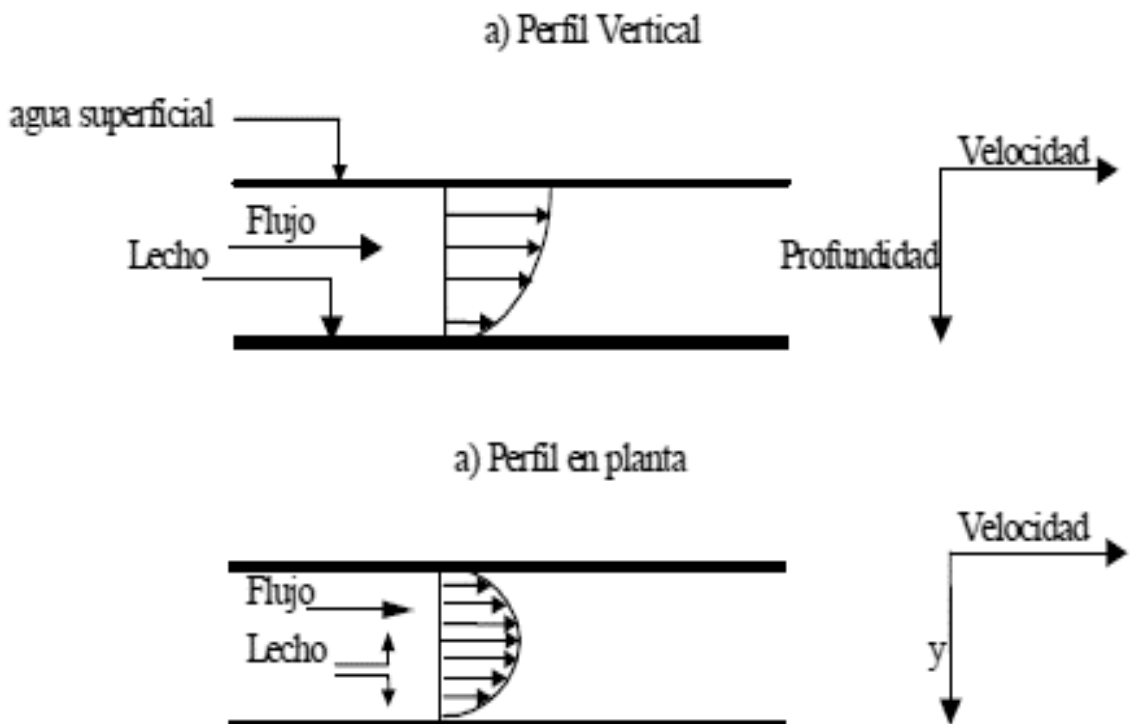


Fonte: (BEDOYA; CONTRERAS, 2007).

O papel da difusão molecular em rios e riachos não é tão importante, entretanto, a variação na velocidade se torna o mecanismo predominante na mistura.

A mistura aumenta devido aos efeitos de fricção ou cisalhamento no perfil de velocidade. A Figura 5 mostra um perfil de velocidade vertical de um fluxo típico. Devido à natureza acidentada do leito do rio, a velocidade longitudinal tem seu mínimo próximo ao leito. Geralmente a velocidade aumenta com a distância do leito, mas diminui perto da superfície devido ao efeito da velocidade do vento. A velocidade em um rio também varia horizontalmente, este tem seu valor máximo no centro da linha do canal; diminui à medida que você se aproxima da margem do rio. Essas variações na velocidade causam uma mistura considerável na coluna d'água (BEDOYA; CONTRERAS, 2007).

Figura 5. Perfis de velocidade de advecção e dispersão em um canal.



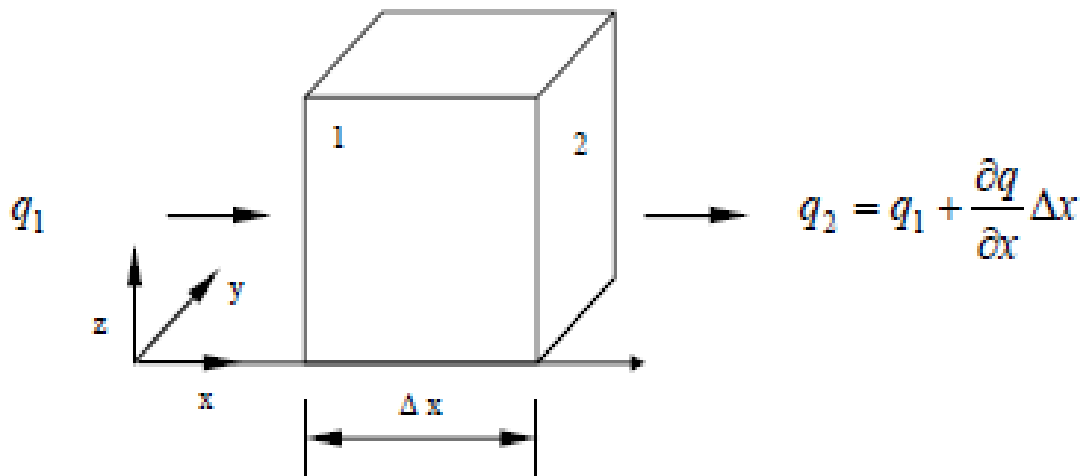
Fonte: (BEDOYA; CONTRERAS, 2007).

A conservação de massa é uma equação que descreve os efeitos temporais e espaciais de advecção e dispersão sobre a concentração de soluto é exibida usando um conceito fundamental. Isso simplesmente afirma que o acúmulo de massa em uma unidade de volume dentro de um corpo d'água é igual à diferença entre a massa que entra e a massa que sai para aquele volume de água.

Massa entrando - Massa saindo = Acumulação (1)

Cada termo da equação é expresso em unidades de massa por tempo [M/T], além disso, a unidade de volume de água é usada para desenvolver a mesma equação de conservação de massa.

Figura 6. Volume da unidade de água (volume de controle)



Fonte: Steven C. Chapra (2008).

Uma equação de balanço de massa é desenvolvida considerando fluxos através do volume através da superfície 1 e fluxos que saem através da superfície 2. Não são considerados os fluxos nas direções y ou z.

Para simplificar, assumimos que a corrente é espacialmente uniforme, ou seja, o fluxo por unidade de área é constante e que as propriedades de mistura não variam no espaço. Além disso, pressupõe-se fluxo estável, significando que a velocidade e o volume não mudam com relação ao tempo. Finalmente, consideramos apenas os influxos na direção x, desprezando o fluxo por unidade de área em ambos os planos Y e Z supondo implicitamente que as concentrações de soluto variam na direção a jusante. Obviamente isso raramente ocorre na natureza; essa abordagem é válida quando há uma dimensão predominante, ou seja, em uma corrente de profundidade e largura rasas, mas de grande comprimento, como é o caso de um trecho de rio (Figura 6).

2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Lei 9.433/1997, conhecida também como a “Lei das Águas”, instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento dos Recursos Hídricos.

A Política de Recursos Hídricos visa a proporcionar meios para que a água, recurso essencial ao desenvolvimento social e econômico, seja utilizada de forma justa e racional para a sociedade e baseia-se nos seguintes fundamentos:

- I A água é um bem de domínio público;
- II A água é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico;
- III Em situações de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais;
- IV A gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas;
- V A bacia hidrográfica é a unidade territorial para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos;
- VI A gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades.

De acordo com a Lei 9.433/97, a bacia hidrográfica é considerada a unidade básica de planejamento e gerenciamento de recursos hídricos. Em relação ao enquadramento, considerando-se que dispõe sobre os padrões de qualidade dos corpos de água, ele pode ser classificado como um instrumento; e considerando o enquadramento como um padrão de qualidade que se deseja para o corpo d’água; ele poderia também ser classificado como uma meta ambiental. Os motivos para enquadrar os corpos d’água em classes é assegurar que os corpos de água tenham qualidade compatível com os usos mais exigentes que lhes forem atribuídos, além de agir preventivamente para reduzir custos com tratamento de água e combate à poluição.

No ano 1981, foi instituída a Política Nacional do Meio Ambiente, que através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabeleceram vários indicadores de qualidade e respectivas classes, proferidos na Resolução CONAMA 20/86, sendo alterada em

2005, formando a Resolução CONAMA 357/2005 que define as classes de água e os padrões de lançamento de qualquer efluente no corpo d'água (BRASIL, 2005).

A qualificação consiste em estabelecer a denominação das águas doces, salobras e salinas, com base nos usos preponderantes. Enquanto os padrões de lançamentos de efluentes são os limites ou condições de indicadores específicos e teores máximos de elementos ou substâncias potencialmente prejudiciais, exigidos para atender aos níveis de qualidade. A Resolução CONAMA 357/2005 é o dispositivo legal em vigor e apresenta: padrões de qualidade dos corpos receptores; padrões para o lançamento de efluentes nos corpos receptores; padrões de balneabilidade; e classifica as águas de acordo com seus usos predominantes.

Esta Resolução dividiu as águas do território nacional em:

- Águas doces, salinidade $\leq 0,5$ ‰;
- Salobras, $0,5 < \text{salinidade} < 30$ ‰;
- Salinas, salinidade ≥ 30 ‰.

Em função dos usos previstos, foram criadas classes para águas superficiais brasileiras:

- Águas doces: Classe especial e Classes 1, 2, 3, 4;
- Águas salinas: Classe especial e Classes 1, 2, 3;
- Águas salobras: Classe especial e Classes 1, 2, 3;

A cada uma dessas classes corresponde uma determinada qualidade a ser mantida no corpo d'água que são os Padrões de Qualidade.

As águas doces são classificadas em:

Classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

Classe 2: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) à aquicultura e à atividade de pesca.

Classe 3: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário; e
- e) à dessedentação de animais.

Classe 4: águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação; e
- b) à harmonia paisagística (CONAMA, 2005).

Na Tabela 3 estão representados os valores máximos dos indicadores estudados no presente trabalho para o enquadramento nas Classes 1, 2 e 3, conforme a Resolução CONAMA 357/2005. A Classe 2 é considerada pelos órgãos ambientais como o limite aceitável para abastecimento público, como o caso do rio Paraibuna na cidade de Juiz de Fora.

Tabela 3. Enquadramento dos cursos d'água pela Resolução CONAMA 357/2005 – Metais pesados.

METAIS	Valor máximo (mg/L)		
	Classe 1	Classe 2	Classe 3
Arsênio total	0,01	0,01	0,033
Cádmio total	0,001	0,001	0,01
Chumbo total	0,01	0,01	0,033
Cobre dissolvido	0,009	0,009	0,013
Cromo total	0,05	0,05	0,05
Mercúrio total	0,0002	0,0002	0,002
Níquel total	0,025	0,025	0,025
Zinco total	0,18	0,18	5,0

Fonte: BRASIL (2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O Instituto Mineiro de Gestão de Águas (IGAM) é vinculado à Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMAD). No âmbito federal, a entidade integra o Sistema Nacional de Meio Ambiente (Sisnama) e o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH). Na esfera estadual, o IGAM integra o Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (Sisema) e o Sistema Estadual de Recursos Hídricos (SEGRH). Sendo o Portal InfoHidro <http://portalinfohidro.igam.mg.gov.br/monitoramento-de-qualidade-das-aguas>, o meio onde são disponibilizados os dados e informações técnicas produzidas pelo IGAM e por seus parceiros.

Segundo o IGAM, o objetivo do monitoramento da qualidade da água é fornecer informações sobre alterações nas características físico-químicas e hidrobiológicas da água, baseando-se no levantamento sistemático de dados em pontos de amostragem selecionados. Desse modo é possível acompanhar a evolução das condições de qualidade da água ao longo do tempo, fornecendo séries temporais de dados como forma de subsidiar as decisões da gestão de recursos hídricos.

Entre essas informações, são disponibilizadas também, mapas, relatórios de qualidade da água e bases cartográficas dos recursos hídricos do estado de Minas Gerais. Os dados usados no presente trabalho, contém séries históricas de dados de monitoramento da qualidade das águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Paraibuna, realizadas pelo IGAM, por meio do Programa Águas de Minas.

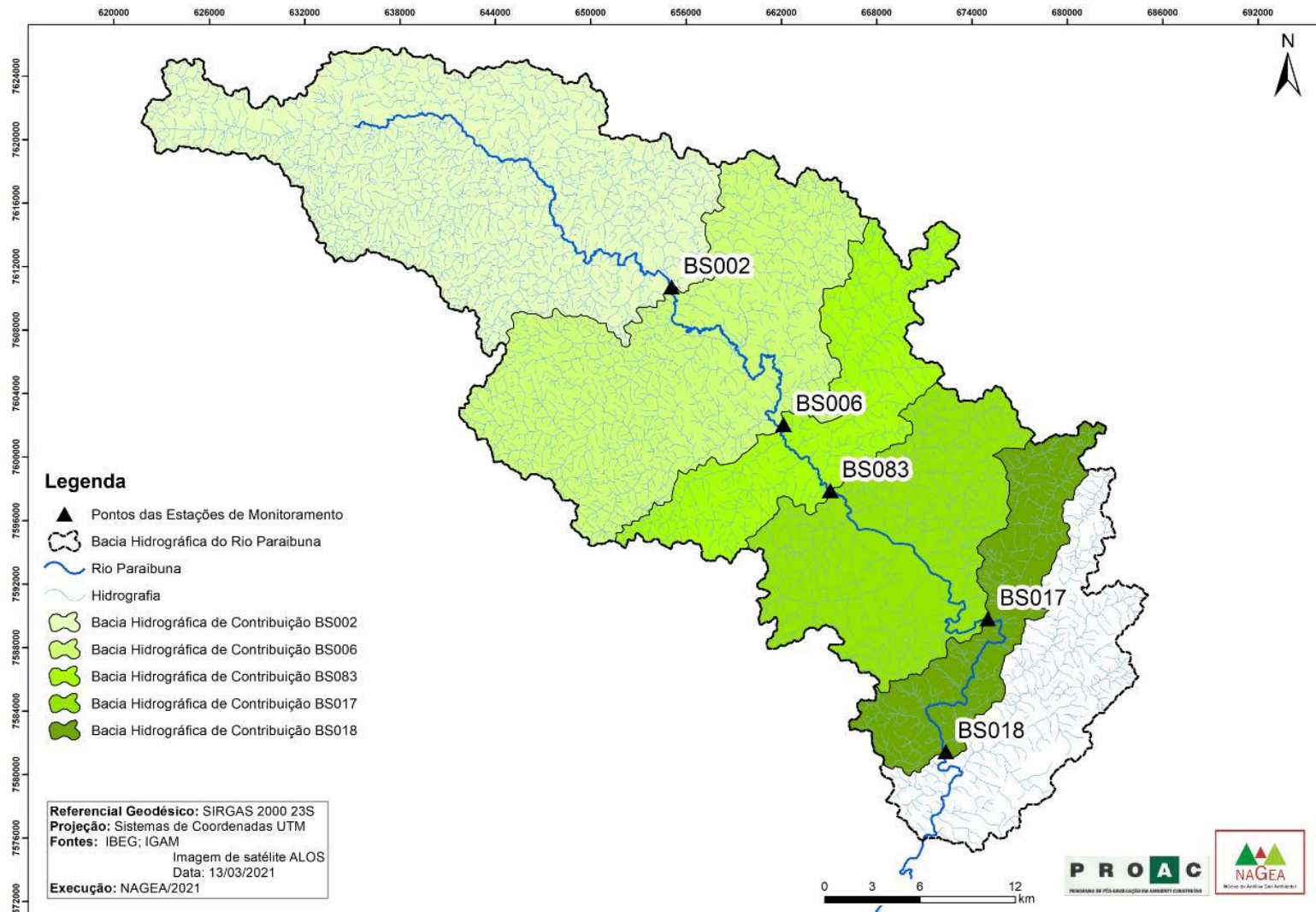
Para uma melhor análise, foram consideradas as concentrações de metais no mesmo tempo de coleta por ponto de monitoramento. Os dados das estações de monitoramento estudadas, também estão apresentados na Tabela 4, que pertencem ao tipo de corpo d'água "Lótico" e ao enquadramento de Classe 2, segundo a Resolução CONAMA 357/2005 e na Figura 7 se apresenta a localização das estações mencionadas.

Tabela 4. Localização das estações de monitoramento estudadas.

Ponto	Descrição	Coordenadas UTM		Altitude NMM (m)
		X	Y	
BS002	Rio Paraibuna em Chapéu D'Úvas	-43,5018	-21,5997	711
BS006	Rio Paraibuna na ponte da antiga BR-040 em Juiz de Fora	-43,4328	-21,6773	703
BS083	Rio Paraibuna na ponte de acesso à represa João Penido	-43,404	-21,7146	679
BS017	Rio Paraibuna a jusante de Juiz de Fora	-43,3073	-21,7867	687
BS018	Rio Paraibuna a jusante da UHE de Paciência	-43,332	-21,8625	481

Fonte: Portal InfoHidro – IGAM (2021).

Figura 7. Localização das estações de monitoramento.



Fonte: SOUZA (2022).

3.1 ÁREA DE ESTUDO

Os rios de Minas Gerais são responsáveis por diversos usos na região como, abastecimento das cidades, geração de energia elétrica, irrigação, entre outros. Em consequência, esses usos originam as alterações nos corpos d'água. Por exemplo, da utilização de água na agricultura pode ocorrer contaminação dos recursos hídricos pelo deflúvio de materiais provenientes das atividades agropecuárias, gerando alterações nos ecossistemas aquáticos, e comprometendo a utilização da água para abastecimento público, devido a alterações no padrão de qualidade da mesma (MERTEN; MINELLA, 2002). Por essa razão, a manutenção da qualidade dos recursos hídricos desta região é muito importante e prioritária no sentido de preservação ambiental, o que contribuirá para a manutenção da disponibilidade dos recursos naturais para as gerações futuras.

A Bacia Hidrográfica do rio Paraibuna (BHRP) foi escolhida devido a sua importância regional. Ela engloba duas grandes represas de abastecimento d'água, a represa Dr. João Penido e a represa de Chapéu D'Úvas, ambas deficitárias no quesito vegetação, sofrendo pressão da urbanização, silvicultura e agropecuária (MARQUES NETO et al., 2017; ROCHA et al., 2019a; ROCHA et al., 2019b; ROCHA et al., 2019c). A represa de Chapéu D'Úvas foi planejada para o controle das enchentes em Juiz de Fora e para garantir o futuro abastecimento desta cidade (MACHADO, 2012). A expansão urbana não planejada, principalmente de Juiz de Fora, Ewbank da Câmara e Santos Dumont tem afetado as condições ambientais desta bacia.

Desde o ano 1997, o IGAM em seus relatórios indica que a qualidade da água de jusante de Juiz de Fora é considerada “ruim” e “muito ruim”, responsabilizando aos lançamentos de esgotos domésticos e industriais feitos na BHRP. Além de possuir uma elevada densidade populacional, o município de Juiz de Fora possui um diversificado parque industrial, especialmente do ramo metalúrgico, têxtil e siderúrgico. Da mesma forma, indica no rio Xopotó, em cuja sub-bacia encontram-se assentados centros urbanos de porte como Ubá e Visconde do Rio Branco; e no rio Pomba à jusante de Cataguases (IGAM, 1997).

O IGAM indica a presença de metais como chumbo, cádmio e zinco, não só no rio Paraibuna, mas também no ribeirão Ubá (IGAM, 1999). Igualmente foram registradas concentrações de zinco elevados à jusante dos rios Preto e Muriaé, associadas provavelmente ao beneficiamento de caulim, mineral muito explorado nas bacias dos rios Paraibuna e Muriaé e às indústrias têxteis (IGAM, 2000). O mesmo órgão ressalta que as violações observadas para os valores de zinco total a montante da área urbana de Juiz de Fora (na ponte de acesso à represa

João Penido) e à jusante de Juiz de Fora estão relacionadas aos lançamentos de efluentes das indústrias metalúrgicas presentes no município (IGAM, 2008). Além disso, as ocorrências de cádmio estão associadas às atividades metalúrgicas e siderúrgicas desenvolvidas na região (IGAM, 2019). O ponto de monitoramento BS017 sempre foi indicado como um ponto onde a qualidade da água piorou, passando de média a muito ruim em muitos anos.

O relatório de situação da bacia do Paraíba do Sul do ano 2020 indica que o desenvolvimento do IQA médio de diferentes corpos d'água apresentam uma classificação "ruim". O primeiro caso é do Canal Quitingute, localizado no município de São João da Barra e Campos do Goytacazes, que apresentaram classificação "Ruim", além de um ponto com classificação "Péssima" no ano de 2020. O segundo caso, é o rio Xopotó, localizado em Visconde do Rio Branco, que apresentou, durante os anos de 2017, 2018 e 2019 o resultado "Péssimo". O terceiro caso é os Ribeirões Ubá e Muriaé, com a classificação de "ruim" durante os anos 2017, 2018 e 2019, seguidos pelo Ribeirão das Posses no município de Santos Dumont e Ribeirão Meia Pataca no município de Cataguases. Vale destacar que os pontos de monitoramento no Rio Paraibuna, localizado em Juiz de Fora, maior município da região, apresenta classificação "Ruim" nos três últimos anos (CEIVAP, 2020)

Assim sendo, considera-se que esta área de estudo possui destacada importância histórica, pois foi ao longo dela que também foram abertas estradas que iniciaram a colonização e o desenvolvimento de Minas Gerais e da Zona da Mata mineira. Um eixo histórico é a Estrada União e Indústria, datada em 1861, ligando Juiz de Fora a Petrópolis e sendo a primeira rodovia pavimentada do Brasil. A atual BR-040 acompanha, até hoje, esse trecho. O Vale do Paraibuna também é atravessado pela antiga Estrada de Ferro Central do Brasil (EFCB). Outro destaque histórico desse rio foi a construção da primeira usina hidrelétrica do Brasil no seu curso, Usina de Marmelos, em 1889, em Juiz de Fora (CASQUIN, 2016).

3.1.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

3.1.1.1. Localização

O rio Paraibuna nasce nos contrafortes da Serra da Mantiqueira, no município de Antônio Carlos a cerca de 1180 metros de altitude. Sua confluência com o rio do Peixe marca a divisa entre três municípios: Belmiro Braga, Simão Pereira e Matias Barbosa, na localidade conhecida como Cotegipe (MARQUES NETO et al., 2017).

O rio Paraibuna segue no sentido noroeste – sul sudoeste, recebendo pequenos afluentes. A formação de terraços facilita a agricultura, ainda que pouco desenvolvida na região (Figura 8).

A bacia hidrográfica do rio Paraibuna (BHRP) da sua nascente até a confluência com o rio do Peixe tem uma área de 1.256,75 km², drenada por uma rede hidrográfica de 3.047,77 km, e tendo um total de 3.171 nascentes de acordo com a base cartográfica do IBGE de 1:50.000. Segundo Villela e Mattos (1975), a densidade de drenagem de bacias hidrográficas varia de 0,5 km/km² (para bacias com drenagem pobre) a 3,5 km/km² ou mais (para bacias excepcionalmente bem drenadas). Com uma média de 2,42 km/km², a BHRP tem uma densidade de drenagem relativamente densa, clássica para a região e podendo ser explicada pelo clima tropical de altitude, com pluviometria elevada comparando com a escala global (CASQUIN, 2016).

3.1.1.2. Cobertura e Uso da Terra

A definição “sobre uso da terra” inclui não apenas o solo, mas também outros atributos físicos, como o relevo, vegetação, suprimento de água (clima), etc. São considerados os elementos da natureza como a vegetação (natural e plantada), água, gelo, rocha nua, areia e superfícies similares, além das construções artificiais criadas pelo homem, que recobre a superfície da terra” (BIE; LEEUWEN; ZUIDEMA, 1996). Frequentemente as atividades humanas estão diretamente relacionadas com o tipo de revestimento do solo, seja ele florestal, agrícola, residencial ou industrial. A relação entre o uso e cobertura da terra e a qualidade da água é muito considerável, e muito estudada no Brasil e no mundo.

Portanto, o uso e cobertura da terra é então um bom indicador do estado dos ecossistemas. No Sudeste brasileiro, como em outras regiões do mundo, a cobertura original do solo foi amplamente alterada, passando em sua maioria de mata para vegetação rasteira. Na área de estudo, a cobertura original era de floresta, Mata Atlântica. O desmatamento começou no século XVIII, com o início da colonização da região. No início, as florestas foram cortadas para abrir caminhos para a mineração em Minas Gerais, pequenas lavouras e criação de gado de modo a sustentar os trabalhadores das minas (COELHO, 2012 p.197). Com o esgotamento das minas de ouro, o café virou a nova base da economia brasileira, dando origem ao “ciclo do café”. Durante esse período, para abrir espaço para as extensas lavouras de café, a Mata Atlântica foi queimada, deixando uma paisagem parecida com a atual: apenas fragmentos em locais impróprios para o cultivo do café ou criação de gado (CASQUIN, 2016).

De acordo com a classificação de Souza (2022), as principais classes de uso e cobertura da terra na BHRP são: Mata, Pastagem, Silvicultura, Corpos D’ água, Solo Exposto e Área Urbana. A Tabela 5 descreve cada classe e a Figura 9 apresenta o mapa de uso e cobertura da terra.

Tabela 5. Classes de uso da terra

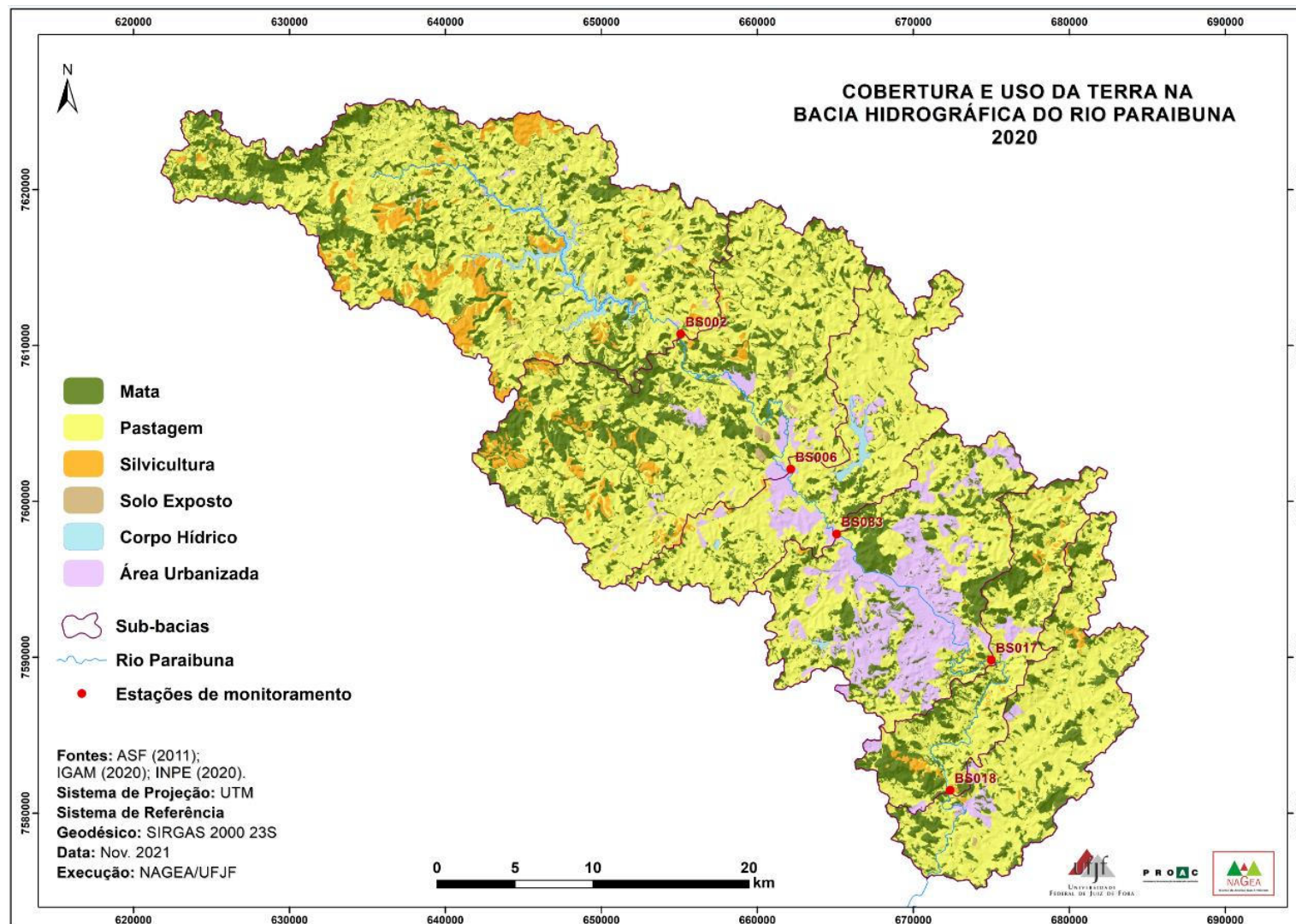
Classes	Descrição	Área (km²)	%
Mata	Vegetação arbórea nativa densa.	321,12	25,55
Pastagem	Área destinada à criação de gado caracterizada por vegetação rasteira.	781,24	62,16
Solo Exposto	Solo sem cobertura vegetal incluindo as estradas rurais.	3,20	0,25

Classes	Descrição	Área (km²)	%
Corpo D'água	Represas, açudes e córregos.	12,44	0,99
Silvicultura	Área com cultivos de pinus e eucalipto.	47,58	3,79
Área Urbanizada	Área antropizada ocorrendo a presença de edificações, estradas e ruas.	91,16	7,25

Fonte: (SOUZA, 2022).

O uso e cobertura da terra influencia na qualidade da água dentro de uma determinada bacia hidrográfica, como do rio Paraíba, através do escoamento superficial, sub-superficial e até subterrâneo. O uso e cobertura da terra é o principal fator para explicar o que se chama de contaminação difusa, que possui significado oposto a contaminação pontual. As fontes de contaminação difusa não são tão fáceis de ser identificadas (MAILLARD & SANTOS, 2008).

Figura 9. Mapa de uso e cobertura da BHRP.



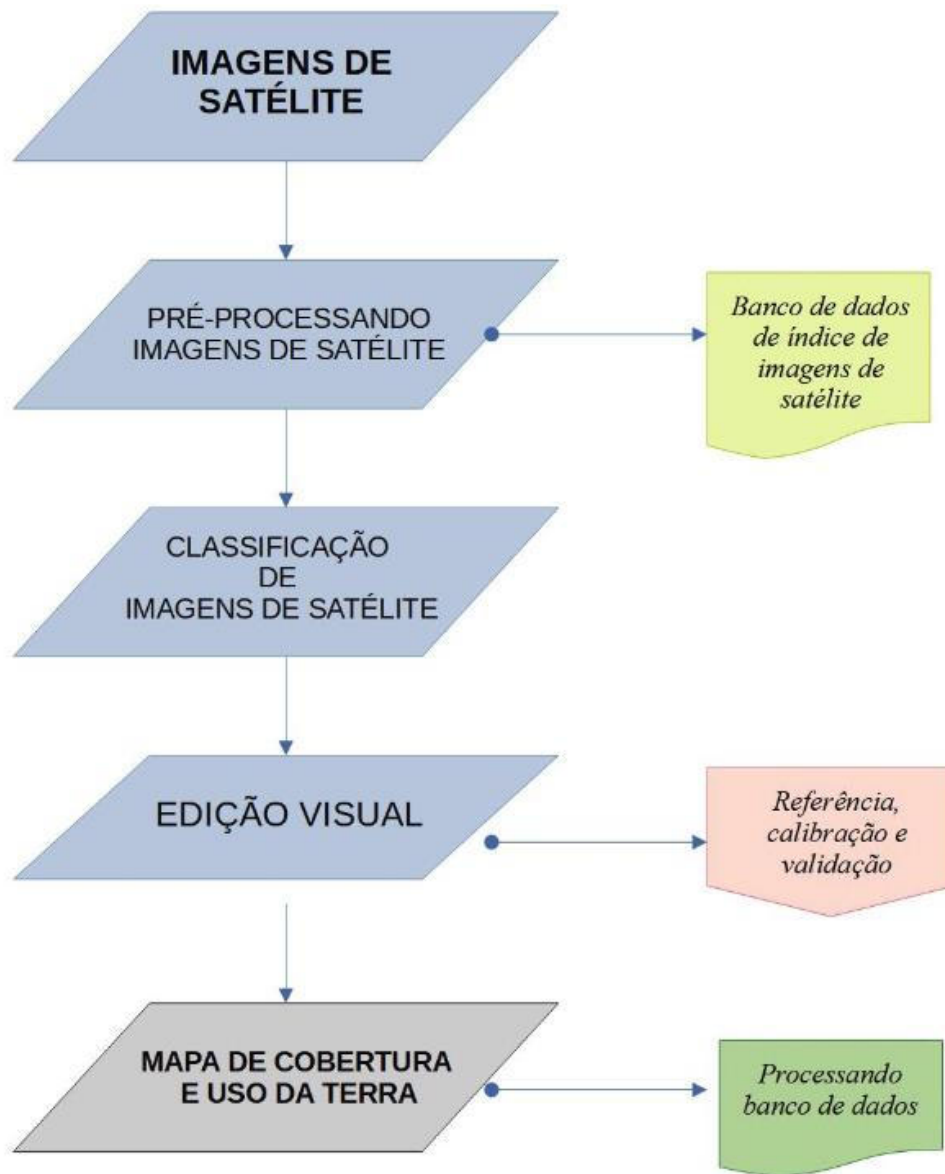
Fonte: (SOUZA, 2022).

3.1.1.3. A delimitação das bacias e o mapa de uso e cobertura

A delimitação das sub-bacias foi feita baseada no modelo digital de elevação (MDE) obtido por meio dos dados do satélite ALOS Palsar (ALOS é um satélite que coletou imagens de radar através de seu sensor PALSAR ao redor do planeta) com resolução espacial horizontal de 12,5 metros. No programa Arcgis 10.3, curvas de nível de nível a partir do MDE foram geradas, e inserido o limite da bacia hidrográfica do rio Paraibuna e hidrografia oriundos do IGAM. A delimitação foi realizada com a ferramenta polyline, respeitando as linhas de cumeadas e divisas de água a partir da topografia e hidrografia.

O mapa de uso e cobertura da terra foi produzido com o uso de uma imagem CBERS 4A (programa de observação da Terra, satélite sino-brasileiro) com resolução espacial horizontal de 2 metros, adquiridas no dia 18/09/2020 junto ao Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE). Para a obtenção da imagem CBERS 4A com pixel de 2 metros usou-se o método de fusionamento com as bandas R G B e NIR mais a banda PAN de 2 metros. A classificação dos usos e coberturas também foi realizada com o programa Arcgis 10.3 para fazer o mapa, usando a ferramenta polígono para a vetorização de cada classe, a vetorização consiste em visualização das classes na imagem e seu desenho de acordo com que é interpretado (Figura 10). As classes definidas para o mapeamento foram Mata, Pastagem, Solo Exposto, Corpo d'água, Silvicultura e Área Urbanizada (Tabela 5). Esse trabalho foi realizado no âmbito da Dissertação de Mestrado de Lucas do Vale Souza (SOUZA, 2022).

Figura 10. Fluxo do Processo: Mapa de Cobertura



Fonte: Elaborada Pela Autora (2022).

3.1.2 CARACTERÍSTICAS ANTROPOGÊNICAS

O rio Paraibuna percorre nove cidades: Antônio Carlos, Belmiro Braga, Chiador, Ewbanck da Câmara, Juiz de Fora, Matias Barbosa, Santana do Deserto, Santos Dumont e Simão Pereira, no estado de Minas Gerais.

O município mais importante dentro da bacia do rio Paraibuna é Juiz de Fora, com 70% do seu curso. A cidade foi fundada nas planícies do próprio rio e sua expansão urbana não

planejada afetou demasiadamente as condições ambientais desse rio, principalmente a jusante. Além disso, o lançamento da carga de esgoto doméstico e industrial foi se intensificando ano após ano (STAICO, 1977; GUERRA, 1980; MACHADO et al., 2010). Essa expansão implicou também em pressões ambientais crescentes dentro da bacia. A cada ano Juiz de Fora cresce mais e mais, na atualidade com mais de 577.532 habitantes concentra a maior parte da população da bacia (IBGE,2022).

Se não houver a implementação de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e gestão de seu esgoto, uma única cidade pode influenciar (e tem influenciado) muito as condições já não saudáveis de toda a bacia hidrográfica (MACHADO et al., 2010).

3.1.2.1. Uso Consuntivo da Água

As parcelas utilizadas de água podem ser classificadas em retirada, consumo e retorno. A retirada refere-se à água total captada para um uso, como para abastecimento urbano, por exemplo. O retorno refere-se à parte da água retirada para um determinado uso que retorna aos corpos hídricos, como, por exemplo, esgotos decorrentes do uso da água para abastecimento urbano. O consumo refere-se à água retirada que não retorna diretamente aos corpos hídricos (ANA, 2020). Portanto, pode-se considerar que a água retirada para abastecimento urbano menos a água de consumo, é a água que retorna como esgoto.

Conhecendo esses termos, pode-se dizer que a atividade humana e os diversos setores da economia moderna demandam recursos hídricos que são retornados ao ambiente em diferentes situações de quantidade e qualidade. Na bacia hidrográfica do rio Paraibuna, a água é utilizada principalmente para o abastecimento urbano e rural, na indústria, mineração, termelétricas, uso animal e irrigação. Na Tabela 6, se apresentam os dados de retirada de água nos municípios pertencentes à área de estudo. Enquanto, na Tabela 7 se apresentam os dados de consumo de água. Para ambas as tabelas, as barras azuis claras representam a porcentagem de uso para cada total. Por conseguinte, ambas as tabelas mostram que o município de Juiz de Fora possui maior uso de água na BHRP.

Tabela 6. Dados de Retirada – 2020 (m³/s)

Ano	Município	Abastecimento Urbano	Abastecimento Rural	Indústria	Mineração	Termelétricas	Uso Animal	Irrigação
2020	MG - Juiz de Fora	1,45286	0,00985	0,23387	0,00218	0,06179	0,05621	0,03382
2020	MG - Santos Dumont	0,06905	0,00562	0,02365	0,00000	0,00000	0,03019	0,00264
2020	MG - Matias Barbosa	0,02248	0,00023	0,00256	0,00228	0,00000	0,00810	0,00669
2020	MG - Antônio Carlos	0,01473	0,00352	0,00914	0,00001	0,00000	0,02323	0,03587
2020	MG - Ewbank da Câmara	0,00712	0,00033	0,00229	0,00000	0,00000	0,00451	0,00000
2020	MG - Santana do Deserto	0,00536	0,00330	0,00036	0,00000	0,00000	0,00691	0,00396
2020	MG - Simão Pereira	0,00332	0,00129	0,00028	0,00019	0,00000	0,00639	0,01976
2020	MG - Chiador	0,00310	0,00152	0,00004	0,00011	0,00000	0,00975	0,00073
2020	MG - Belmiro Braga	0,00251	0,00293	0,00404	0,00000	0,00000	0,01541	0,00189
Total		1,58053	0,02860	0,27622	0,00476	0,06179	0,16072	0,10535

Fonte: ANA (2021) (<https://www.snirh.gov.br/>).

Tabela 7. Dados de Consumo – 2020 (m³/s)

Ano	Município	Abastecimento Urbano	Abastecimento Rural	Indústria	Mineração	Termelétricas	Uso Animal	Irrigação
2020	MG - Juiz de Fora	0,29057	0,00768	0,05909	0,00108	0,00048	0,04027	0,03131
2020	MG - Santos Dumont	0,01381	0,00450	0,00532	0,00000	0,00000	0,02146	0,00216
2020	MG - Matias Barbosa	0,00450	0,00019	0,00070	0,00108	0,00000	0,00581	0,00619
2020	MG - Antônio Carlos	0,00295	0,00282	0,00333	0,00000	0,00000	0,01582	0,02298
2020	MG - Ewbank da Câmara	0,00142	0,00027	0,00053	0,00000	0,00000	0,00330	0,00000
2020	MG - Santana do Deserto	0,00107	0,00264	0,00009	0,00000	0,00000	0,00491	0,00367
2020	MG - Simão Pereira	0,00066	0,00104	0,00011	0,00009	0,00000	0,00470	0,01830
2020	MG - Chiador	0,00062	0,00122	0,00001	0,00005	0,00000	0,00708	0,00068
2020	MG - Belmiro Braga	0,00050	0,00234	0,00149	0,00000	0,00000	0,01141	0,00175
Total		0,31611	0,02288	0,07062	0,00226	0,00048	0,11476	0,08704

Fonte: ANA (2021) (<https://www.snirh.gov.br/>).

3.1.2.2. O aproveitamento do rio Paraibuna

Apesar de modestos, os ribeirões dos Burros, córregos Grama e Vista Alegre são responsáveis por alimentar a Represa Dr. João Penido que já abasteceram até 65% da cidade de Juiz de Fora. Desde 2017, suas estações de tratamento de água recebem uma adutora de água bruta de Chapéu D'Uvas para poupar esta Represa. A tendência é de aumentar o volume de água oriundo de Chapéu D'Uvas que passou a ser estratégico para o abastecimento de Juiz de Fora.

Para atender a agricultura local alguns afluentes são represados. A irrigação artificial seria de grande incentivo ao setor agrícola e as perdas de colheitas seriam evitadas no prolongamento das secas. A CESAMA indica que fora das áreas industriais, há uma série de terraços não utilizados que seriam formidáveis para o desenvolvimento agrícola. O potencial hidrelétrico já foi absorvido e a cidade recebe suplementação de energia para atender à crescente demanda. A açudagem para a agricultura e controle de cheias pode fazer renascer o potencial do Paraibuna neste Setor, como o caso da represa Dr. João Penido que propiciou fonte de abastecimento de água em qualidade e quantidade (CESAMA, 2020).

3.1.2.3. Empreendimento com potencial impacto nas concentrações de metais pesados nas águas da BHRP

A área de estudo escolhida apresenta cinco sub-bacias de contribuição dos cinco pontos de monitoramento analisados. Segundo Souza (2022), as principais classes de uso e cobertura da terra desta área de estudo são: Mata, Pastagem, Silvicultura, Corpos D' água, Solo Exposto e Área Urbana.

Alguns empreendimentos de potencial poluidor estão localizados nesta área, e foram mapeados nas imediações de Juiz de Fora, em 2016 (CASQUIN, 2016) e foram atualizadas com apoio do Google Maps, um servidor de aplicativos de mapas da web.

Como a literatura revisada indica, a indústria de mineração de metais ferrosos, metalúrgico, de aços e fundição causam contaminação por metais como o Cádmio, Níquel e Zinco. As indústrias que destacam com essas características dentro da área de estudo são por exemplo, a ArcelorMittal, uma planta de Juiz de Fora que produz insumos para a construção civil, agronegócio e outras atividades industriais, mediante processos siderúrgicos. Além de outras como a CTR Dias Tavares onde existe o Aterro Sanitário atual, a Serval, Rafer, Iruam Equipamentos e Cald Aço.

As indústrias relacionadas com extração de mineral podem produzir neste caso os metais como Arsênio, Cádmio, Níquel, Chumbo e Zinco. Dentro da sub-bacia do ponto de monitoramento BS083 está localizada Nexa Resources (antigamente Votorantim) que possui um smelters de zinco, que produzem zinco metálico, óxido de zinco e subprodutos (Figura 12). Segundo Coelho (2012) destacam dois incidentes graves registrados nos anos 80 (1980 e 1982) que ocorreram neste empreendimento. Além disso, Casquin (2016) encontrou concentrações de zinco coerentes com lançamentos pontuais de efluentes contendo zinco, sendo o maior suspeito a Nexa Resources. A empresa de mineração Morro Alto, U & M Mining and Construction são outras indústrias relacionadas com extração de mineral dentro da área de estudo.

As indústrias associadas a corrosão metálica, galvanoplastia e baterias podem gerar metais como zinco, Níquel, Chumbo, Cádmio, entre outros. Uma empresa com estas características é uma planta da Mercedes Benz, que desde o ano 2012 está em funcionamento em Juiz de Fora, atualmente é responsável pela soldagem e pintura de todas as cabinas de caminhões Mercedes-Benz produzidas no Brasil. Ademais estão as diferentes fábricas de Carrocerias, empreendimentos de pintura e manutenção de carros.

Em relação às indústrias com utilização de tintas e pigmentos que produzem resíduos aquosos da fabricação, utilização e deterioração de tintas antigas ou estragadas, contém metais como chumbo, zinco, cádmio e níquel. As indústrias com essas características dentro da área de estudo são a fábrica de tecidos São João Evangelista, a empresa Quinet Têxtil, e muitos empreendimentos de confecção de roupas. As gráficas são também um problema relacionado com utilização de tintas, a grande maioria estão localizadas na sub-bacia BS017, como a Gráfica Esdeva, a maior gráfica de Juiz de Fora que fica ao lado deste rio (Figura 13).

Por outro lado, a empresa Paraibuna Embalagens localizada também nesta área e são os maiores fabricantes de papéis para embalagens e papelão do país. Segundo a EPA (2004) estas indústrias são responsáveis também pela contaminação por zinco.

Segundo Clark (1992), as fontes de contaminação por chumbo mais consideráveis são as provenientes das áreas urbanas e próximas às rodovias. Além disso, existem diferentes estudos que demonstraram as altas concentrações de chumbo em solos e organismos próximos a estradas, maiormente onde a densidade de tráfego é alta. Sendo a maior causa a combustão da gasolina dos automóveis. Alcivar e Mosquera (2011) indicam que a contaminação por cádmio na zona urbana, vem principalmente da combustão da gasolina dos automóveis e borracha. Dito isso, na sub-bacia do ponto de monitoramento BS017 estão localizadas grande quantidade de empresas de transporte de materiais do setor siderúrgicos, agronegócios, automobilísticos, eletrônicos, alimentícios, bebidas, construção, entre outros. Empresas com grandes áreas, de armazéns, pátio para armazenagem de veículos e contêineres (Figura 13). Ademais está localizada uma rodoviária com grande fluxo de pessoas, com mais de 25 viagens companhias de ônibus parceiras da rodoviária, responsáveis por levar os usuários a viagens interestaduais e intermunicipais para mais de 100 cidades brasileiras, totalizando cerca de dois milhões de viajantes que transitam anualmente pelo terminal (<https://rodoviariaonline.com.br/>). Há também geração de tráfego que pode ter origem em grandes condomínios como o “Park Jardim Norte” e o shopping “Jardim Norte”, conhecido por serem pólos geradores de viagens – PGVs.

Além de todos esses aspectos, deve-se considerar um fator possível e importante para considerar, que é o aumento do escoamento superficial concentrado nesta cidade, proveniente das precipitações intensas.

A seguir, na Tabela 8 se apresenta a lista de possíveis empreendimentos que podem impactar a qualidade das águas da BHRP, considerados no presente trabalho:

Tabela 8. Empreendimentos que impactam a qualidade das águas da BHRP

Ponto	Empreendimentos	Coordenadas UTM		Descrição
		X	Y	
BS006	ArcelorMittal	-43.45618	-21.621362	Produz insumos para a construção civil, agronegócio e outras atividades industriais, mediante processos siderúrgicos.
	A Steel Log	-43.45198	-21.623532	Transporte de materiais do setor siderúrgico, Agronegócio, Eletrônicos, Alimentício, Bebidas, e Construção Civil.
		-43.426114	-21.647261	
	Bonded multiterminals	-43.451406	-21.639156	Armazenagem de veículos, contêineres ou carga solta.
	Mercedez Benz	-43.434636	-21.649731	Soldagem e pintura de todas as cabinas de caminhões Mercedes-Benz produzidas no Brasil.
	Autoport	-43.428572	-21.649958	Atividades da cadeia logística.
	Ribeiro Diesel LTD	-43.427565	-21.660112	Mecânica
	ENGEPREMO	-43.439936	-21.676488	Empresa especializada na produção e comercialização de blocos e pisos intertravados de concreto.
	Paraibuna Embalagens	-43.442931	-21.677387	Empresa localizada também nesta área e são os maiores fabricantes de papeis para embalagens e papelão do país.
CTR	-43.465640	-21.683938	Central de Tratamento de Resíduos, atualmente Aterro Sanitário.	
BS083	ctm central truck manutenção	-43.431911	-21.675969	Mecânica
	Cald Aço	-43.426971	-21.678113	Manutenção de máquinas e equipamentos industriais, fabricação e a comercialização de obras de caldeiraria pesada, geradores de vapor, estruturas metálicas, entre outros.
	Mega Diesel	-43.432969	-21.678809	Mecânica

Ponto	Empreendimentos	Coordenadas UTM		Descrição
		X	Y	
	SERVAL	-43.433043	-21.679615	Prestação de serviços industriais, ferroviários e metalúrgicos, e fabricação de produtos metálicos.
	EMPILHATEC	-43.4317	-21.679328	Locação de empilhadeiras a combustão e elétricas e terceirização de serviços de movimentação de cargas.
	Hiperroll Embalagens	-43.434227	-21.684049	Fabricação de embalagens plásticas flexíveis produzidas com o mais alto padrão de qualidade.
	Ibor Transporte	-43.432156	-21.688771	Transporte de cargas.
	Nexa Resources	-43.47151	-21.70346	Smelters de zinco em Juiz de Fora, que produzem zinco metálico, óxido de zinco e subprodutos.
	IMBEL	-43.426609	-21.696042	Indústria de Material Bélico do Brasil.
	Condomínio Park Jardim Norte	-43.407868	-21.708638	Grandes condomínios localizados na BHRP.
BS017	Imperial Eletro Diesel	-43.376981	-21.737216	Mecânica
	Rodoviária De Juíz De Fora	-43.374182	-21.738172	Com grande fluxo de pessoas, com mais de 25 viações companhias de ônibus parceiras da rodoviária.
	Shopping Jardim Norte	-43.367408	-21.740133	Shopping que tem várias lojas como: Havan, Academia, Fabricas De Doces, Supermercados, entre outras.
	Quinet Têxtil	-43.362108	-21.740379	Fabricação de fios finos, 100% algodão e destinado às malharias locais.
	Creative Quick Graphic	-43.361719	-21.756391	Impressão comercial.
	RAFER	-43.347932	-21.752916	Indústria e Comércio de Ferro e Aço.

Ponto	Empreendimentos	Coordenadas UTM		Descrição
		X	Y	
	Magicar Lanternagem e Pintura de Carro em Juiz de Fora	-43.347063	-21.754313	Mecânica e pintura.
	Gráfica União	-43.344351	-21.757823	Impressão comercial.
	Mineração Morro Alto JF	-43.325306	-21.752301	Extração de saibro e beneficiamento associado.
	Gráfica Minas	-43.337511	-21.760163	Impressão comercial.
	Gráfica Esdeva	-43.3386	-21.7626	Comunicação transnacional, editorial, impressão, outros.
	IRUAM EQUIPAMENTOS	-43.311742	-21.789903	fabricação de máquinas em aço inox.
BS018	Laticínios Coalhada's	-43.298314	-21.786207	Fabricação de produtos derivados do leite.
	UHJS - Joasal - CEMIG	-43.308038	-21.803212	Usina Hidrelétrica
	U & M mining and construction A / S	-43.377087	-21.838925	Serviços de terraplenagem, operação e implantação de minas e transporte de materiais.
	Fábrica de Tecidos São João Evangelista	-43.265057	-21.744536	Fabricação de tecidos tricolines 100% algodão

Fonte: Elaborada Pela Autora (2022).

Figura 11. Empreendimentos potencialmente poluidores da Sub-bacia BS006

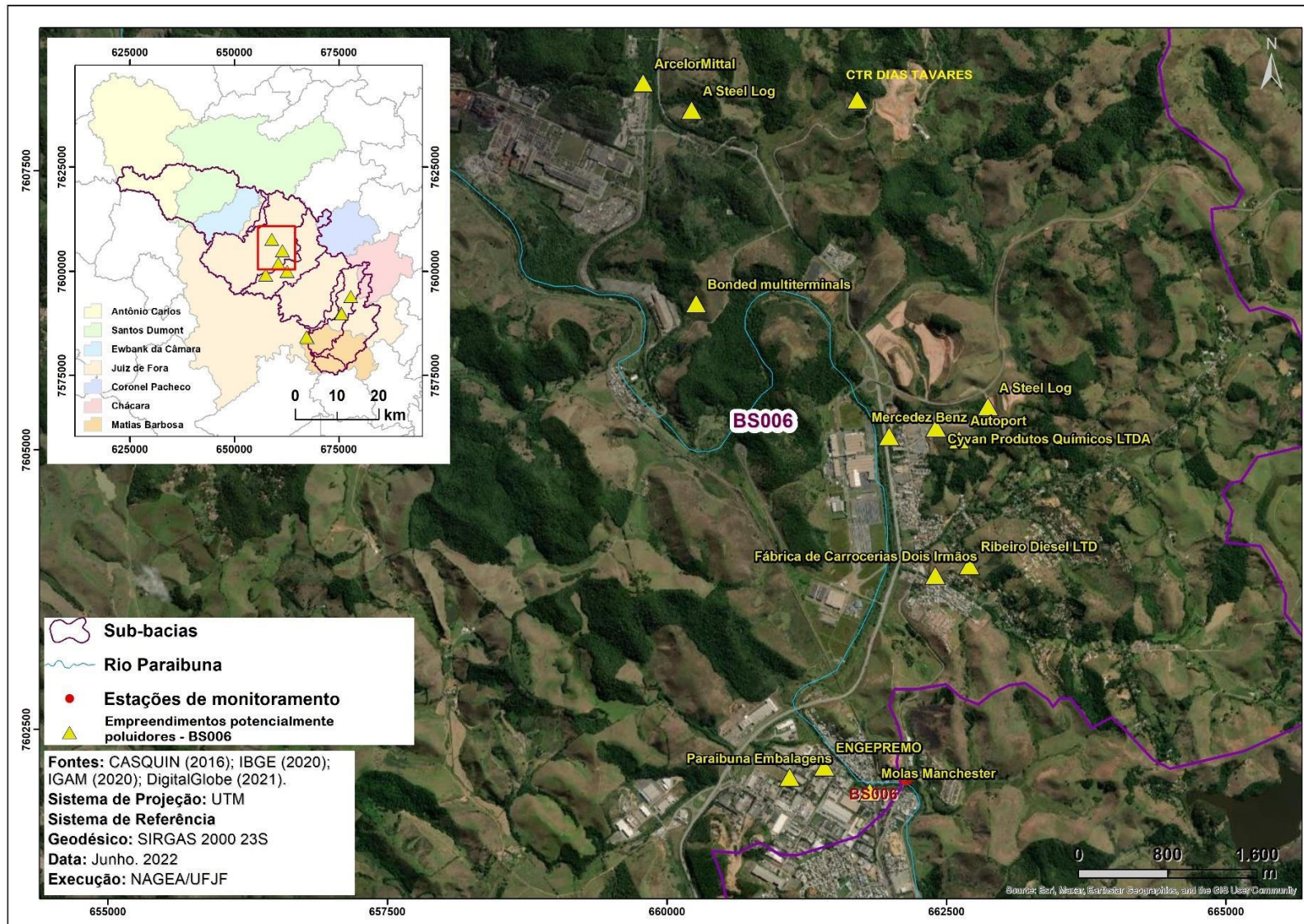


Figura 12. Empreendimentos potencialmente poluidores da Sub-bacia BS083

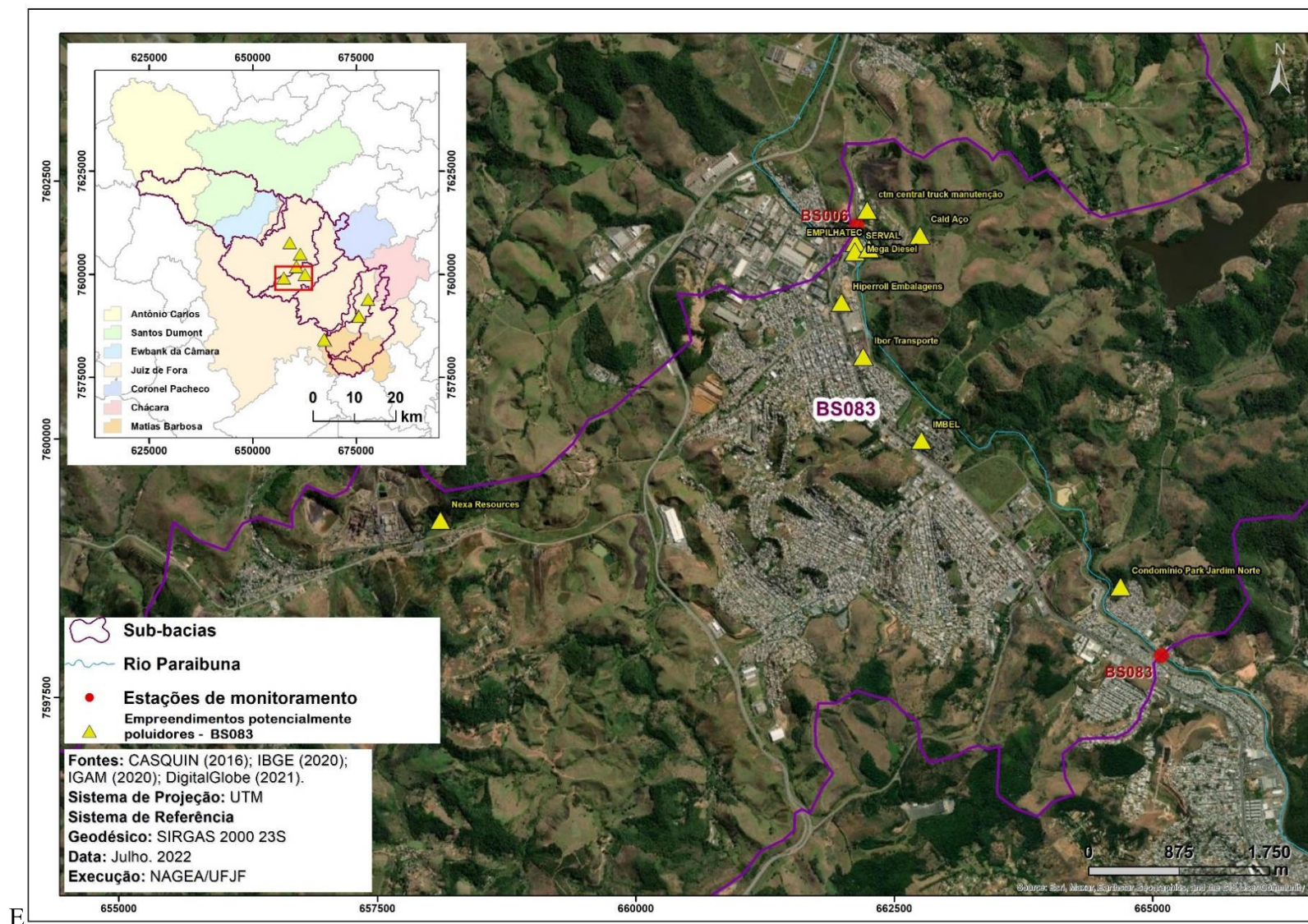


Figura 13. Empreendimentos potencialmente poluidores da Sub-bacia BS017

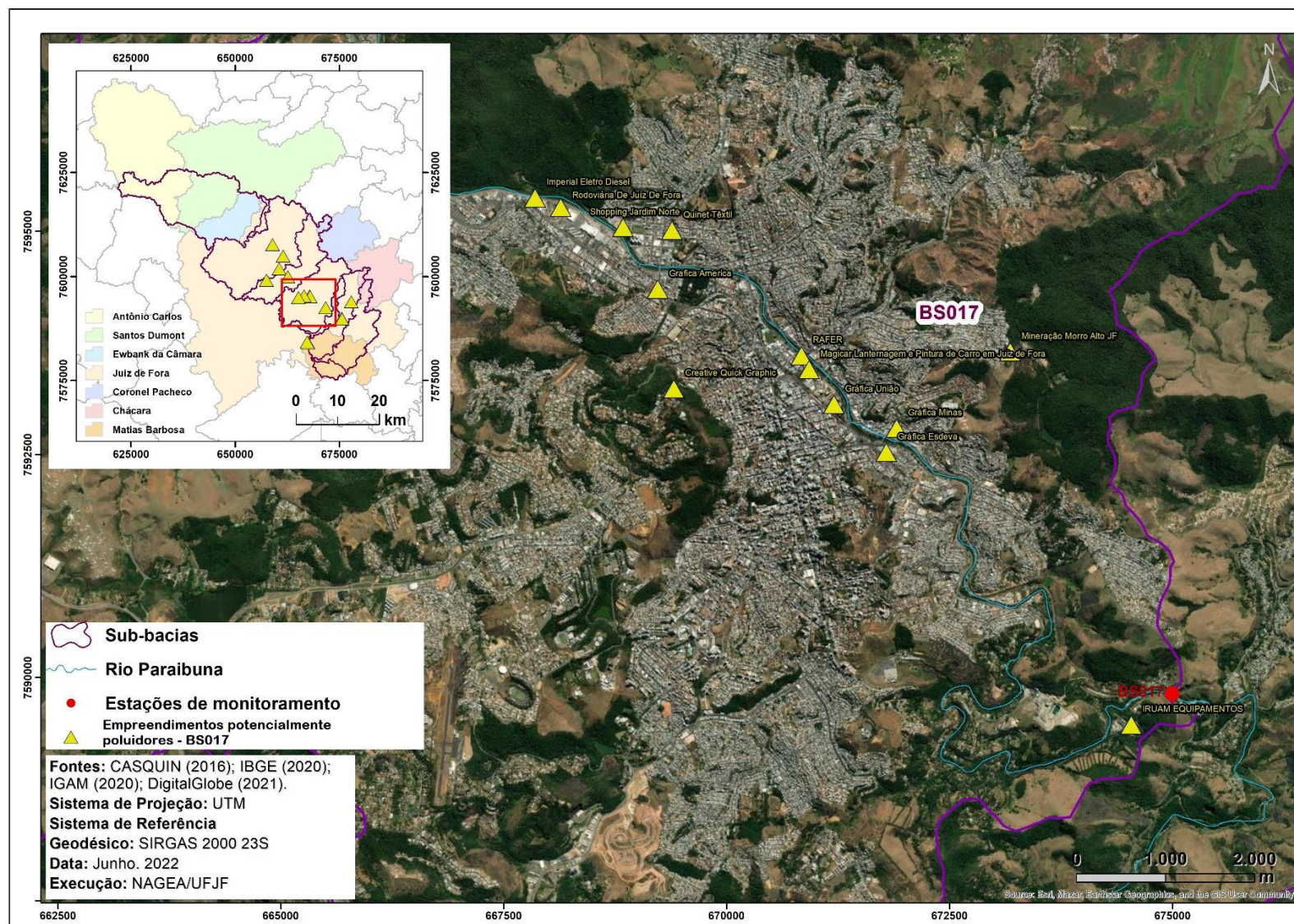
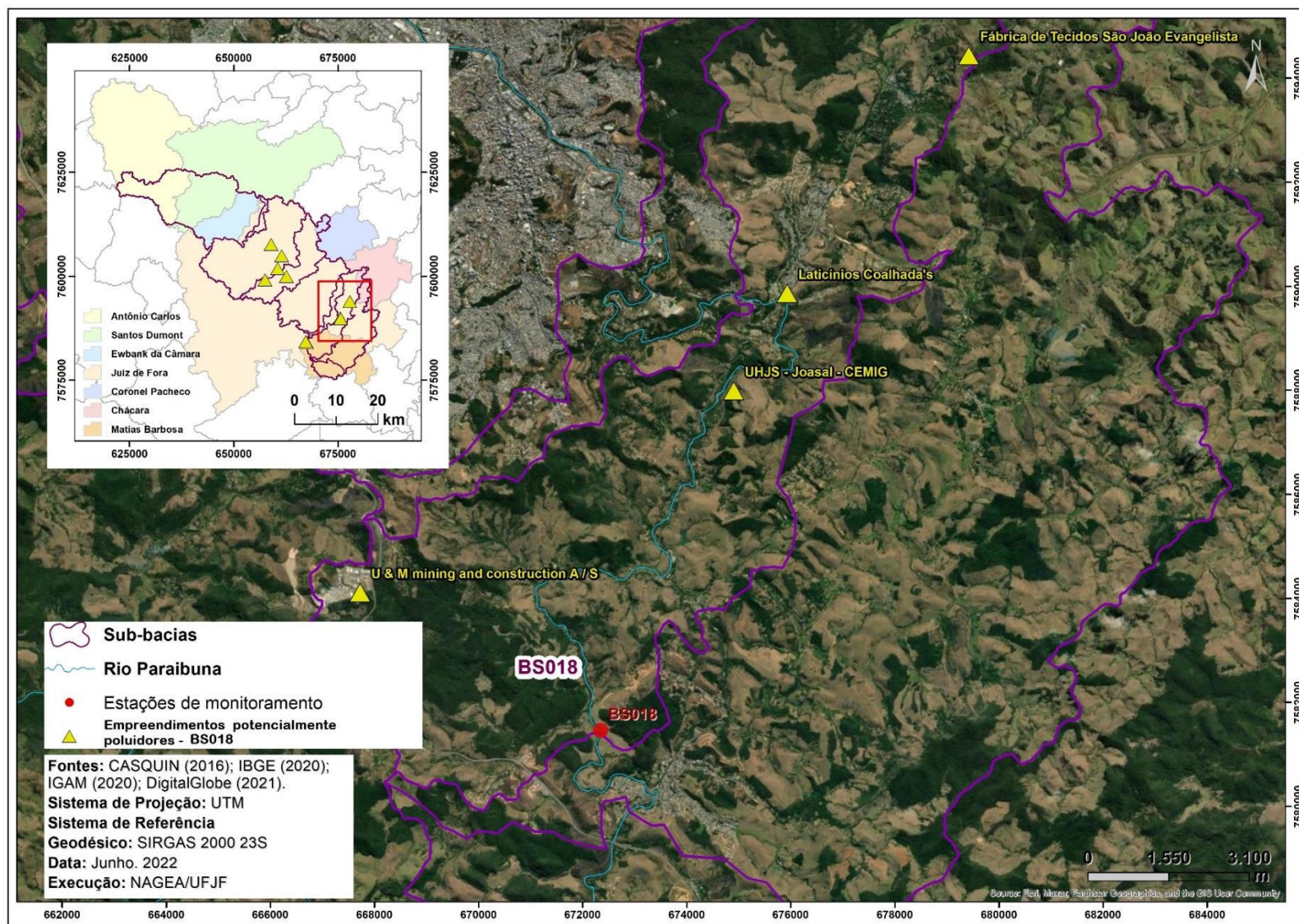


Figura 14. Empreendimentos potencialmente poluidores da Sub-bacia BS018



3.2 ESTATÍSTICA

3.2.1 Estatística não paramétrica

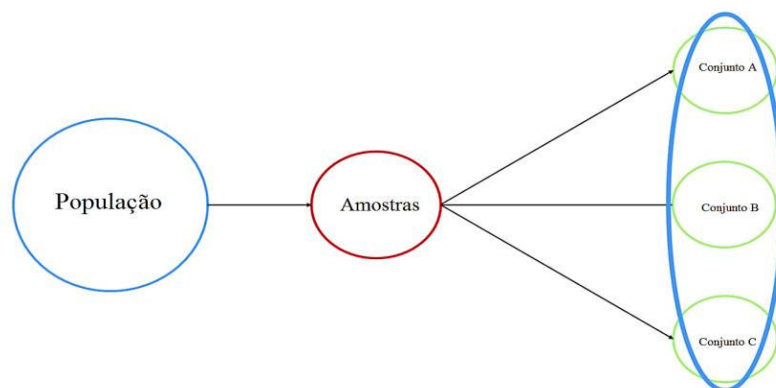
Os testes estatísticos paramétricos têm requisitos sobre as características estáticas dos dados aos quais eles são aplicados, principalmente a normalidade e a homoestaticidade da variância. Testes não paramétricos não requerem que as amostras venham de populações com distribuição normal ou qualquer outro tipo particular de distribuição. Testes não paramétricos podem ser chamados de testes de distribuição livre, porém, o termo “não paramétrico” é frequentemente usado (TRIOLA, 2009). Segundo Triola (2009), os “testes de distribuição livre” podem ser aplicados nas diversas situações, uma vez que os requisitos são mais flexíveis e envolvem cálculos mais simples, o que facilita seu entendimento e aplicação.

Testes não paramétricos comuns são os testes de Kruskal-Wallis (KRUSKALL & WALLIS, 1952), que permite testar a igualdade das medianas entre diferentes grupos de amostras. O teste de Mann-Kendall (KENDALL, 1975; MANN, 1945) permite avaliar se há uma correlação entre variáveis ou detectar a presença de uma tendência de longo prazo. O declive de Sen (SEN, 1968) permite calcular a tendência média (o declive) de longo prazo. Os testes não paramétricos são frequentemente usados em hidrologia e disciplinas vizinhas, uma vez que os dados de vazão ou de qualidade da água raramente seguem uma distribuição normal (HIRSCH et al., 1982; CASQUIN, 2016), sendo mais comum encontrar distribuição exponencial, log-normal ou razão entre diferentes distribuições, resultando em distribuições não normais.

3.2.2 Teste de Kruskal-Wallis

O teste de Kruskal-Wallis é um teste não paramétrico que usa intervalos de dados amostrais de três ou mais populações independentes. É usado para testar a hipótese nula de que as amostras independentes são provenientes de populações com medianas iguais; a hipótese alternativa é a afirmação de que as populações possuem medianas não iguais com um determinado grau de confiança.

Figura 15. Teste de Kruskal-Wallis.



Fonte: www.scalestatistics.com

H0: As amostras são provenientes de populações com medianas iguais.

H1: As amostras são provenientes de populações com medianas não iguais.

O teste paramétrico equivalente é a Análise de Variância (ANOVA). Nesse trabalho, o teste de Kruskal-Wallis será usado para avaliar a evolução espacial de uma seleção de parâmetros de qualidade da água, testando igualdade de medianas entre pontos de amostragem ao longo do rio Paraibuna (Figura 15).

3.2.3 Teste post-hoc de Dunn

O teste de Dunn (DUNN, 1964) pode ser usado para identificar quais medianas são significativamente diferentes de outras entre vários grupos. O teste de comparação múltipla de Dunn é um teste post hoc não paramétrico, ou seja, é executado após um teste de Kruskal-Wallis, uma vez que esse teste inicial rejeitou a hipótese nula (GLEN, 2017).

- A hipótese nula para o teste é que não há diferença significativa da mediana entre um par de grupos (os grupos podem ser iguais ou desiguais em tamanho).
- A hipótese alternativa para o teste é que há uma diferença significativa entre os grupos.

3.2.4 Teste de Mann-Kendall e Estimativas de inclinação de Sen

O teste de Mann-Kendall é um teste não paramétrico (KENDALL, 1975; MANN, 1945), sugerido para avaliar a tendência em séries de dados ambientais (HIRSCH et al., 1982; YU et al., 2007). O teste consiste basicamente em comparar os valores que compõem a mesma série temporal, em ordem sequencial (SILVA, 2007). Também considera a hipótese de estabilidade da série temporal. Assim, a sucessão de valores da série temporal denota deformação independente e a distribuição de probabilidade deve permanecer a mesma (série aleatória simples). Os pontos fortes do teste geralmente estão associados ao seu conceito simples e ao fato de ser um procedimento não paramétrico que não assume uma distribuição conjunta específica dos dados, sendo minimamente afetado por desvios da normalidade (YUE; PILON, 2004).

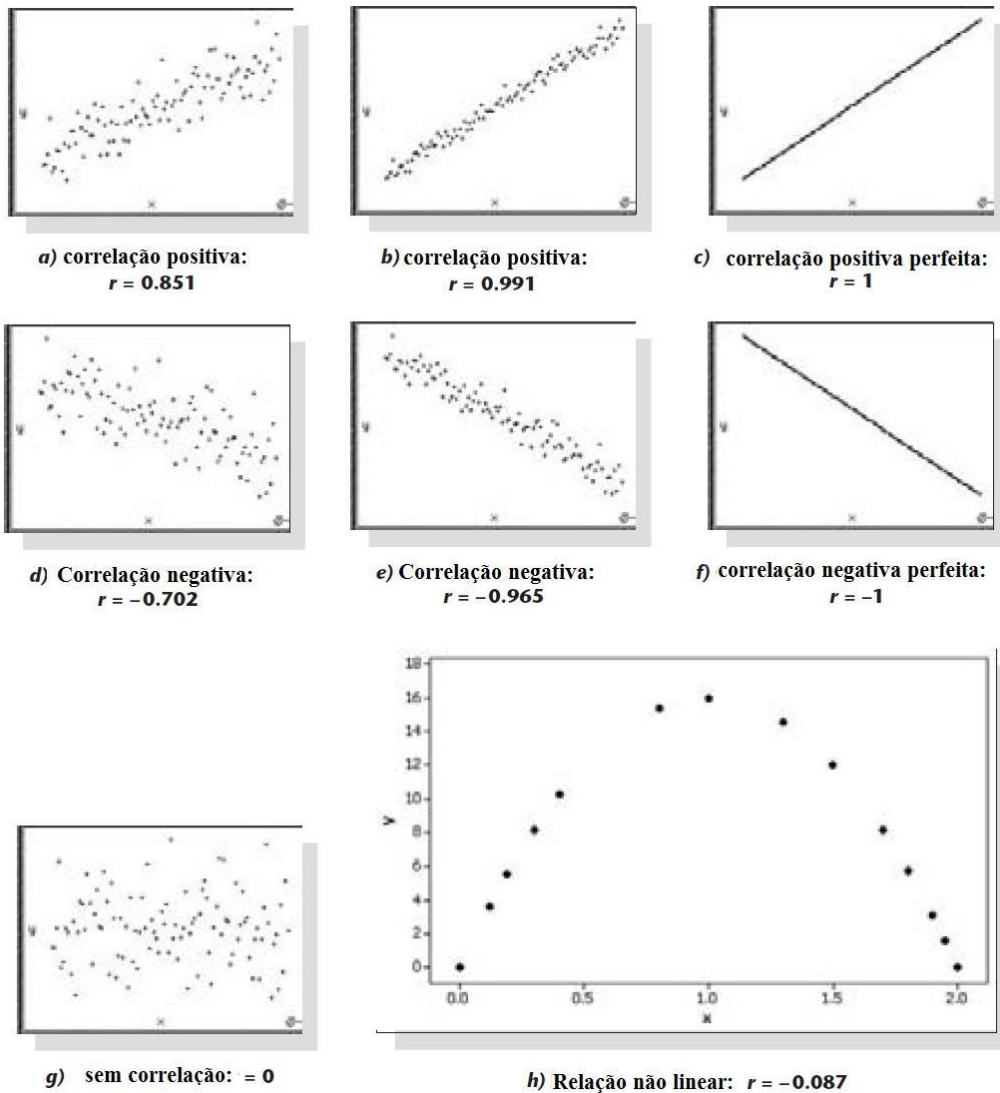
Em relação às estimativas de inclinação de Sen para a tendência de dados anuais, é um método usual para estimar a inclinação média para dados não normais, sendo diferente dos métodos clássicos de menores quadrados. O declive de Sen tem menor sensibilidade a outliers do que a regressão linear clássica, por isso ele é adaptado aos dados ambientais. O teste de Mann-Kendall e o cálculo do declive de Sen serão usados na Seção 5.3 desse trabalho, para avaliar a evolução temporal de longo prazo das concentrações de metais pesados na água.

3.2.5 Estudo de correlação: coeficiente de Spearman

A correlação é uma medida da relação linear (covariância) entre duas variáveis quantitativas contínuas (x , y). A maneira mais fácil de saber se duas variáveis estão correlacionadas é determinar como elas variam. É importante notar que esta covariação não implica necessariamente causalidade (Micó, 2005).

O coeficiente de Spearman, é um teste não paramétrico e é usado para testar uma associação entre duas variáveis (TRIOLA, 2009). De acordo com a distribuição dos dados, são utilizados o coeficiente de correlação de Pearson, para duas variáveis com distribuição normal, e o coeficiente de correlação de Spearman, quando pelo menos uma das variáveis não se enquadra na normalidade (Micó, 2005). Os diagramas de dispersão são mostrados na Figura 16.

Figura 16. Diagramas de dispersão



Fonte: (TRIOLA, 2009).

3.3 APLICAÇÃO DA ESTATÍSTICA NÃO PARAMÉTRICA: EVOLUÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL (LONGO PRAZO).

A comparação das concentrações de metais pesados em relação aos valores indicados pela Resolução CONAMA 357/2005 permitirá conhecer os metais que apresentam concentrações mais distantes daquelas preconizadas pela legislação na bacia do Rio Paraíba assim como nas sub-bacias (Seção 5.1).

O estudo da evolução espacial (Seção 5.2), temporal de longo prazo (Seção 5.3) e da correlação entre os metais mais problemáticos (Seção 5.4) permitirá identificar potenciais fontes e processos envolvidos. Essa identificação ou suspeição de fontes tem como objetivo de curto-prazo orientar a realização de controles de qualidade da água dedicados a essas fontes potenciais; em médio-prazo concertar potenciais vazamentos ou processos industriais não cumprido normas ambientais; e em longo-prazo, projetar medidas corretivas visando minimizar as concentrações de metais pesados e seus impactos nas águas da Bacia Hidrográfica do rio Paraíba (Seção 7, Recomendações).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DADOS DISPONÍVEIS: DETECÇÕES DE METAIS PESADOS E COMPARAÇÃO COM A RESOLUÇÃO 357/2005

Os dados obtidos pelo IGAM pertencem a quatro campanhas, duas campanhas de coleta no período de chuvas e duas campanhas de coleta no período de estiagem. Vale destacar que o clima de Juiz de Fora é tropical de altitude, apresentando duas estações bem definidas: uma, que vai de outubro até abril, com temperaturas mais elevadas e maiores precipitações pluviométricas, e outra de maio até setembro, mais fria e com menor presença de chuvas.

A Figura 17 apresenta, para os pontos de monitoramento estudados e o período de estudo (1997-2020), o número de medições totais e o número de medições que ultrapassaram os limites de detecção da análise da água, para uma seleção de parâmetros de qualidade da água superficial, incluindo os metais pesados. Esses limites de detecção variam com os parâmetros e os métodos analíticos usados. Os limites de detecção podem ser perto dos limites estabelecidos pela legislação, especialmente para metais pesados. As barras vermelhas representam o número total de medições. Enquanto, as barras azuis representam o número de medições que ultrapassam o limite de detecção do método analítico utilizado.

Em relação aos metais estudados no presente trabalho e os dados apresentados, pode-se afirmar que:

- O cádmio total apresenta uma média de 77 medições de suas concentrações nos pontos de monitoramento estudados. A estação BS017 possui o maior número de medições, com um total de 91 medições.
- O chumbo total apresenta uma média de 77 medições de suas concentrações nos pontos de monitoramento estudados. A estação BS017 possui o maior número de medições, com um total de 92 medições.
- O níquel total apresenta uma média de 43 medições de suas concentrações nos pontos de monitoramento estudados. As estações BS002 e BS017 possuem o maior número de medições, com um total de 46 medições.
- O zinco total apresenta uma média de 78 medições de suas concentrações nos pontos de monitoramento estudados. A estação BS017 possui o maior número de medições, com um total de 93 medições.

Figura 17. Número de medições totais e acima do limite de detecção

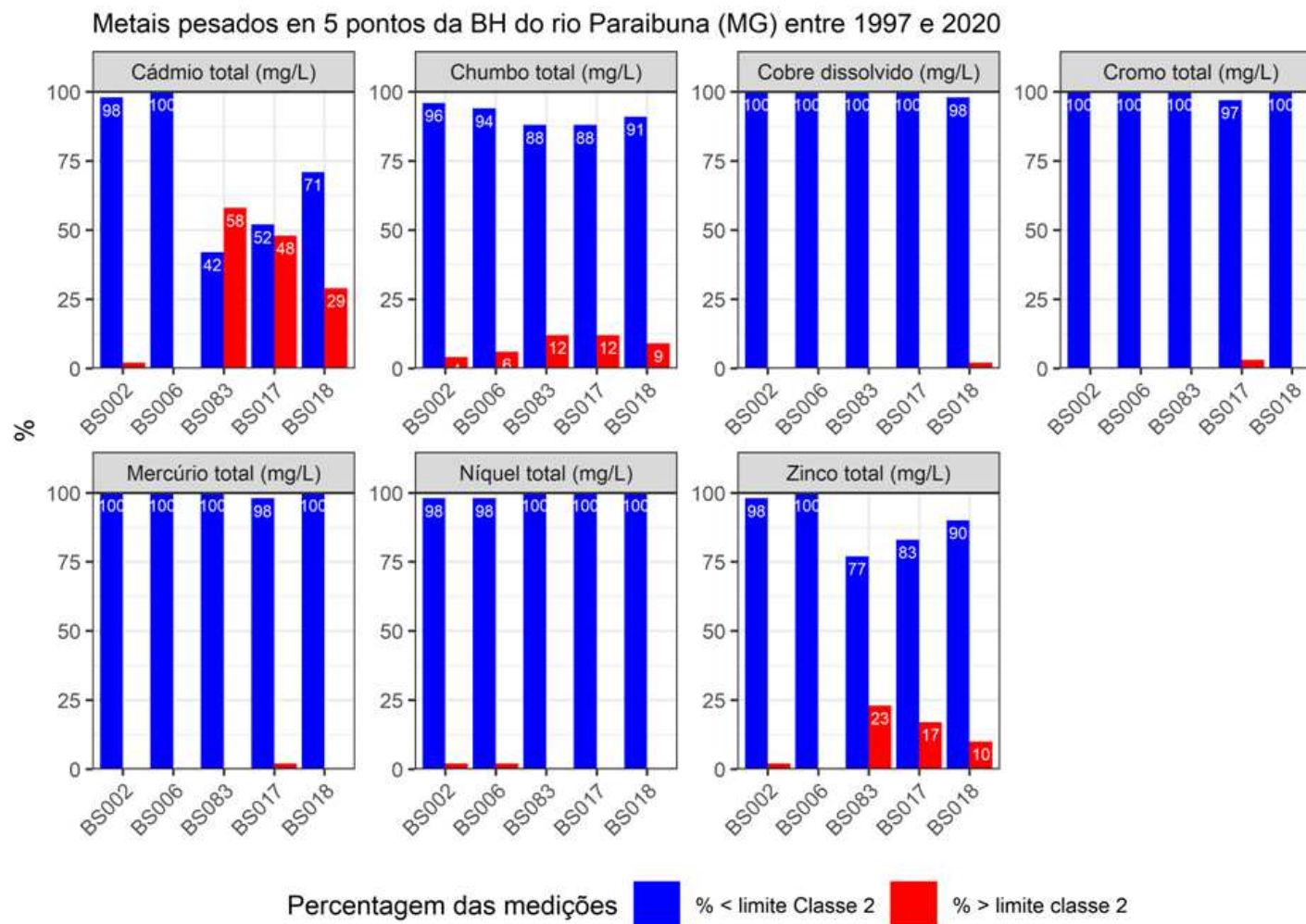


Fonte: Portal InfoHidro – IGAM (2021).

Em relação ao número de medições que ultrapassaram os limites da classe 2 (BRASIL, 2005) (Figura 18), pode-se observar:

- O ponto de monitoramento BS083 tem 58% das concentrações do cádmio total que ultrapassam os da classe 2. O ponto de monitoramento BS017 tem 48% das concentrações do cádmio total que ultrapassam o limite. O ponto de monitoramento BS018 tem 29% das concentrações do cádmio total que ultrapassam o limite. Nos pontos BS002 e BS006, o limite é quase nunca ultrapassado.
- O ponto de monitoramento BS083 e BS017 tem 12% das concentrações do chumbo total que ultrapassam os limites estabelecidos na Classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005. O ponto de monitoramento BS018 tem 9% das concentrações do chumbo total que ultrapassam os limites.
- O ponto de monitoramento BS083 tem 23% das concentrações do zinco total que ultrapassam os limites estabelecidos na Classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005. O ponto de monitoramento BS017 tem 17% das concentrações do zinco total que ultrapassam os limites estabelecidos. O ponto de monitoramento BS018 tem 10% das concentrações do zinco total que ultrapassam os limites.

Figura 18. Porcentagem das medições inferiores e superiores ao limite da Classe 2



Fonte: Portal InfoHidro – IGAM (2021).

Outros parâmetros além do foco desse trabalho ultrapassam os valores limites estabelecidos na Classe 2 da Resolução CONAMA 357 do ano 2005. Destaca-se o caso do bário total (valor máximo = 0,7 mg/L), demanda bioquímica de oxigênio (valor máximo = 5 mg/L), nitrogênio amoniacal total (valor máximo = 3,7 mg/L para pH ≤ 7,5), alumínio dissolvido (valor máximo = 0,1 mg/L) e cromo total (valor máximo = 0,05 mg/L).

Uma análise inicial com os dados que foram obtidos pelo IGAM durante o período 1997 - 2020, foi feita de forma a organizar os dados por metal, por ano e por ponto de monitoramento e encontrar as médias pluri anuais. Na Tabela 9 são apresentados os valores limites estabelecidos na Classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005, a média, o desvio padrão, os valores mínimos e máximos. Os valores de cor vermelho representam as concentrações que estão acima dos valores limites estabelecidos na legislação ambiental mencionada. Observa-se a grande variabilidade temporal (desvio-padrão) e espacial (comparando os valores entre os pontos) das concentrações de metais pesados.

Tabela 9. Tabela das concentrações variantes dos metais pesados (ug/L).

Pontos de Monitoramento	Metal Pesado	Resolução CO-NAMA 357/2005	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
BS002	Arsênio Total	10	0,580	0,486	0,300	3,000
	Cádmio Total	1	0,602	0,671	0,500	5,000
	Chumbo Total	10	5,717	2,474	5,000	20,000
	Zinco Total	180	27,594	29,565	2,000	200,000
	Níquel Total	25	4,717	3,668	4,000	27,000
BS006	Arsênio Total	10	0,588	0,507	0,300	3,000
	Cádmio Total	1	0,500	0,000	0,500	0,500
	Chumbo Total	10	6,027	3,286	5,000	28,715
	Zinco Total	180	33,700	27,425	20,000	180,000
	Níquel Total	25	4,883	4,019	4,000	29,000
BS083	Arsênio Total	10	0,588	0,507	0,300	3,000
	Cádmio Total	1	2,796	3,849	0,500	20,065

Pontos de Monitoramento	Metal Pesado	Resolução CO-NAMA 357/2005	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
	Chumbo Total	10	7,118	5,958	5,000	37,875
	Zinco Total	180	174,301	250,557	20,000	1467,349
	Níquel Total	25	4,970	3,500	4,000	20,000
BS017	Arsênio Total	10	0,617	0,558	0,300	3,000
	Cádmio Total	1	1,857	2,465	0,500	15,800
	Chumbo Total	10	6,995	5,056	5,000	34,000
	Zinco Total	180	126,662	203,957	10,000	1796,676
	Níquel Total	25	5,045	3,425	4,000	24,000
BS018	Arsênio Total	10	0,588	0,507	0,300	3,000
	Cádmio Total	1	1,267	1,729	0,500	11,140
	Chumbo Total	10	6,443	4,478	5,000	29,170
	Zinco Total	180	123,992	425,557	20,000	3836,080
	Níquel Total	25	5,354	3,700	4,000	23,000

Fonte: Portal InfoHidro – IGAM (2021).

4.2 EVOLUÇÃO ESPACIAL DAS CONCENTRAÇÕES

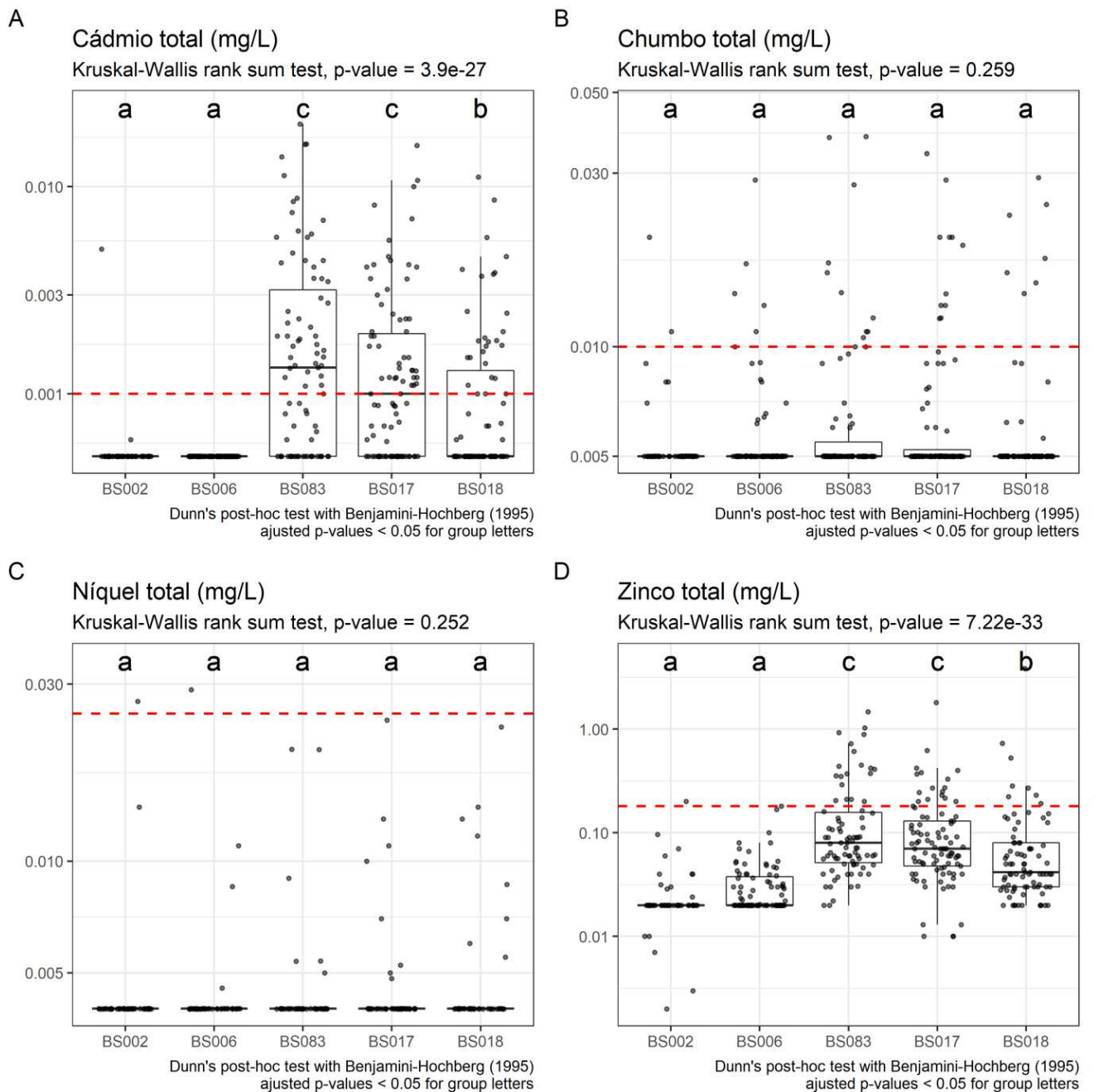
Em concordância com o objetivo de avaliar espacialmente as concentrações dos metais pesados relacionando aos critérios estabelecidos na Classe 2 da Resolução CONAMA 357 do ano 2005, passou-se a analisar a evolução espacial dos metais pesados durante o período 1997-2020 ao longo do rio Paraibuna. Os metais analisados foram: cádmio total, chumbo total, níquel total e zinco total, por eles ter ultrapassados os limites da classe 2.

Em relação aos empreendimentos que estão localizados dentro da bacia hidrográfica do rio Paraibuna, pode-se destacar que a partir da sub-bacia hidrográfica de contribuição do ponto BS006 existem empreendimentos que desenvolvem atividades de transporte, armazenagem, de logística e mecânica assim como uma grande indústria siderúrgica (Figura 11). Na sub-bacia

hidrográfica de contribuição do ponto BS083 há também várias indústrias, inclusive uma indústria de fundição de zinco (Figura 12). Além disso, deve ser indicado que a cobertura e uso da terra na sub-bacia BS006 e BS083 prevalece a classe de uso da terra “Pastagem” (Figura 11 y 12). Na sub-bacia hidrográfica de contribuição do ponto BS017 estão localizadas a área urbanizada de Juiz e Fora, uma área completamente antropizada com presença de edificações, estradas, comércios, mecânicas e ruas. Além disso, existem muitas gráficas e fabricas têxteis, potencialmente gerando chumbo e cádmio (ALCIVAR; MOSQUERA, 2011). O trânsito dos caminhões, ônibus urbanos e veículos particulares podem gerar chumbo (Clark,1992) sob forma de partículas atmosféricas que podem ser depositadas nos solos e carregadas pela drenagem das águas pluviais para o rio Paraíba. Segundo a cobertura e uso da terra na sub-bacia BS017 prevalece a classe de uso da terra “Urbanizada”. Enquanto a sub-bacia hidrográfica de contribuição do ponto BS018 está localizada uma Fábrica de Tecidos de algodão, uma empresa de Laticínios e Coalhadas, a empresa U&M Mineração e Construção e uma Usina Hidrelétrica (Figura 14). Da mesma forma, deve ser indicado que a cobertura e uso da terra na sub-bacia BS018 prevalece a classe de uso da terra “Pastagem”.

Na Figura 19 são representados, para o Cd, o Pb, o Ni e o Zn os pontos que representam cada medição por cada ponto, um boxplot que resume esses dados e uma linha pontilhada de cor vermelha que representa os valores limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005. As letras que aparecem na Figura 19 para cada metal mencionado representam os grupos com medianas estatisticamente diferentes ($p\text{-value} < 0,05$ para o teste de Kruskal-Wallis e o teste post-hoc de Dunn). Enquanto o eixo Y, deve-se indicar que é logarítmico.

Figura 19. Evolução espacial dos metais pesados



Fonte: Portal InfoHidro – IGAM (2021).

Na análise das concentrações do cádmio total na Figura 19-A, percebeu-se que no ponto de monitoramento BS002, onde prevalece a classe de uso da terra “Pastagem” e não existem empreendimentos com potencial de contaminar com metais pesados a água, existe apenas uma medição (0.005 mg/L) que ultrapassou o valor limite de 0.001 mg/L estabelecido na classe 2 da legislação ambiental mencionada.

Apesar de encontrar empresas dedicadas ao transporte de materiais, mecânica e atividades de soldagem e pintura, uma grande montadora de caminhão, uma siderúrgica de grande porte e o aterro sanitário atual na sub-bacia do ponto de monitoramento BS006, não existem concentrações do cádmio total e zinco total que ultrapassem os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 durante o período estudado (Figura 19).

Entre uma das principais empresas localizadas nesta sub-bacia, é ArcelorMittal que produz insumos para a construção civil, agronegócio e outras atividades industriais, mediante processos siderúrgicos que poderiam gerar altas concentrações de metais pesados para o ambiente (MILIK; PASELA, 2018). O ArcelorMittal, é a maior produtora de aço da América Latina, atuando nos setores de mineração, siderurgia, metalurgia, geração de energia e produção de biorredutor renovável (ARCELORMITTAL, 2019). O fato de não encontrar concentrações significativas de cádmio total e zinco total mostra que uma gestão ambiental adequada permite uma produção industrial com impactos ambientais limitados (IGAM, 2019).

Nesta sub-bacia também se encontra a Central de Tratamento de Resíduos - CTR Dias Tavares que recebe os resíduos sólidos de cerca de dez municípios do entorno de Juiz de Fora. Em operação desde 2010, ela possui sistema de tratamento de percolados. Ainda segundo Clark (1992), as fontes de contaminação por chumbo são variadas, as mais consideráveis são as provenientes das áreas urbanas e próximas às rodovias, devido à combustão da gasolina dos automóveis.

4.2.1 Cádmio

As concentrações medianas diferem ao longo do rio Paraibuna (p-value do teste de Kruskal-Wallis = $3.9 \cdot 10^{-27}$, $< 0,05$). Os pontos de monitoramento BS002 e BS006, que estão a montante da área urbana de Juiz de Fora estão representados com a letra “a” na Figura 19-A, que expressa que pertencem ao mesmo grupo, com as concentrações medianas mais baixas.

No ponto de monitoramento BS083, maior quantidade de valores de cádmio total que ultrapassam o valor limite estabelecido de 0,001 mg/L (Figura 18) e sobretudo as maiores concentrações (Figura 19-A), são encontradas. Pode-se observar na Figura 12, que dentro desta sub-bacia está localizada Nexa Resources (antiga Votorantim) que possui um smelters de zinco em Juiz de Fora. Dentro da sub-bacia hidrográfica de contribuição deste ponto está localizada também mecânicas, a Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL), empresas dedicadas à fabricação de máquinas e equipamentos industriais, além do condomínio Park Jardim Norte.

Além disso, na sub-bacia hidrográfica de contribuição do ponto BS083 prevalece a classe de uso da terra “Pastagem” e se evidencia a área industrializada o que poderia indicar que a contaminação das águas superficiais do rio Paraibuna se deve a um ou vários dos empreendimentos descritos acima (Figura 12).

O valor da mediana dos valores de cádmio total para o ponto de monitoramento BS083 e BS017 é acima 0,001 mg/L, identificado com a letra “c” (mediana mais alta), e para o ponto BS018, a jusante da área urbana de Juiz de Fora é entorno de 0,0005 mg/L, identificado com a letra “b”. Demonstrando uma visível redução de concentração do cádmio total, do ponto BS017 ao ponto BS018, pode-se deduzir que existe uma diluição da fonte encontrada no BS083, e assim uma contribuição muito baixa da área urbana. As fontes de contaminação estão na sub-bacia do BS083.

4.2.2 Chumbo

O valor mediano de chumbo total, em todos os pontos de monitoramento é indistinguível do ponto de vista estatístico. O teste de Kruskal-Wallis tendo uma p-value de 0,259, superior a 0,05, por isso são todos representados com a letra “a” (Figura 19-B).

Nos pontos de monitoramento BS002, BS006, BS083, BS017 e BS018 existem valores de chumbo total que ultrapassam o valor limite de 0,01 mg/L estabelecido pela legislação mencionada. Nos pontos de monitoramento BS083 e BS017, observa-se maior número de valores que ultrapassam a legislação ambiental. O padrão espacial e temporal sugere uma fonte atmosférica, possivelmente ligada ao trânsito de veículos individuais, coletivos e de transporte de carga. Esse trabalho não permitiu uma identificação mais precisa da fonte desse metal.

4.2.3 Níquel

O valor mediano de níquel total, em todos os pontos de monitoramento é indistinguível do ponto de vista estático. O teste de Kruskal-Wallis tendo uma p-value de 0,252, superior a 0,05, por isso são todos representados com a letra “a” (Figura 19-C).

A Figura 19-C corresponde à análise do níquel total, pode-se observar que no ponto de monitoramento BS002 existe apenas uma concentração de 0,027 mg/L de níquel total que ultrapassou um pouco o valor limite de 0,025 mg/L da legislação ambiental. Da mesma forma,

no ponto de monitoramento BS006 existe apenas uma concentração de 0,029 mg/L de níquel total que ultrapassou um pouco o valor limite de 0,025 mg/L da legislação ambiental que ultrapassa os limites estabelecidos. Para o caso dos pontos de monitoramento BS083, BS017 e BS018 não existem concentrações que superam os limites estabelecidos na Classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005. Pode-se considerar que na bacia hidrográfica do rio Paraibuna não há contaminação crônica devido ao níquel total, parecendo ter uma fonte episódica de níquel em todos os pontos.

4.2.4 Zinco

As concentrações medianas diferem ao longo do rio Paraibuna (p-value do teste de Kruskal-Wallis = 7.22.10-33, < 0,05). Os pontos de monitoramento BS002 e BS006, que estão a montante da área urbana de Juiz de Fora estão representados com a letra “a” na Figura 19-D, que expressa que pertencem no mesmo grupo, com as concentrações medianas mais baixas.

Na Figura 19-D, pode-se observar que no ponto de monitoramento BS002 existe apenas uma concentração de 0,2 mg/L de zinco total que ultrapassou um pouco o limite estabelecido de 0,18 mg/L. No caso do ponto de monitoramento BS006, não existem concentrações do zinco total que ultrapassam os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005. Além disso, ambos os pontos de monitoramento pertencem ao mesmo conjunto de medianas e são representados com a letra “a”. No ponto de monitoramento BS083, existem maior quantidade de valores de zinco total que ultrapassam o valor limite estabelecido de 0,18 mg/L, seguido pelo ponto de monitoramento BS017. Enquanto o valor da mediana dos valores de zinco total para o ponto de monitoramento BS083 e BS017 é de 0,08 mg/L e estão representados pela letra “c”, e para o ponto BS018 é de 0,0416 mg/L e são representados pela letra “b”. Demonstrando um aumento visível na concentração do zinco total do ponto de monitoramento BS006 ao ponto de monitoramento BS083, como acontece no caso do cádmio total. Além disso, pode-se observar uma visível redução de concentração do zinco total do ponto de monitoramento BS017 ao ponto de monitoramento BS018, como acontece também no caso do cádmio total. Conforme indicado no caso do cádmio, há uma diluição da fonte encontrada no BS083.

Vale ressaltar que dentro da sub-bacia do ponto BS083 está localizada Nexa Resources, que possui um smelters de zinco, este empreendimento encontra-se totalmente inserido no município de Juiz de Fora, e produzem zinco metálico, óxido de zinco e subprodutos. Destaca-se que de acordo com a FRATESI *et al.* (2002), o zinco é utilizado nos processos industriais de

revestimento para proteção contra a corrosão de vários metais, para a fabricação de ligas como latão e bronze. Também tem aplicações na agricultura como inseticida e é gerado pela combustão de veículos (EPA,2004). Segundo a Superintendência Regional de Meio Ambiente da Zona da Mata (2017), em abril do ano 2007 foi interrompida a operação da barragem do empreendimento, em virtude de problemas no sistema de impermeabilização. Em consequência nesse período, zinco, cádmio e chumbo tiveram resultados acima dos limites estabelecidos. Pode-se concluir que houve percolação de rejeitos depositados na barragem, ocasionando a contaminação de nascentes drenadas sob o reservatório, a solução encontrada para o problema foi a construção de um dique divisor no reservatório (montante e jusante). Além disso, o problema voltou a ocorrer após medidas corretivas, tendo sido novamente tomadas medidas para solucionar a questão.

Em relação, à Cobertura e Uso da Terra, na sub-bacia BS083 prevalece a classe de uso da terra “Pastagem”, seguido pela classe “Área Urbanizada”. Enquanto, na sub-bacia hidrográfica de contribuição do ponto BS017 prevalece a classe de uso da terra “Área Urbanizada”, também existem pequenas áreas de classe “Pastagem” e “Mata”. E na sub-bacia hidrográfica de contribuição do ponto BS018 prevalece a classe de uso da terra “Pastagem” e existem pequenas áreas de classe “Mata”, no entanto há a influência das demais sub-bacias hidrográficas a montante, e está representada também neste último ponto de monitoramento BS018 (Figura 14).

4.3 EVOLUÇÃO TEMPORAL DE LONGO PRAZO: ESTUDO DE TENDENCIA

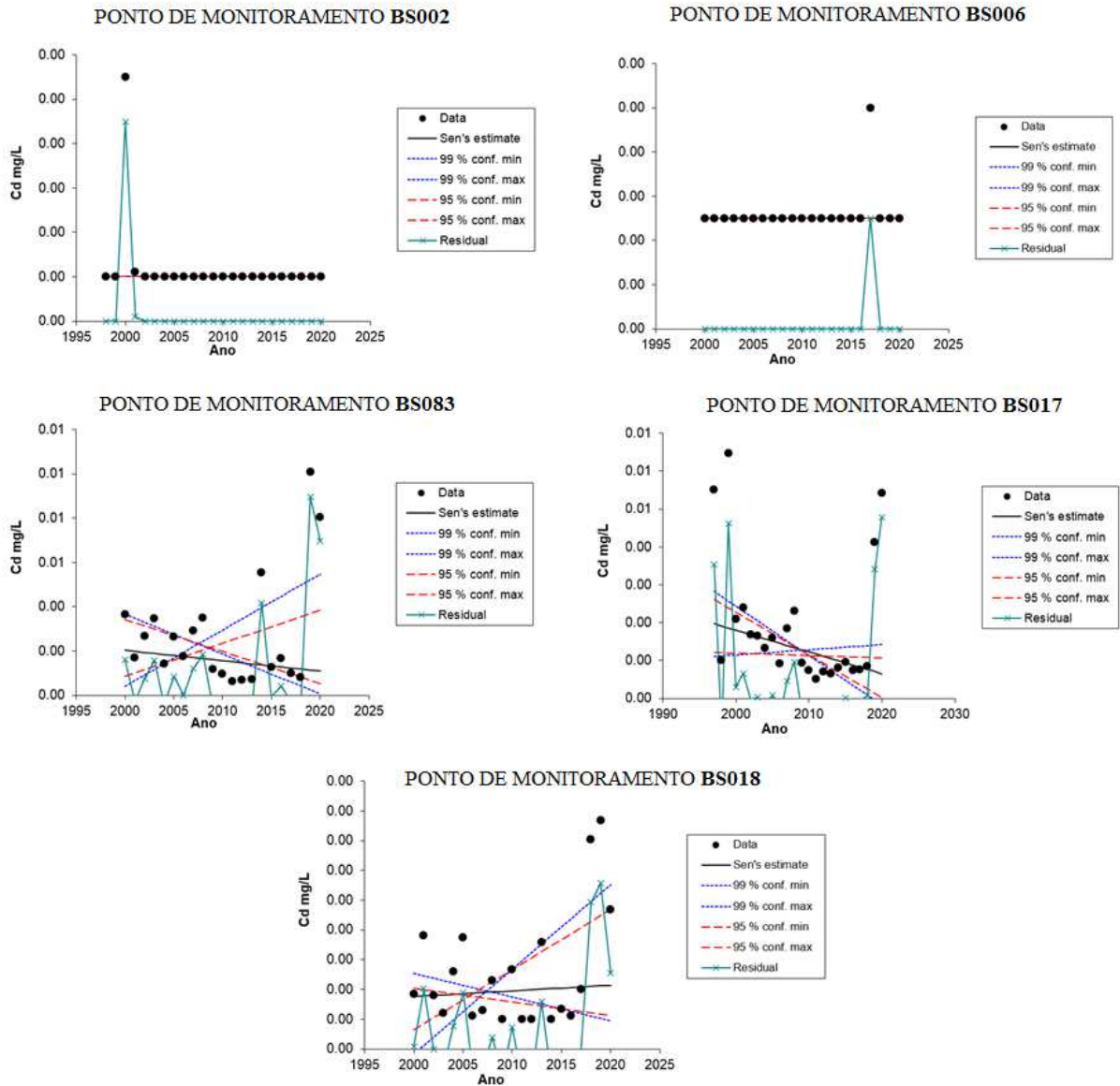
Em consonância com o objetivo de avaliar temporalmente as concentrações dos metais pesados, passou-se a analisar a variação temporal de longo prazo dos metais pesados durante o período 1997-2020 ao longo do rio Paraibuna. Esta evolução contribui para verificar as concentrações de metais e sua mudança no espaço e no longo prazo. A ferramenta usada foi o teste de Mann Kendall e as estimativas de declive de Sen para a tendência de dados anuais (período 1997-2020).

A Figura 20 corresponde ao estudo de tendência do cádmio total, no qual pode-se observar que não há tendência nos valores das concentrações de cádmio total, considerando $p\text{-val} < 0,05$. O mesmo teste foi realizado para o caso do zinco total (Figura 21), níquel e chumbo (não mostrado) para os pontos de monitoramento estudados neste trabalho, obtendo o mesmo resultado.

Conclui-se que não há tendência de longo/medio prazo das concentrações dos metais cádmio, chumbo, níquel e zinco na bacia hidrográfica do rio Paraibuna. Esse resultado sugere

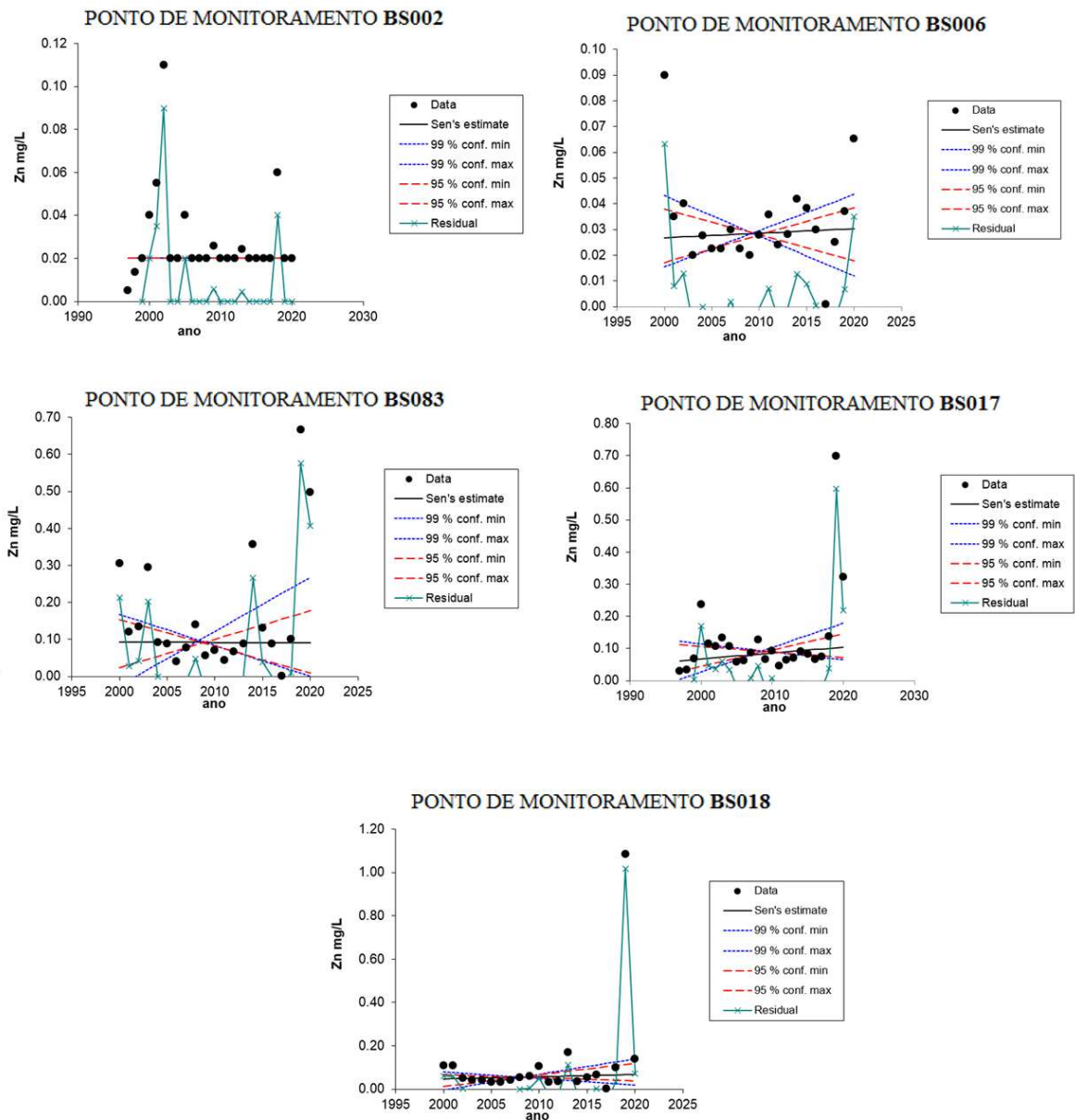
que a presença de metais pesados na água do rio Paraíba não se deva a um processo evolutivo de longo prazo como poderia ser a urbanização.

Figura 20. Estudo de tendência do Cádmio Total



Fonte: Portal InfoHidro – IGAM (2021).

Figura 21. Estudo de tendência do Zinco Total



Fonte: Portal InfoHidro – IGAM (2021).

O empreendimento de Nexa Resources tem um histórico de acidentes ambientais graves registrados nos anos 1980 e 1982 (Coelho, 2012). Segundo a Superintendência Regional de Meio Ambiente da Zona da Mata (2017), em abril do ano 2007 houve problemas no sistema de impermeabilização da Nexa Resources. Esse incidente não é particularmente visível nos dados de cádmio e zinco de 2007 (Figuras 20 e 21). São observadas concentrações esporadicamente altas de cádmio e zinco de 2000 para 2007 no ponto BS083, sugerindo que vazamentos eram comuns antes da notificação pelo órgão ambiental.

Na Figura 20, observa-se um pico de cádmio no BS017, a jusante do ponto BS083 no início da série de dados, no ano 2000. Esse pico de cádmio não é ligado a um pico de zinco, e não é presente no ponto BS083, atestando de uma origem diferente do pico de 2019/2020. Essa contaminação aguda no início da década 2000 parece ter carregado o sedimento. De fato, observa-se uma baixa lenta das concentrações médias anuais nesse ponto de 2000 para 2018 (Figura 20); até uma nova contaminação ocorrendo a montante desse ponto (BS083). Segundo a USEPA (2007), existem vários fatores que influenciam a sorção de metais em sistemas aquáticos como a precipitação, a formação de colóide e a biofixação através de processos biológicos (geralmente envolvendo microrganismos ou plantas).

Um forte aumento das concentrações de cádmio e zinco pode ser observado nos anos de 2014 e mais forte ainda nos anos de 2019 e 2020 no ponto BS083 e nos pontos a jusante. O aumento conjunto do cádmio e do zinco aponta para a Nexa Resources, já que produz zinco e que o cádmio pode estar presente nos resíduos. É possível que devido à pandemia da COVID-19, as atividades de monitoramento ambiental tenham diminuído consideravelmente. No entanto, o mesmo aconteceu no ano 2019, o que mostra que nos últimos anos, apesar de os resultados da qualidade das águas superficiais da BHRP terem mostrado altas concentrações de metais como cádmio e zinco total, e que ultrapassam os limites estabelecidos na Classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005, nenhuma ação foi tomada no sentido de amortizar as graves consequências para o meio ambiente e potencialmente para saúde das pessoas. A análise da trajetória de longo prazo do Cádmio Total no ponto BS017 aponta para uma recuperação ambiental de 15 para 20 anos. A partir desse exemplo, pode-se sugerir que concentrações altas de Cádmio Total serão encontradas no rio Paraibuna, a jusante do ponto BS083 nos próximos anos.

4.4 CORRELAÇÃO: CÁDMIO E ZINCO

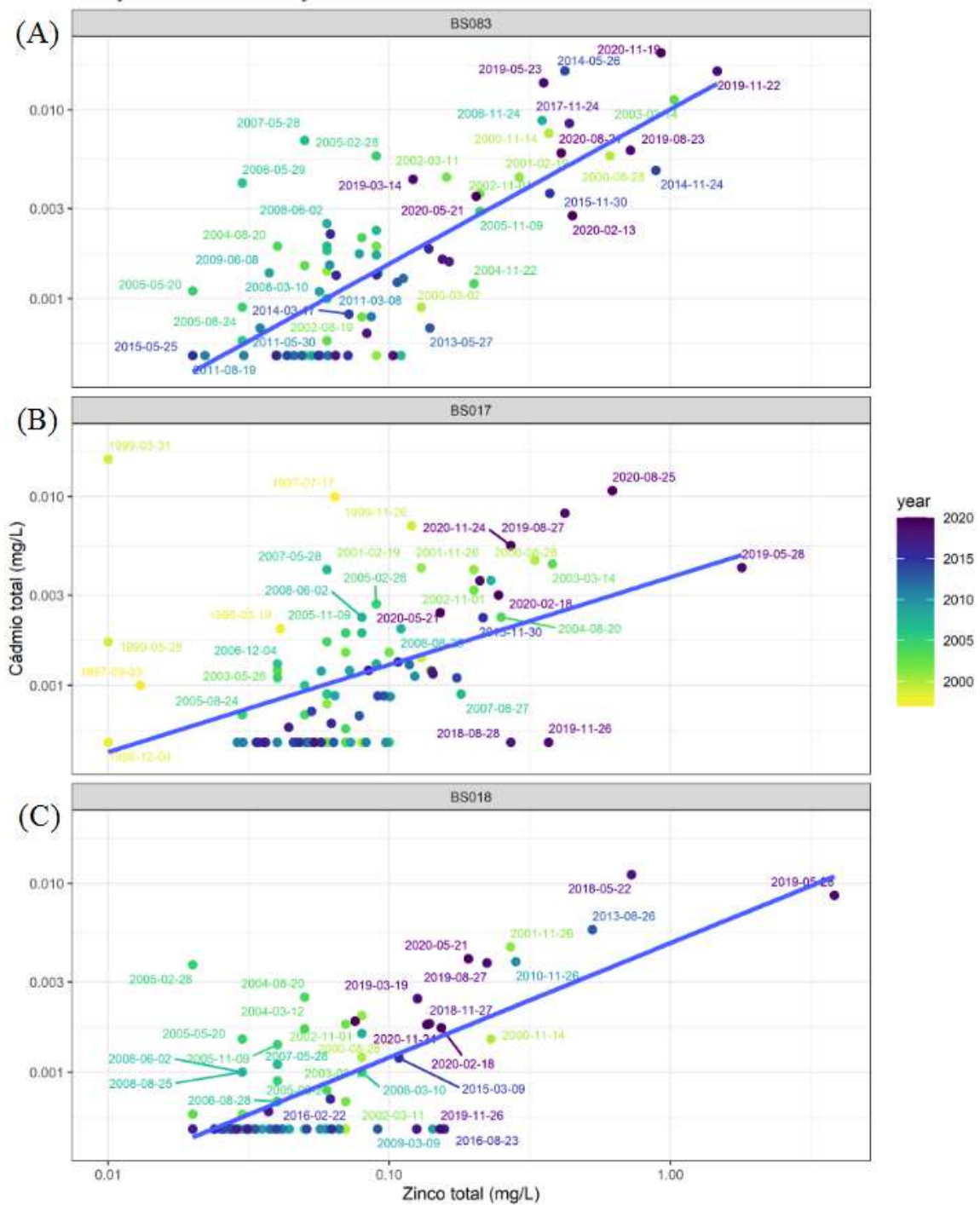
Apesar que de a “a existência de correlação não implicar em causalidade” (MICÓ, 2005), entender e interpretar os resultados que os indicadores oferecem é parte fundamental da análise. Por este motivo e em concordância com os resultados obtidos, estudou-se a correlação entre as concentrações destes dois metais pesados que estavam mais desconformes com a legislação, a fim de confirmar o grau de relacionamento que existe entre eles, durante o período 1997-2020 e no trecho do rio Paraibuna que geram preocupação nos pontos de monitoramento BS083, BS017 e BS018.

Na Figura 22 apresenta-se a relação entre as concentrações de cádmio e zinco total no período de estudo. De acordo com o que se observa nesta Figura, pode-se dizer que existe uma correlação positiva (valores positivos de ρ , teste de correlação não paramétrico de Spearman), a qual pode ser representada por uma relação linear, em que os valores das concentrações do cádmio total e zinco total tendem a aumentar simultaneamente. Isso sugere fonte(s) em comum e/ou processos de mobilização/remobilização semelhantes.

Na Figura 22(A), no caso do ponto de monitoramento BS083, a correlação dos metais Cd e Zn é a mais forte entre os pontos monitorados, com valor para a correlação de Spearman de 0,65. Nota-se também que os pontos longe da reta de regressão são em grande maioria do início do período de monitoramento (antes de 2008). No caso do ponto de monitoramento BS017 a relação também é linear (ρ de Spearman de 0,53), porém nos últimos anos (2010-2020), pode-se apreciar que para maiores concentrações de zinco total, o cádmio total permaneceu aproximadamente constante, como pode ser visto na parte inferior da Figura 22(B). Observamos uma relação semelhante no ponto BS018 (ρ de Spearman de 0,53). A elevação dos níveis de Zn no período recente, sem elevação dos níveis de Cd sugere fonte(s) de Zn não ligada à Cd, a montante desses pontos, mas a jusante do ponto BS083.

Além disso, pode-se observar que o ponto de monitoramento BS017 é único ponto pelo qual há dados de monitoramento disponíveis do ano 1997 até o ano 1999. Nesses anos, as concentrações de Cd foram muito elevadas em relação às concentrações de Zn, fato visível devido à distância entre os pontos na Figura 22 (B) e a linha (azul) de regressão linear. Pode-se supor uma forte fonte de Cd a montante do ponto BS017 nesses anos. A escassez de dados nos anos anteriores e pontos de monitoramento não permite mais comentários. Arquivos sedimentares ou a memória coletiva dos ribeirinhos permitiria investigar esse pico de contaminação que ocorreu há mais de 20 anos atrás.

Figura 22. Relação entre concentrações do Cádmio e Zinco nos pontos de monitoramento BS083-BS017-BS018



Fonte: Portal InfoHidro – IGAM (2021).

4.5 PROBLEMÁTICA DOS METAIS PESADOS NA AMÉRICA DO SUL

O problema da bacia do rio Paraibuna também se reflete em outros países, onde o uso intensivo das águas fluviais para atividades industriais, de mineração, entre outras, está desenvolvendo grandes dificuldades na qualidade das águas superficiais.

Por exemplo, o principal abastecimento de água da cidade de Lima vem de três rios principais, Rímac, Chillón e Lurín. Esses apresentam altos níveis de contaminação devido ao manejo inadequado dos descartes produzidos pelas atividades industriais, mineradoras e domésticas que estão localizadas às margens dos rios. As hortaliças são irrigadas com essas águas, os animais bebem ou têm contato com ela e a população utiliza essa água tanto para consumo quanto para uso recreativo. No final, essas águas desaguam no Oceano Pacífico ao longo do Litoral de Lima (Londoño, et al, 2016).

Mianggella Pacherras (2019), em sua tese "Determinação da qualidade da água das bacias dos rios Chillón, Rímac e Lurín através de indicadores químicos e biológicos" encontrou concentrações de metais que ultrapassam os limites estabelecidos pelos Padrões de Qualidade Ambiental (ECA) para água, DS -004-2017 do Ministério do Meio Ambiente do Peru, nas bacias dos rios Chillón, Rímac e Lurín. A maioria das concentrações de cádmio ultrapassam o limite de detecção para a análise (0,005 mg/L), causado pelo refinamento de cobre, zinco e chumbo. Os valores das concentrações de chumbo ultrapassaram ligeiramente os valores estabelecidos pela legislação ambiental (0,05 mg/L). No caso das concentrações de cobre, apenas em um ponto superou os valores estabelecidos (0,111mg/L), devido à existência de fábricas de baterias e fundições informais. Finalmente, as concentrações de mercúrio estavam abaixo do limite de detecção estabelecido (0,005mg/L). Igualmente, Henry Juárez (2012) que em sua pesquisa "Contaminação do Rio Rímac por metais pesados e efeito na agricultura no Cone Leste da Região Metropolitana de Lima" encontrou concentrações muito altas do chumbo em toda a bacia. Da mesma forma, Helen Calla (2010) em sua tese "Qualidade da Água na Bacia do Rio Rímac - Setor San Mateo", indicou a presença de cádmio, chumbo, manganês, arsênico e ferro nas águas do rio Rímac, especialmente concentrações acima do limite estabelecido do cádmio (0,005 mg/L) para quase todos os pontos de monitoramento do rio, como estabelece a Categoria 1: População e Recreação, na subcategoria A-2: Água que pode ser tornada potável com tratamento convencional.

A presença de metais no rio Tunjuela, na cidade de Bogotá, também é outro caso com o mesmo problema. O aumento de metais pesados deve-se ao despejo de resíduos perigosos,

oriundos da fabricação de diversas peças automotivas e baterias que ocorrem na área. Foram identificados valores de cádmio de 3 mg/L, próximo à foz; onde o rio Tunjuelo desagua no rio Bogotá, tudo isso é consequência do acúmulo do referido metal ao longo de seu trajeto pelo canal. O cádmio permaneceu acima do estabelecido pela regulamentação colombiana (0,003 mg/L) ao longo dos cinco anos do estudo (VILLARRAGA, 2019).

Este problema não está apenas localizado em nosso continente, mas também em todo o mundo. Segundo MEI, JINGLIANG e colaboradores (2011), acontece em um rio urbano no centro da cidade de Suzhou, na província nortenha de Anhui, na China. Uma cidade que se desenvolveu sem um planejamento adequado, inclusive jogando lixo na água, afetando a saúde da população. O estudo “Avaliação de Metais Pesados nos Sedimentos Urbanos do Rio na Cidade de Suzhou, Província de Anhui do Norte, China” mostrou que o rio urbano de Suzhou está contaminado por cobre, zinco, chumbo e arsênio. Este trabalho conclui que mais atenção deve ser dada ao combate à poluição não apenas pelo órgão de proteção ambiental, mas também pelos cidadãos (MEI, JINGLIANG et al., 2011).

5 CONCLUSÃO

Graças às políticas públicas de “dados abertos” (OpenData), os dados foram coletados e processados para análise. É importante destacar que esta dissertação foi iniciada durante a pandemia e que pelos motivos que já conhecemos não houve estudos in loco. Portanto, esta dissertação foi completamente baseada em dados publicamente disponíveis, contribuindo para a melhoria das políticas públicas em prol da qualidade do meio ambiente.

Com os dados disponíveis e trabalhados, pode-se observar que o ponto BS002 está preservado quanto aos impactos de efluentes industriais e do esgoto doméstico. Enquanto a sub-bacia hidrográfica de contribuição do ponto de monitoramento BS006, deve-se levar em consideração que apesar de possuir empreendimentos em sua área, não foram encontradas concentrações de metais pesados que prejudiquem a qualidade ambiental das águas neste trecho do rio Paraibuna.

Cabe destacar, que a área industrializada e urbana de Juiz de Fora impactara, sobremaneira as sub-bacias dos pontos de monitoramento BS083, BS017, BS018. As sub-bacias tem vários parâmetros além dos limites da legislação, destacando o cádmio total, chumbo total e zinco total. Apesar da diluição e/ou sedimentação do cádmio no sedimento, e que pode ser removido durante as enchentes mais fortes entre o ponto BS017 e BS018, o ponto BS018 ainda apresenta alteração para acima da legislação nos três parâmetros.

A sub-bacia hidrográfica de contribuição do ponto de monitoramento BS017 é a mais urbanizada dessa Bacia. O ponto BS017 possui o maior número de medições de concentração que ultrapassam os limites estabelecidos na norma ambiental, seguida pela sub-bacia do ponto BS083. No entanto, picos máximos foram encontrados nas concentrações de cádmio total (mais de 20 vezes) e chumbo total (mais de 37 vezes) no ponto de monitoramento BS083, ultrapassando os limites da legislação ambiental correspondentes, no quarto trimestre do ano 2020 que coincide com o auge da Pandemia de Covid-19. Enquanto havia paralização da maioria das atividades, é lamentável ver esses parâmetros tão alterados.

Após analisar as concentrações de metais pesados e os empreendimentos localizados nessas sub-bacias, nos fazem pensar na proposta da classe de Cobertura e Uso da Terra “uso industrial”, uma vez que os efluentes industriais têm um comportamento diferente em relação às águas residuais domésticas. Além disso, vale a pena destacar que os usos predominantes e pretendidos determinam a classificação, que é utilizada para manter a qualidade do corpo d’água.

No entanto, o uso da terra também é um fator que deve ser levado em consideração para fiscalização e controle da qualidade das águas.

6 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se estudos e pesquisas sobre a qualidade dos efluentes dos empreendimentos localizados nas sub-bacias hidrográficas de contribuição dos pontos de monitoramento BS083, principalmente a Nexa Resources por ser a provável fonte de Zinco e de Cádmio, encontrado em concentrações altas até a confluência do rio Paraibuna com o rio do Peixe. As fiscalizações sobre os controles de lançamentos de efluentes no rio Paraibuna devem ser intensificadas.

É importante considerar planos de monitoramento em áreas onde tenham sido encontradas maiores concentrações de metais pesados que ultrapassem os limites estabelecidos na Classe 2 da Resolução CONAMA 357 de 2005

A divulgação de informações sobre o estado das águas do rio Paraibuna é de extrema importância, para que a população urbana, as empresas distribuidoras de água e o poder público tomem conhecimento das implicações que a qualidade do meio ambiente e a saúde das pessoas podem ter ao consumir essas águas e ações podem ser tomadas para melhorar a qualidade da água. É necessário e urgente ampliar a consciência e cultura ambiental na população, partindo das crianças, das escolas em todos os níveis, universidades, instituições, indústrias que precisam melhorar os seus processos até os tomadores de decisão, destacando-se os políticos. Não adianta se basear naquela máxima de que a geração de empregos justifica os impactos negativos. O Estado de Minas Gerais nos faz lembrar através dos dois últimos acidentes em Mariana e Brumadinho que estamos muito longe de um equilíbrio. É triste perceber que não foram criadas legislações mais restritivas, que os afetados ainda não foram ressarcidos, que não houve mudança cultural significativa e que um novo acidente é apenas questão de tempo.

Finalmente, recomenda-se a implantação de um sistema de multas ambientais mais exigentes para os empreendimentos poluidores, uma vez que existem indústrias supostamente e reiteradamente poluidoras na bacia hidrográfica do rio Paraibuna.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCIVAR TENORIO, Mariana; JESSICA, Mosquera Armijo. Concentración de metales pesados (Cr Total, Pb, Cd) en água superficial y sedimentos en el Estero Salado (Guayaquil). Facultad de Ciencias Naturales. Escuela de Biología – Universidad de Guayaquil, 2011.

ANA - Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. Plano de Dados Abertos. Brasília DF: ANA, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/todos-os-documentos-do-portal/documentos-cor/planos-de-dados-abertos/plano-de-dados-abertos-ana-nov2020-nov2022>. Acesso em: 3 jan. 2022.

ARAUJO, J. B. S.; PINTO FILHO, J. L. O. Identificação de fontes poluidoras de metais pesados nos solos da bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró/RN, na área urbana de Mossoró-RN. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, Mossoró, v. 5, n. 2, p.80-94, jun. 2010.

ARCELOMITTAL. Relatório de Sustentabilidade de 2018. Disponível em: <<https://brasil.arcelormittal.com/sala-imprensa/publicacoes-relatorios>>. Acesso em agosto de 2022.

ASHE, KATY. Elevated Mercury Concentrations in Humans of Madre de Dios, Peru. PLoS ONE v. 7, n. 3, p. e 33305, 2012. Acesso em: 14 jan. 2022.

ASSOCIAÇÃO PRÓ-GESTÃO DAS ÁGUAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL / COHIDRO (AGEVAP/COHIDRO), Relatório de situação da Bacia do Paraíba do Sul. Disponível em: < <https://www.ceivap.org.br/conteudo/relsituacao2020.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2021.

ASF – ALASKA SATELLITE FACILITY. Data Search. ALOS PALSAR (2011). Disponível em: <<https://search.asf.alaska.edu/#/>>. Acessado em: 13 mar. 2021.

BEDOYA CONTRERAS, JOHN FABRICIO. Modelo de simulación de transporte de metales pesados en la cuenca baja del rio Tunjuelo. Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria – Universidad De La Salle, 2007.

BRASIL. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 2 jun. 2020.

BRACK A, IPENZA C, BRACK J, SOTERO V. 2011. Minería aurífera en Madre de Dios y contaminación con mercurio – Una bomba de tiempo. Lima, Perú: Ministerio del Ambiente. 54 p.

BIE, C. A. J. M. de; LEEUWEN, J. A. van; ZUIDEMA, P. A. The land use database: a knowledge-based software program for structured storage and retrieval of userdefined land use data sets: users reference manual. Version 1.04 for MS-DOS. [Enschede, the Netherlands]: International Institute for Geo-Information Science and Earth Observation: Food and Agriculture Organization: United Nations Environment Programme: Wageningen University, 1996. 41 p. Disponível em: <http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/LM/SUSLUP/Luse/Manual/chap2.pdf> Acesso em: 10 abr. 2020.

BISQUERRA, RAFAEL; SARRIERA, JORGE CASTELLÁ; MARTÍNEZ, FRANCESC. Introdução à estatística. Porto Alegre: Bookman, 2007.

CALLA, H. “Calidad del Agua en la cuenca del Rio Rímac – Sector de San Mateo, afectado por las actividades mineras. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2010.

CARVALHO, E. Questão Social e Meio Ambiente: Apropriação do território e os impactos ambientais em Juiz de Fora/MG. 2011. Dissertação (Mestrado em Serviço Social) Faculdade de Serviço Social, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

CASQUIN, A. P. Fatores determinantes da qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Rio Preto. 2016. Dissertação (Mestrado em Ecologia) Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.

CESAMA COMPANHIA DE SANEAMENTO MUNICIPAL. Pesquisa Escolar. HIDROGRAFIA EM JUIZ DE FORA. Disponível em: <http://www.cesama.com.br/pesquisa-escolar/rio-paraibuna>. Acesso em: 20 jun 2021.

CERQUEIRA, E., ANDRADE, J., POPPI, R. AND MELLO, C., 2001. Redes neurais e suas aplicações em calibração multivariada. Química Nova, 24(6), pp. 864-873.

COELHO, V. M. B. Paraíba do Sul, um rio estratégico / Victor Coelho. - 1.ed. - Rio de Janeiro: Casa da palavra, 2012. 336p. : il.

CULHOA DANI, S., 2021. Quando, como e por que o arsênio acumula no organismo e causa doenças e morte. [online] Alertaparacatu.blogspot.com. Disponível em: <http://alertaparacatu.blogspot.com/2009/07/quando-como-e-por-que-o-arsenio-acumula.html>. Acesso em: 12 oct 2020

FAN, F.; BRAVO, J.; COLLISCHONN, W. Modelagem baseada em agentes para a simulação da dispersão de poluentes em cursos d'água. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 21, n. 4, p. 739-746, 2016.

FERREIRA, C.; RIBEIRO, A.; OTTOSEN, L. Heavy metals in MSW incineration fly ashes. Journal de Physique, 107(IV): 463-466, 2003.

FRATESI, F., RUFFINI, N., MALAVOLTA, M. BELLEZE, T. Surf. Coat. Technol. 157 (2002) 34.

HIRSCH, R. M., SLACK, J. R., SMITH, R. A. (1982), Techniques of trend analysis for monthly water quality data, Water Resour. Res., 18(1), 107– 121, doi:[10.1029/WR018i001p00107](https://doi.org/10.1029/WR018i001p00107).

HONGYU, K., SANDANIELO, V. L. M., JUNIOR, G. J. O. Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. E&S -Engineering and Science, (2016), 5:1.

IBGE. Estimativas da população residente nos municípios brasileiros com data de referência em 1º de Julho de 2021. Disponível em:

https://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2021/estimativa_dou_2021.pdf Acesso em 31/01/2022.

IGAM. Portal InfoHidro. Qualidade das águas superficiais do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte: IGAM, 1997. Disponível em: <http://portalinfohidro.igam.mg.gov.br/sem-categoria/362-produtos>. Acesso em: 15 jan. 2022.

IGAM. Portal InfoHidro. Qualidade das águas superficiais do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte: IGAM, 2000. Disponível em: <http://portalinfohidro.igam.mg.gov.br/sem-categoria/362-produtos>. Acesso em: 15 jan. 2022.

IGAM. Portal InfoHidro. Produtos - Monitoramento de Qualidade das Águas Superficiais. Belo Horizonte: IGAM, 2020. Disponível em: <http://portalinfohidro.igam.mg.gov.br/sem-categoria/362-produtos>. Acesso em: 15 nov. 2020.

IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Infraestrutura de Dados Espaciais do Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos – IDE-Sisema. Hidrografia ottocodificada (IGAM 2020). Ottotrechos da bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Disponível em: <https://idesisema.meioambiente.mg.gov.br/webgis>. Acessado em: 16 mar. 2020.

IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais ... Acessado em: 20 set. 2020.

JUÁREZ, H. (2012). Contaminación del río Rímac por metales pesados y efecto en la agricultura en el cono este de Lima metropolitana. Universidad Agraria La Molina. Lima-Perú.

Kendall, M. G. (1975). Rank correlation methods. Charles Griffin. London. p.120

Kruskal, W. H., & Wallis, W. A. (1952). Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. Journal of the American Statistical Association, 47(260), 583–621. <https://doi.org/10.2307/2280779>

LANA, J.N. Correlacionando a qualidade da água com o uso e a cobertura da terra: um estudo da Bacia de Contribuição da Represa Doutor João Penido, Juiz de Fora (MG). Tese (Mestrado em Ambiente Construído) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2019, 116p.

LIBÂNIO, M., 2008. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. 13th ed. Campinas: Átomo.

Londoño, F., Londoño, M. & Muñoz, G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, Vol. 14(2), Pp. 145-153.

MACHADO, P. J. O. Diagnóstico ambiental e ordenamento territorial – Instrumentos para a gestão da Bacia de Contribuição da Represa de Chapéu D’Uvas/MG. Tese de doutorado em Geografia da Universidade Federal Fluminense. Niterói: 2012.

MAILLARD, P.; PINHEIRO SANTOS, N. A. A spatial-statistical approach for modeling the effect of non-point source pollution on different water quality parameters in the Velhas river watershed - Brazil. *Journal of Environmental Management*, v. 86, n. 1, p. 158–170, 2008.

MANAVI, PARISA NEJATKHAH; MAZUMDER, ASIT. Potential risk of mercury to human health in three species of fish from the southern Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin* v. 130, p. 1-5 , 2018Tradução . . Acesso em: 14 jan. 2022.

Mann, H. B. (1945). Nonparametric tests against trend. *Econometrica* 13, 245-259.

MEI, JINGLIANG et al. Assessment of Heavy Metals in the Urban River Sediments in Suzhou City, Northern Anhui Province, China. *Procedia Environmental Sciences* v. 10, p. 2547-2553 , 2011Tradução . . Acesso em: 14 jun. 2022.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para sobrevivência futura. *Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentavel*, Poro Alegre, v. 3, n. 4, out/dez. 2002.

MICÓ, C., 2005. Estudio de metales pesados en suelos agrícolas con cultivos hortícolas de la provincia de Alicante. (Tesis Doctoral) Universitat de València. Departament de Biologia Vegetal. Valencia, 2005.

MILLER JAMES N. AND MILLER JANE C., 2002. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4th ed. Madrid: Pearson Educación.

MILIK, J.; PASELA, R. Analysis of concentration trends and origins of heavy metal loads in stormwater runoff in selected cities: A review. E3S Web of Conferences, v. 44, p. 00111, 2018.

MIRANDA, S. R. Cidade, capital, poder: políticas públicas e questões urbanas na Velha Manchester Mineira. Dissertação de Mestrado. Niterói: UFF, 1990.

MIZUTANI, S.; SAKAI, S.; TAKATSUKI, H. Acid neutralizing capacity (ANC) and leaching test scheme for short and long term behaviour of granular waste. Environment Preservation Center, Kyoto University, Kyoto (submitted). Ambiente Brasil. Disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=../residuos/residuos.html#reshospitalares>. Acesso: 8 de Agosto de 2021.

MOREIRA, Edna Maria Carvalho. Questão social e meio ambiente: apropriação do território e os impactos ambientais em Juiz de Fora/MG. 2011, 134 f. Dissertação (Mestrado em Serviço Social). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora (MG), 2011. Disponível em: <http://www.ufjf.br/ppgservicosocial/dissertacoes-defendidas/dissertacoesdefendidas--anoano--2011/2011/>. Acesso em: out. 2016.

Mosquera-Guerra F, Trujillo F, Caicedo-Hererra D, Zoque-Cancelado J, Mantilla-Meluk H. 2015. Impactos de las pesquerías de *Calophysus macropterus* un riesgo para salud pública y la conservación de los delfines de río en Colombia. En: III Congreso Latinoamericano de Mastozoología. Bogotá, Colombia.

OLIVEIRA, M. Limnologia da Paisagem com uso de Regressão Geograficamente Ponderada: estudo da qualidade da água na represa de Chapéu D'Uvas, MG. Tese (Doutorado em Ecologia

Aplicada ao Manejo e Conservação de Recursos Naturais) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2018, 224p

PACHERRES, M. L. “Determinación de la calidad de agua de las cuencas de los ríos Chillón, Rímac y Lurín mediante indicadores químicos y biológicos”. Universidad Ricardo Palma, 2019.

PATRA, S. al. Impacts of urbanization on land /cover changes and its probable et implications on local climate and groudwater level. Journal of Urban Management, 1.], [s. v. 7, p. 70-84, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jum.2018.04.006>. Acesso em: 16 jan. 2020.

PIVELI, R. R; KATO, M. Características físicas das águas: cor, turbidez, sólidos, temperatura, sabor e odor. In: Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos, Ed.ABES, Rio de Janeiro, 285 p., 2006.

PUPIN MELLO, MARCIO & PETTERNELLI, LUIZ A. Conhecendo o R. Uma visão mais que estatística, 2013.

RAIMANN, XIMENA et al. Mercurio en pescados y su importancia en la salud. . Acesso em: 14 jan. 2022.

RESENDE, S. C.; HELLER L. O saneamento no Brasil: políticas e interfaces. Belo Horizonte: UFMG - Escola de Engenharia, 2002. 310 p.

ROCHA, C. H. B.; PEREIRA, A. M. Análise multivariada para seleção de parâmetros de monitoramento em manancial de Juiz de Fora, Minas Gerais. Revista Ambiente e Água, Taubaté, v. 11, n. 1, jan./mar. 2016.

ROCHA, C.; SANTOS, R.; FERNANDES, H.; COELHO, B.; LEMOS, T.; PIMENTA, L.; NASCIMENTO, A.; SOUSA, A.; CASQUIN, A. Avaliação e Comparação Temporal da Qualidade da Água da Bacia Hidrográfica do Córrego São Mateus Influenciada pelo Aterro Sanitário Salvaterra e pelo Distrito Industrial Park Sul. A geografia na contemporaneidade. p. 113-129, 2018.

ROCHA, C. H. B.; CASQUIN, A. P.; PEREIRA, R. O. Correlations chart: Tool to analyse the dynamics of water quality parameters. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 383-390, 2019.

ROCHA, C. H. B.; FREITAS, F. A.; CASQUIN, A. P. Conflitos de uso da terra nas APPs hídricas de manancial da Zona da Mata mineira, Brasil. *Boletim Goiano de Geografia*, v. 39, p. 1-22, 2019a.

ROCHA, C. H. B.; OLIVEIRA, M.; SOUZA, L. V.; SILVEIRA, F. J.; MACHADO, M. M. M.; PINTO, F. P.; PRADO, T. O. Retrocessos nas APPs topo de morro e margens de reservatório do Código Florestal Brasileiro: aplicação em bacia de represa de abastecimento da Zona da Mata e Vertentes (MG). In: XIV Congresso de Ecologia do Brasil, 2019, São Lourenço. XIV Congresso de Ecologia do Brasil. São Paulo: Sociedade de Ecologia do Brasil, 2019b.

ROCHA, C. H. B.; OLIVEIRA, M. ; MACHADO, P. J. O. ; SOUZA, L. V. ; SILVEIRA, F. J.; PINTO, F. P. ; CASTRO, L. F. S. ; PRADO, T. O. ; PARAVIDINO, J. M. ; LANA, J.N. ;GARCIA, E. S. . Desrespeito as legislações ambientais e conflitos na conservação das bacias das represas de abastecimento público de Juiz de Fora (MG). In: V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE BIOLOGIA DA CONSERVAÇÃO, 2019b, Barbacena - MG. V SBBC. Barbacena: Grupo Brasil Verde, 2019c.

ROCHA, C. H. B.; COSTA, H. F. Variação temporal de parâmetros limnológicos em manancial de abastecimento em Juiz de Fora, MG. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 543-550, abr./jun. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21168/rbrh>. Acesso em: 13 abr. 2020.

ROCHA, C. H. B. Dinâmica de parâmetros limnológicos e uso e cobertura da terra nas et al. bacias hidrográficas das represas Dr. João Penido e São Pedro, Juiz de Fora (MG). **Principia**, v. 18, n. 1, p. 11-20, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34019/2179-3700.2018.v18.29780> Acesso em: 19 jul. 2021.

SEN, Pranab Kumar (1968) Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau, *Journal of the American Statistical Association*, 63:324, 1379-1389

SILVA, D. G. (2007). Evolução Paleoambiental dos Depósitos de Tanques em Fazenda Nova, Município de Brejo da Madre de Deus - Pernambuco. (Dissertação de Mestrado). Recife: UFPE.

SPRAGUE, Lori A.; OELSNER, Gretchen P.; ARGUE, Denise M. Challenges with secondary use of multi-source water-quality data in the United States. *Water research*, v. 110, p. 252-261, 2017.

Stephanie Glen. "Dunn's test: Definition" From StatisticsHowTo.com: Elementary Statistics for the rest of us! <https://www.statisticshowto.com/dunns-test/>

STEVEN C. CHAPRA. *Surface Water Quality Modeling* - Mc Graw Hill (acrescentar: Edição. Cidade: Editora, ano).

TORREBLANCA, A.; DÍAZ-MAYANS, J.; DEL RAMO, J. (1993). Acumulación de metales. In: *Metales en sistemas biológicos*. MAS, A.; AZCUE, J.M. (Ed). Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.

TRIOLA, M. AND PINEDA AYALA, L., 2009. *Estadística*. 10th ed. Distrito Federal: Pearson Educación.

TU, J. Spatially varying relationships between land use and water quality across an urbanization gradient explored by geographically weighted regression. *Applied Geography*, v. 31, n. 1, p.376–392, jan. 2011

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY POLICY. Framework for Metals Risk Assessment. ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, TRANSPORT AND FATE, 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2013-09/documents/metals-risk-assessment-final.pdf>>. Acesso em: 2 ago. 2021.

VAN DER SLOOT, H.A., CNUBBEN, P.A.J.P. e SCHARFF, H. Predominantly inorganic equilibrium disposal: part of the total concept sustainable recycling and storage of solid waste. *Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*. S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 4-8 out. 1999.

VIGANO, J.B.; WILBERG, K.Q.; KAUTAZMANN, R.M.; LENZ, D.M. Recuperação de zinco do pó de exaustão de indústrias siderúrgicas em meio alcalino. Revista Matéria, v.9, pp. 437-444, 2004.

VILLARRAGA, D. “Análisis de los factores de contaminación por metales pesados en el río Tunjuelo”. Universidad Militar Nueva Granada, 2019.

VON SPERLING, M. DESA-UFMG, 240 p., 1995. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.

Yu, J.-Y., & Kao, H.-Y. (2007). Decadal changes of El Niño persistence barrier in SST and ocean heat content indices:1958-2001. Geophysical Research Letters.

YUE, S.; PILON, P. J.; PHINNEY, B.; CAVADIAS, G. The influence of autocorrelation on the ability to detect trend in hydrological series. Hydrological Processes, v. 16, n. 16, p. 1807-1829, 2002.

ZULUAGA RODRÍGUEZ, JULIÁN; GALLEGO RÍOS, SARA ELISA; RAMÍREZ BOTERO, CLAUDIA MARÍA. Content of Hg, Cd, Pb and as in fish species: a review. Revista Vitae v. 22, n. 2 , 2015Tradução . . Acesso em: 14 jan. 2022.