

Artigo

**Avaliação da Aplicabilidade de Índices de Poluição Aquática:
Estudo de Caso no Rio Paraibuna (Juiz de Fora, MG, Brasil)****Soares, R.;*** Machado, W. T. V.; Campos, D. V. B.; Monteiro, M. I. C.;
Freire, A. S.; Santelli, R. E.*Rev. Virtual Quim.*, 2016, 8 (6), 2105-2122. Data de publicação na Web: 27 de dezembro de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Evaluation of the Applicability of Aquatic Pollution Indices: A Case Study in Paraibuna River (Juiz de Fora, MG, Brazil)**

Abstract: Surface water contaminated by metals can configure serious risk to public health and the environment. The uncontrolled release of various pollutants in the aquatic environment is currently a priority issue for the preservation of drinking water sources in many countries around the world, including Brazil. The city of Juiz de Fora has a long industrial tradition, with emphasis on the existence of a metal and leather that dump waste without adequate treatment in the streams and rivers. A comparative assessment of different parameters in isolation provides only a limited idea of pollution with reference to that particular parameter. Therefore, in recent years has been growing interest in the use of pollution indices that incorporate the influence of different parameters simultaneously. The objective of this study was to evaluate the current status of pollution in surface waters of industrial stretch of the Paraibuna River, the city of Juiz de Fora (MG) and determine the applicability and limitations of two indices of water pollution as well documented. In this study, the results were statistically treated and showed that concentrations of Ca, Cd, Cu, Mn, Na and Zn by far exceeding the maximum permissible for some sample points making them unusable for human consumption and maintenance of an adequate environmental quality. Although the two pollution indices were statistically equal to use of the provided conflicting interpretations about the degree of pollution of surface water in these samples.

Keywords: Water pollution index; industrial effluents; tannery; zinc smelter.

Resumo

Águas superficiais contaminadas por metais podem configurar sério risco à saúde pública e ao meio ambiente. A introdução descontrolada de vários poluentes no ambiente aquático é atualmente um problema prioritário para a preservação de fontes de água potável em muitos países ao redor do mundo, inclusive no Brasil. A cidade de Juiz de Fora possui uma longa tradição industrial, merecendo destaque a existência de curtumes e de uma metalúrgica que despejam efluentes sem tratamentos adequados nos córregos e rios da região. Uma avaliação comparativa de diferentes parâmetros de forma isolada fornece apenas uma ideia limitada da poluição com referência àquele parâmetro em particular. Por isso, nos últimos anos tem crescido o interesse pelo uso de índices de poluição que integrem a influência de diferentes parâmetros simultaneamente. O objetivo deste estudo foi avaliar o atual *status* da poluição nas águas superficiais de um trecho industrial do rio Paraibuna, na cidade de Juiz de Fora (MG) e determinar a aplicabilidade e as limitações de dois índices de poluição aquáticos bem documentados. No presente trabalho, os resultados obtidos foram estatisticamente tratados e revelaram que as concentrações de Ca, Cd, Cu, Mn, Na e Zn excediam muito os valores máximos permitíveis para alguns pontos amostrados tornando-os inservíveis ao consumo humano e à manutenção de uma adequada qualidade ambiental. Embora os dois índices de poluição tenham sido estatisticamente iguais a utilização dos mesmos proporcionou interpretações discrepantes sobre o grau de poluição nestas amostras de águas superficiais.

Palavras-chave: Índices de poluição aquática; efluentes industriais; curtume; metalúrgica de zinco.

* Instituto Estadual do Ambiente, Avenida Venezuela, nº 110; CEP 20081-312, Saúde, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ ricardosoaresuff@yahoo.com.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20160140](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20160140)

Avaliação da Aplicabilidade de Índices de Poluição Aquática: Estudo de Caso no Rio Paraibuna (Juiz de Fora, MG, Brasil)

**Ricardo Soares,^{a,*} Wilson Thadeu V. Machado,^b David V. B. de Campos,^c
Maria Inês C. Monteiro,^d Aline S. Freire,^e Ricardo E. Santelli^e**

^a Instituto Estadual do Ambiente, Avenida Venezuela, nº 110; CEP 20081-312, Saúde, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica Ambiental, Outeiro de São João Batista s/nº, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

^c Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico 1024, CEP 22460-000, Jardim Botânico, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^d Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, CEP 21941-908, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^e Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Centro de Tecnologia, Bloco A, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* ricardosoaresuff@yahoo.com.br

Recebido em 26 de agosto de 2016. Aceito para publicação em 26 de dezembro de 2016

1. Introdução

2. Material e Métodos

- 2.1.** Descrição da área de estudo
- 2.2.** Amostragem
- 2.3.** Determinações *in situ*
- 2.4.** Análises químicas
- 2.5.** Figuras de Mérito
- 2.6.** Índices de avaliação da poluição
- 2.7.** Análises estatísticas dos dados

3. Resultados e Discussão

- 3.1.** Caracterização do efluente de curtume
- 3.2.** Caracterização das amostras de água
- 3.3.** Ânions
- 3.4.** Metais e ametais
- 3.5.** Dureza da água
- 3.6.** Índices de avaliação da poluição

4. Conclusões

1. Introdução

A poluição dos ecossistemas aquáticos aumentou vertiginosamente nas últimas décadas, devido à urbanização sem planejamento, ao grande crescimento populacional e ao incremento da industrialização.¹⁻³ A introdução descontrolada de vários poluentes no ambiente aquático é atualmente um dos problemas que devem possuir atenção prioritária para a preservação de fontes de água potável em muitos países ao redor do mundo, quer sejam desenvolvidos ou em desenvolvimento.⁴⁻⁵ Além disso, ainda são escassos estudos no Brasil que abordem de maneira integrada a qualidade ambiental dos corpos hídricos com as características químicas dos efluentes industriais das unidades manufadoras próximas (metalurgia, curtume etc.).^{1,4}

As concentrações de vários parâmetros (metais, ametais, compostos orgânicos etc.) na água podem ser utilizadas como indicadores sensíveis do grau de contaminação de um sistema hidrológico, sendo frequentemente associadas a riscos de efeitos toxicológicos no ecossistema aquático.⁶⁻⁷ Entretanto, uma avaliação comparativa de diferentes parâmetros de forma isolada fornece apenas uma ideia limitada da poluição, e apenas com referência àquele parâmetro em particular.⁸ Por isso, nos últimos anos tem crescido o interesse pelo uso de índices de poluição que integrem a influência e efeito de diferentes parâmetros.⁶⁻¹¹ Geralmente, estes índices abordam de maneira prática e relativamente simples a poluição global em um sistema aquático, mostrando-se uma ferramenta útil e compreensível para executivos de qualidade da água, gestores ambientais, usuários, políticos e tomadores de decisão.⁶

Face ao exposto, o objetivo deste estudo foi primeiramente avaliar o *status* atual da poluição nas águas superficiais de um trecho industrial do rio Paraibuna, na Cidade de Juiz de Fora (MG). Posteriormente, a aplicabilidade e as limitações de dois índices

de poluição bem documentados na literatura foram comparadas no sentido de se obter uma avaliação mais consistente da qualidade das águas fluviais, empregando múltiplos parâmetros. A escolha da área de estudo se deve à existência de um grande número de relatos na literatura que identificam fontes pontuais de contaminação que afetam significativamente importantes corpos hídricos locais no Estado de Minas Gerais. Dentre outros, merece destaque os que identificaram a degradação ambiental dos ecossistemas aquáticos de cidades de MG pelo descarte descontrolado de esgoto sanitário doméstico sem tratamento,^{4,12-13} de efluentes do processamento industrial de caolim,^{12,14} de efluentes de metalúrgicas de refino de zinco,¹⁵ e de efluentes de curtumes.^{1,16} O trecho do Rio Paraibuna escolhido como estudo de caso representa cenários impactados tanto por fontes pontuais industriais, quanto por fontes difusas de esgotos domésticos.

2. Material e Métodos

2.1. Descrição da área de estudo

O município de Juiz de Fora (21°41'20" S e 43°20'40" O) é o quarto mais populoso do Estado de Minas Gerais, na região sudeste do Brasil, possuindo mais de meio milhão de habitantes e urbanização da ordem de 95%.¹⁷⁻¹⁸ De acordo com a classificação de Köppen, o clima no município é do tipo Cwa, mesotérmico com temperaturas e taxas de precipitação elevadas durante o verão.^{15,19} Os meses de dezembro a fevereiro apresentam os maiores valores de temperatura e precipitação pluviométrica, enquanto que o intervalo entre maio e agosto se caracteriza por possuir as menores médias. O seu principal corpo hídrico é o rio Paraibuna.

O rio Paraibuna nasce na Serra da Mantiqueira, tem comprimento da ordem de 170 km (da nascente até a foz) e declividade variada. É o maior afluente em volume de água do Paraíba do Sul, importante rio da

região sudeste do Brasil, apresentando vazão média de $179 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e tendo grande importância por ser o principal receptor dos efluentes gerados na região de Juiz de Fora.^{15,17}

A cidade de Juiz de Fora possui uma longa tradição industrial,¹⁵ merecendo destaque a existência de curtumes e de uma metalúrgica que há décadas despejam efluentes sem tratamentos adequados nos córregos e rios da região.^{1,16,19}

Desde a década de 1950 existiam três curtumes na cidade (Real, Krambeck e Surerus). Entretanto, apenas o primeiro ainda se encontra ativo e é responsabilizado por parte da degradação ambiental do rio Paraibuna.^{1,16} O processamento do couro é caracterizado por gerar uma grande quantidade de resíduos e efluentes, que podem acarretar em grandes riscos ambientais, visto que estes efluentes inadequadamente tratados apresentam altos valores de demandas químicas de oxigênio (DQO), de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), e grandes quantidades de sais (sulfatos, sulfetos e cloretos) além de serem altamente básicos.^{2,3,5,20} A introdução de matéria orgânica biodegradável em sistemas aquáticos decresce o nível de oxigênio dissolvido e a presença de nitrito e nitrato em altas concentrações em água potável pode causar doenças, como a metahemoglobina. Adicionalmente, cursos d'água que recebem efluentes também podem posteriormente se tornar fontes de ânions, como o cloreto.⁴ Além disso, desde a década de 1980 ocorrem despejos dos efluentes industriais não tratados de uma metalúrgica (Votorantim Metais) de refino de minério sulfetado de zinco (esfalerita - ZnS).¹⁵⁻¹⁶ A metalúrgica é responsável por poluir o seu córrego adjacente (Três Pontes), o rio Paraibuna e

solos da região com elevadas concentrações de metais e sulfato.²²

2.2. Amostragem

2.2.1. Efluentes de curtume

Amostras de efluentes de curtume produzidos durante a manufatura do couro foram obtidas no Curtume Real (Juiz de Fora, MG). Estas amostras foram coletadas na etapa final do curtimento e foram conservadas por congelamento.

2.2.2. Águas

Considerando a hipótese de que é possível identificar o grau de poluição em diferentes pontos do rio Paraibuna, a seguinte estratégia de amostragem foi aplicada: coletar na baixa vazante (garantindo que os fluxos de água e poluentes associados são unidirecionais e contínuos) e na estação seca (quando a capacidade de diluição da água é menor). Então, em maio de 2009, foram coletadas em triplicata, amostras superficiais georreferenciadas de águas de um trecho do rio Paraibuna, situado no bairro do Benfica (pontos A a D) e no córrego das Três Pontes, situado no bairro da Igreja (pontos E e F), como pode ser visto na Tabela 1 e Figura 1. Ambos os bairros estão localizados no Distrito Industrial Ponte Preta da cidade de Juiz de Fora, MG. Com o intuito de avaliar as condições naturais das águas superficiais da região, foram coletadas amostras em um ponto controle do rio Paraibuna (Ponto A) isento da influência do Curtume Real e da Votorantim Metais.

Tabela 1. Localização geográfica das amostras de água coletadas na cidade de Juiz de Fora, MG, Brasil

Amostra	Coordenadas geográficas		Altitude (m)	Descrição
	Latitude (S)	Longitude (O)		
Ponto A	21°40'48,4"	43°25'54,1"	686	Localizado no rio Paraibuna a 0,4 km a montante do Curtume Real.
Ponto B	21°41'02,3"	43°25'57,3"	684	Localizado no rio Paraibuna no ponto de descarte do Curtume Real.
Ponto C	21°41'10,7"	43°25'54,4"	684	Localizado no rio Paraibuna a 0,35 km a jusante do Curtume Real (na confluência do córrego das Três Pontes com o rio Paraibuna).
Ponto D	21°41'26,8"	43°25'43,8"	682	Localizado no rio Paraibuna a 0,6 km a jusante da confluência do córrego das Três Pontes com o rio Paraibuna.
Ponto E	21°42'30,14"	43°29'02,09"	714	Localizado no córrego das Três Pontes a 1 km a montante da Votorantim Metais.
Ponto F	21°42'13,82"	43°28'00,33"	705	Localizado no córrego das Três Pontes a 1 km a jusante da Votorantim Metais e a 4,1 km a montante da confluência do córrego das Três Pontes com o rio Paraibuna.

As amostras de água foram filtradas *in situ* com filtros de acetato de celulose de 0,45 µm de tamanho de poro (Whatman, Maidstone, Kent, Reino Unido), armazenadas em garrafas de polietileno de 1 L previamente descontaminadas e preservadas por congelamento, em uma temperatura inferior a 4 °C, a fim de cessar a atividade biológica, para posteriores análises cromatográficas. Adicionalmente, seis sub-amostras de água, coletadas em cada ponto, foram armazenadas em garrafas de polietileno de 50 mL, onde a três delas foram

adicionados cerca de cinco gramas de acetato de zinco e a outras três, quatro gotas de H₂SO₄ concentrado, para determinações espectrofotométricas de sulfeto e amônio, respectivamente.²³ As três últimas sub-amostras de água, coletadas em cada ponto, foram acidificadas com três gotas de HNO₃ concentrado para posterior determinação das concentrações dos metais de interesse. A coleta e a preservação das amostras foram realizadas conforme recomendações internacionalmente aceitas.²⁴



Figura 1. Visualização espacial da localização das amostras de água coletadas na cidade de Juiz de Fora, MG, Brasil (adaptado do software Google Earth®)

2.3. Determinações *in situ*

As variáveis físico-químicas pH, Eh, condutividade elétrica (CE), temperatura das amostras e oxigênio dissolvido (O_2) foram determinadas *in situ* e posteriormente no laboratório. Para determinar o pH foi utilizado um potenciômetro/pHmetro portátil da marca Thermo Scientific, modelo Russell RL060P (Shatin, NT, Malásia). Para a avaliação das demais propriedades físico-químicas foi utilizada uma sonda multi-parâmetros da marca YSI, modelo 85 (Yellow Springs, OH, EUA).

2.4. Análises químicas

2.4.1. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (Merck, Damstadt, Alemanha) e água ultra pura (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ e carbono orgânico total abaixo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$) oriunda de

um sistema de osmose reversa Elix e Synergy acoplado ao Milli-Q, ambos da marca Millipore (Bedford, MA, EUA). Toda a vidraria utilizada foi previamente descontaminada seguindo o procedimento: lavagem com detergente Extran® (Merck, Rio de Janeiro, Brasil) enxágue com água ultra pura, imersão em solução de HNO_3 a 10% (v/v) por uma noite, enxágue com água ultra pura e secagem ao ar.

Na determinação dos ânions, as curvas analíticas foram preparadas utilizando uma solução-padrão estoque mista contendo os sete ânions (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, EUA). Na determinação dos metais, as curvas analíticas foram preparadas utilizando soluções-padrão estoque individuais rastreáveis de 1.000 ou 10.000 mg L^{-1} (SPEX, Edison, NJ, EUA).

2.4.2. Determinação de ânions

O sulfeto foi determinado espectrofotometricamente baseado no procedimento preconizado pela US EPA e SMWW. Foi utilizado um espectrofotômetro

de absorção molecular UV-Visível modelo Evolution 300 (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha), equipado com célula de caminho óptico de 10 cm. Foi empregado um comprimento de onda de 662 nm para a determinação e o *software* VisionPro para aquisição de dados.

As determinações dos ânions Br^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- e SO_4^{2-} nas amostras foram efetuadas em um cromatógrafo de íons modelo ICS 2500 (Dionex Corporation Sunnyvale, CA, EUA), com detecção condutimétrica, equipado com uma bomba gradiente GP 50, uma célula de condutividade com estabilizador de detecção DS3, controlada por um módulo ED 50, uma célula de supressão ASRS ultra II 4 mm, uma coluna analítica AS 23 (4 x 250 mm) e uma coluna de guarda AG 23 (4 x 50 mm). O controle da instrumentação e dos dados analíticos foi realizado pelo *software* Chromeleon 6.5. Como eluente foi utilizada uma solução mista composta por 4,5 mmol L⁻¹ de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e 0,8 mmol L⁻¹ de monoidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3), a uma vazão de trabalho de 1 mL min⁻¹ e uma intensidade de corrente de 27 mA.

2.4.3. Determinação de metais, ametais e amônio

O cátion amônio (NH_4^+) foi determinado nas amostras de água pelo método espectrofotométrico do azul de indofenol.²³ Foi utilizado o mesmo espectrofotômetro de absorção molecular UV-Visível citado na determinação de sulfeto, porém em um comprimento de onda de 630 nm.

Os metais Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn e Na foram determinados em um espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da marca Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2 (Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, França) e *software* Analyst 5.4. As condições de trabalho do equipamento foram: 1200 W de potência, 14 L min⁻¹ de vazão de gás de plasma, 0,80 L min⁻¹

¹ para nebulização, vazão de purga do gás normal, resolução normal, em triplicata, tempo automático de medida do sinal (1 a 10 segundos), 2 mL min⁻¹ de vazão da amostra. Os comprimentos de onda e alturas de janelas utilizadas para cada um dos elementos em estudo foram: 308,209 nm e 9,0 mm para Al; 393,366 nm e 15,0 mm para o Ca; 238,204 nm e 9,0 mm para o Fe; 766,490 nm e 15,0 mm para o K; 279,553 nm e 15 mm para o Mg; 257,611 nm e 9,0 mm para o Mn; 588,995 nm e 15,0 mm para o Na, respectivamente.

Para a determinação das concentrações de Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Se, Sr, V e Zn nas amostras foi utilizado um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo X Series II (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha), equipado com câmara de nebulização cônica, nebulizador do tipo Meinhard, amostrador automático modelo ASX 520 (CETAC, OM, Nebraska, EUA) e *software* operacional PlasmaLab para aquisição dos dados. As condições de operação do equipamento foram: 1400 W de potência incidente; 13 L min⁻¹ de vazão de gás argônio no plasma; 0,7 L min⁻¹ de vazão de gás argônio auxiliar; 0,14 L min⁻¹ de vazão de gás argônio adicional; 0,90 L min⁻¹ de vazão de nebulização; dwell time de 10 ms e 1 canal por unidade de massa e vazão de aquisição da amostra de 0,90 mL min⁻¹. Os elementos foram determinados na forma dos isótopos ¹⁰⁷Ag, ⁷⁵As, ¹³⁷Ba, ⁹Be, ¹¹¹Cd, ⁵⁹Co, ⁵³Cr, ⁶⁵Cu, ⁷Li, ⁶⁰Ni, ²⁰⁸Pb, ⁸²Se, ⁸⁸Sr, ⁵¹V e ⁶⁶Zn.

2.4.4. Dureza da água

A dureza das amostras de água de rio foram obtidas de acordo com o procedimento descrito por Jordão *et al.*¹²⁻¹³ A seguinte equação foi usada:

$$\text{Dureza (mg L}^{-1}\text{ CaCO}_3\text{)} = 2.497 \text{ Ca (mg L}^{-1}\text{)} + 4.118 \text{ Mg (mg L}^{-1}\text{)} .$$

2.5. Figuras de Mérito

e Be estiveram abaixo dos LD dos métodos utilizados para as amostras.

2.5.1. Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados pelas equações $LD = 3,3 s/b$ e $LQ = 10 s/b$, em que (s) é o desvio-padrão de 10 determinações do branco e (b) é a inclinação da curva analítica.²⁵ Os limites encontram-se na Tabela 2. As concentrações de Br^- , PO_4^{3-} , S^{2-} , NH_4^+ , Se

2.5.2. Exatidão

A exatidão dos métodos de determinação dos diferentes parâmetros avaliados foi verificada pelo uso do material de referência certificado "NIST 1640 - Natural Water". As recuperações, R(%), se encontram na Tabela 2 e foram consideradas satisfatórias.

Tabela 2. Limites de detecção, quantificação e recuperações (%) obtidos

Parâmetro	LD	LQ	R ⁽¹⁾	Parâmetro	LD	LQ	R
	--- ($\mu g L^{-1}$) ---		(%)		--- ($\mu g L^{-1}$) ---		(%)
Br^-	10,0	30,0	-----	Co	0,30	0,90	94
Cl^-	5,00	15,00	-----	Cr	0,20	0,60	87
F^-	5,00	15,00	-----	Cu	2,00	6,00	101
NO_2^-	5,00	15,00	-----	Fe	3,00	9,00	97
NO_3^-	5,00	15,00	-----	Li	2,00	6,00	105
SO_4^{2-}	5,00	15,00	-----	K	10,00	30,00	113
PO_4^{3-}	5,00	15,00	-----	Mg	20,00	60,00	99
S^{2-}	1,00	3,00	-----	Mn	10,00	30,00	91
NH_4^+	1,00	3,00	-----	Na	2,00	6,00	97
Al	4,00	12,00	97	Ni	0,7	2,1	80
Ag	0,4	1,2	95	Pb	0,4	1,2	82
As	0,01	0,03	86	Se	9,00	27,00	72
Ba	0,7	2,1	91	Sr	0,1	0,3	83
Be	3,00	9,00	90	V	0,2	0,6	93
Ca	7,00	21,00	91	Zn	0,1	0,3	91
Cd	0,03	0,09	85				

⁽¹⁾Valores recuperados quando confrontados com os valores do material de referência certificado NIST 1640.

2.6. Índices de avaliação da poluição

(potabilidade e uso potencial para irrigação).

2.6.1. Grau de Contaminação (CD)

Geralmente, os diferentes índices são estimados para um uso específico da água em consideração. Os índices usados neste estudo, nomeadamente são: grau de contaminação (CD) e índice de avaliação de metais (HEI) e foram determinados com a proposta de avaliar o comprometimento ao meio ambiente e à saúde humana

Este índice de contaminação resume os efeitos combinados de diversos parâmetros (inorgânicos e orgânicos) de qualidade considerados nocivos para água de uso doméstico e é calculado da seguinte forma:

$$CD = \sum_{i=1}^n Cfi$$

Onde,

$$Cfi = \frac{CAi}{CNI} - 1$$

Os sub-índices Cfi , CAi e CNi representam o fator de contaminação, valor do analito que ultrapassou o valor máximo permissível (VMP) e a concentração estipulada do VMP do i -ésimo componente e n é o número de parâmetros considerados, respectivamente. Os resultados são enquadrados em uma das três categorias: baixa contaminação ($CD < 1$); média contaminação ($1 < CD < 3$) e alta

contaminação ($CD > 3$).^{6,7,9}

2.6.2 Índice de avaliação de metais (HEI)

Este índice HEI fornece uma visão geral da qualidade da água, mas é limitado aos metais de transição interna e é calculado como:

$$HEI = \sum_{i=1}^n \frac{Hc}{Hmac}$$

Onde, Hc é o resultado do analito que ultrapassou o VMP e $Hmac$ é o respectivo VMP do i -ésimo parâmetro em n determinações. Assim como o CD o HEI possui três categorias de enquadramento: baixa poluição ($HEI < V_m$); média poluição ($V_m < HEI < 2(V_m)$) e alta poluição ($HEI > 2(V_m)$). Onde V_m é a média dos resultados de n determinações.^{6,7,9}

versão 7.0.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do efluente de curtume

Os efluentes gerados por esta indústria são descartados em uma vala que desagua no rio Paraíba a menos de 200 metros de distância. Os resultados obtidos nas amostras de efluentes do Curtume Real (Tabela 3) mostram que tanto os ânions sulfato e cloreto, quanto os cátions sódio, potássio e cálcio exibem concentrações em níveis predominantes. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros pesquisadores que verificaram as maiores concentrações para estes metais em efluentes de curtume paquistaneses.^{20,26,27}

2.7. Análises estatísticas dos dados

Para verificar a existência de diferenças estatísticas significativas entre os resultados, foram realizadas análises de variâncias (ANOVA) e o teste *Tukey* de comparação entre médias, ambos a um intervalo de confiança de 95%. Para verificar a existência de diferenças estatísticas significativas entre os resultados obtidos pelos dois índices de poluição aquática foi realizado o teste *t* de *Student* a um nível de confiança de 95%. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* Statistica®

Tabela 3. Caracterização do efluente do Curtume Real (n=5; média±dp)

Parâmetro	Efluente	VMP	Parâmetro	Efluente	VMP
	----- (mg L ⁻¹) -----			----- (mg L ⁻¹) -----	
Br ⁻	5,3±0,6	-----	Cu	0,20±0,05	1,0⁽¹⁾
Cl ⁻	1851±155	-----	Fe	30±4	15,0⁽¹⁾
F ⁻	4,7±0,2	10,0⁽¹⁾	K	107±25	-----
NO ₃ ⁻	5±2	-----	Mg	33±10	-----
SO ₄ ²⁻	2243±291	-----	Mn	5,2±0,9	1,0⁽¹⁾
Al	10±1	-----	Na	834±101	-----
Ca	584±89	-----	Ni	0,20±0,03	2,0⁽¹⁾
Cd	<LD	0,2⁽¹⁾	Pb	<LD	0,5⁽¹⁾
Cr(III)	764±10⁽²⁾	1,0⁽¹⁾	Zn	2,0±0,3	5,0⁽¹⁾
Cr(VI)	6±1⁽²⁾	0,1⁽¹⁾	Dureza ⁽³⁾	1596±265	-----

⁽¹⁾Valores máximos permissíveis para efluentes segundo a resolução CONAMA nº 430.³¹

⁽²⁾Valores obtidos por Soares *et al.*³² pH=9,6±0,4. Estão em negrito os resultados que ultrapassaram os VMPs.

As elevadas concentrações de SO₄²⁻, Cl⁻, Na e Ca no efluente refletem claramente a natureza dos insumos utilizados no curtimento do couro. Foi relatado em estudos prévios que em curtumes do estado de Minas Gerais era comum utilizarem um produto sólido comercialmente chamado “Cromosol”, adquirido da BAYER S.A., sob a forma de Cr(OH)SO₄, contendo 25% de Cr₂O₃ e 33% de basicidade,^{1,16} o que explicaria os altos teores de sulfato contidos no efluente, assim como o pH básico do mesmo. Além disso, alguns estudos sugerem que altas concentrações de Na e Cl⁻ em efluentes de curtume paquistaneses se devem às grandes quantidades de sais (notadamente, NaCl e Na₂S) usados durante os estágios de processamento das peles no curtume.^{20,26} Já o Ca e Mg provenientes dos resíduos de curtume são geralmente encontrados na forma de sais pouco solúveis (carbonatos) e hidróxidos, que são adicionados no processo para elevação do pH do banho e abrir a estrutura da pele.^{1,28,29}

O pH altamente básico, assim como as concentrações de Fe, Mn e as espécies de Cr

foram muito superiores aos valores máximos permissíveis (VMP) para efluentes a serem descartados em corpos hídricos,³¹ o que pode acarretar em sério risco ecotoxicológico à biota aquática e à saúde humana.

Em estudo prévio, Soares *et al.*³² verificaram que estas mesmas amostras de efluentes possuíam alto potencial de risco ecotoxicológico, pois a concentração de cromo total dissolvido na etapa final foi aproximadamente 280 vezes maior que o VMP para efluentes no Brasil.³¹ Entretanto, estes pesquisadores determinaram que a espécie predominante do Cr era a menos solúvel e tóxica Cr(III).

3.2. Caracterização das amostras de água

As amostras de água foram coletadas em trechos de rio enquadrados como classe II pela Fundação Estadual do Ambiente do Estado de Minas Gerais (FEAM) (disponível em www.feam.mg.gov.br, acessado em outubro de 2015), tendo como base os

critérios de enquadramento preconizados pela resolução CONAMA nº357 e os parâmetros de potabilidade indicados pela portaria nº 518 do ministério da saúde.^{30,33} Essa classificação disponibiliza a utilização de suas águas, entre outras finalidades, para consumo humano após tratamento convencional, recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho), irrigação de hortaliças e plantas, aquicultura e atividade de pesca.

Como pode ser visto na Tabela 4, os parâmetros físico-químicos caracterizam as amostras como praticamente neutras (pH: 6,88-7,57) e oxidantes (Eh: 182,00-257,67 mV). O valor de O₂ no Ponto C foi estatisticamente superior (p<0,05) aos demais, provavelmente por estar localizado na zona de mistura das águas do córrego das Três Pontes com o rio Paraibuna. Estes resultados estão de acordo com os de estudos anteriores que avaliaram as condições da qualidade das águas em um trecho do rio Paraibuna a jusante do Curtume Real¹⁻¹⁶ e a jusante da Votorantim Metais no córrego das Três Pontes e no rio Paraibuna.¹⁵ Os resultados de pH obtidos no ponto de descarga do Curtume Real, ao estarem próximos da neutralidade, foram menores que aqueles obtidos por Gomes *et al.*,²¹ no ponto de descarga de um curtume no estado do Paraná. Estes autores alegaram que o pH da água do rio era básico devido a utilização de CaO para precipitar o Cr presente nos efluentes.

Os resultados estatisticamente menores (p<0,05) de condutividade elétrica observados nos pontos A e E (25,20 - 50,20 $\mu\text{S cm}^{-1}$) indicam que esses pontos são pouco impactados, porém uma tendência oposta foi observada para as amostras coletadas a jusante do Curtume Real e da Votorantim Metais, pois todas estas amostras apresentaram valores de CE superiores a 1.000,00 $\mu\text{S cm}^{-1}$ o que serve de indício indireto de impactos ao ecossistema aquático por essas duas atividades industriais, já que segundo Saraiva e colaboradores³⁴ valores de CE superiores a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ servem de indícios de impactos antrópicos. Alta CE

naturalmente indica a presença de substâncias iônicas dissolvidas nas amostras de água de rio.¹⁴ Saraiva e colaboradores³⁴ também encontraram valores elevados de CE (>1.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) em amostras de água superficiais localizadas em um córrego a jusante de uma barragem de rejeitos da empresa Votorantim Metais Zinco, na sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, em Três Marias (MG) e deduziram que isto era devido à percolação de material da barragem de rejeitos da produção de Zinco. Os resultados deste estudo foram muito superiores aos encontrados por Torres que identificou valores de CE de 0,4 $\mu\text{S cm}^{-1}$ em uma amostra a jusante da Votorantim Metais no Córrego das Três Pontes e 115,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para uma amostra à jusante da Votorantim Metais em trecho do rio Paraibuna.¹⁵

3.3. Ânions

Todas as amostras de água examinadas neste estudo apresentaram concentrações de ânions abaixo dos VMPs estabelecidos pelos padrões ambientais e de potabilidade brasileiros.³⁰⁻³³ Embora os efluentes do Curtume Real apresentem altos teores de Cl⁻ e SO₄²⁻ (Tabela 4) não foi observada poluição ocasionada por estes ânions nas amostras de água a jusante do curtume, assim como não foi observado poluição proporcionada pela Votorantim Metais.

3.4 Metais e ametais

A Tabela 4 indica que as concentrações de Ca, Cd, Cu, Mn, Na e Zn ultrapassaram, ao menos uma vez, os VMPs para estes metais em água. Os demais elementos não apresentam risco ecotoxicológicos por apresentarem concentrações abaixo dos respectivos VMPs.

Para o cálcio foi observado que tanto o Curtume Real quanto a Votorantim Metais foram responsáveis pela poluição do rio Paraibuna e córrego das Três Pontes,

Tabela 4. Diagnóstico da poluição das águas superficiais da cidade de Juiz de Fora, MG, Brasil. (n=3; média±dp)

Variável	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E	Ponto F	VMP*
pH	7,57±0,15a	6,95±0,15b	6,88±0,07b	7,52±0,06a	7,46±0,16a	7,18±0,19a	6,0 < pH <9,0 ⁽¹⁾
Eh (mV)	222,45±4,90b	220,3±15,70b	257,67±11,24a	214,36±12,76b	212,5±2,50b	182±2,15c	Inexistente
O ₂ (mg L ⁻¹)	5,1±0,23b	5,3±0,31b	6,97±0,13a	5,2±0,14b	5,35±0,35b	5,16±0,21b	O ₂ > 5,0 ⁽¹⁾
CE (μS cm ⁻¹)	25,2±7,18e	2338,2±289,78a	2889,3±121,97a	1364±57,41c	50,2±1,87d	2107,3±214,495a	–
T (°C)	25,15±0,43a	24,83±0,22a	24,63±0,15a	25,3±0,19a	24,8±0,32a	25,02±0,45a	–
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	5,1±1,32c	7,5±1,92c	3,75±0,41d	5,87±1,40c	170,31±5,15a	12,32±0,08b	250 ⁽¹⁾
F ⁻ (mg L ⁻¹)	0,54±0,05a	0,56±0,20a	0,61±0,12a	0,64±0,12a	0,53±0,01a	0,49±0,05a	1,4 ⁽¹⁾
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	<LD	<LD	0,11±0,02b	0,15±0,01a	0,03±0,01d	0,07±0,01c	1 ⁽¹⁾
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,13±0,01e	0,17±0,02e	2,8±0,59a	0,39±0,05c	0,66±0,06d	0,95±0,14b	10 ⁽¹⁾
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	2,23±0,20e	8,5±1,30d	157,58±19,13b	94,1±11,13c	3,16±0,35e	184,51±2,97a	250 ⁽¹⁾
Al (μg L ⁻¹)	20±0,1b	44±0,9a	16±1c	16±0,7c	18±5c	45±12a	100 ⁽¹⁾
Ag (μg L ⁻¹)	1,70±0,19c	2,3±0,25b	3,4±0,25a	2,85±0,67b	1,38±0,53b	3,5±0,17a	10 ⁽¹⁾
As (μg L ⁻¹)	0,32±0,11a	0,27±0,13a	0,25±0,15a	0,37±0,09a	0,25±0,05b	0,47±0,07a	10 ⁽¹⁾
Ba (μg L ⁻¹)	13±0,1c	25±0,4b	36±5a	23±0,2b	15,60±1,48c	21,73±1,96b	700 ⁽¹⁾
Ca (mg L ⁻¹)	6,9±0,4d	185,3±9,6a	97,0±7,9b	17,9±2,7c	6,6±0,9d	113±8b	100 ⁽³⁾
Cd (μg L ⁻¹)	0,1±0,01d	0,4±0,10d	13±1,8b	6±0,09c	0,25±0,07d	42,97±6,77a	1 ⁽¹⁾
Co (μg L ⁻¹)	<LD	0,8±0,06d	3,4±0,2b	1,6±0,1c	0,31±0,07e	5,94±0,37a	50 ⁽¹⁾
Cr (μg L ⁻¹)	0,89±0,09b	2,13±0,06a	0,5±0,1b	0,6±0,1b	0,524±0,06	0,88±0,11	50 ⁽¹⁾
Cu (μg L ⁻¹)	5,7±0,4c	5,6±0,07c	20±0,5a	9,6±0,1b	3,73±0,37d	28,84±7,58a	9 ⁽¹⁾

Fe ($\mu\text{g L}^{-1}$)	116±4a	14±0,3e	40±5c	44±0,9c	30±7,3d	70±15b	300 ⁽¹⁾
Li ($\mu\text{g L}^{-1}$)	11,23±3,21a	13,15±2,13a	9,16±1,85b	12,33±3,21a	13,2±1,0a	16,17±1,01a	2500 ⁽¹⁾
K (mg L ⁻¹)	1,5±0,05a	2,2±0,08a	2,1±0,3a	1,5±0,05a	2,1±0,15a	1,6±0,11a	–
Mg (mg L ⁻¹)	0,4±0,03b	2,0±0,09a	1,3±0,22a	0,7±0,1b	0,4±0,03b	0,5±0,03b	–
Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	96±0,3e	170±1d	913±12b	481±3c	74±12,2e	1543±622a	100 ⁽¹⁾
Na (mg L ⁻¹)	4,3±0,5c	246,5±26,8a	13,5±7,8b	8,2±2,4b	7,0±2,0b	8,3±2,9b	200 ⁽²⁾
Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,9±0,03d	2,4±0,1c	6,9±0,4b	6,1±0,7b	1,77±0,18c	9,61±0,35a	25 ⁽¹⁾
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,96±0,61a	10 ⁽¹⁾
Sr (mg L ⁻¹)	0,431±0,18a	0,387±0,15a	0,458±0,21a	0,67±0,12a	0,427±0,1a	0,568±0,13a	–
V ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<LD	<LD	0,345±0,12b	<LD	0,410±0,01a	0,52±0,11a	100 ⁽¹⁾
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	72±6d	83±8d	3521±561a	1636±178b	100±20c	4630±710a	180 ⁽¹⁾
Dureza (CaCO ₃) (mg L ⁻¹)	6,9±0,4e	185,3±9,6b	97,0±7,9c	17,9±2,7d	6,6±0,9e	297,7±25,3a	500⁽²⁾

*Valores máximos permissíveis para: ⁽¹⁾água doce Classe II (CONAMA), ⁽²⁾água potável (BRASIL) ⁽³⁾e ⁽³⁾WHO ⁽³⁵⁾. Letras minúsculas iguais em uma mesma linha são estatisticamente semelhantes a um intervalo de confiança de 95%. Estão em negrito os resultados que ultrapassaram os VMPs.

respectivamente. A concentração de cálcio no ponto de descarte do curtume foi 85% maior que o VMP para este metal e na amostra Ponto F foi 13% maior.³⁵ Os efluentes da Votorantim Metais são tratados com óxido de cálcio para elevação do pH,¹⁵ o que poderia explicar os altos valores de Ca^{2+} na amostra a jusante da fábrica. Isto pode ser reforçado por Pereira que identificou uma concentração de $344,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca^{2+} nos efluentes de uma outra unidade industrial desta mesma empresa,³⁶ Votorantim Metais Zinco, em Três Marias, MG, que usa os mesmos processos hidrometalúrgicos e o mesmo tipo de minério da unidade avaliada neste estudo.

Comportamento semelhante ao do Ca foi observado para o Mn. O curtume elevou as concentrações deste metal em 70% acima do VMP no ponto de descarte de seus efluentes e a Votorantim Metais foi responsável por aumentar a concentração de Mn em 15 vezes acima do VMP no Ponto F. A amostra Ponto C apresentou concentração de Mn 9 vezes acima do VMP e indica que poluição da metalúrgica foi adicionada ao do curtume e se propagou até o Ponto D onde foi observado teores de Mn 4 vezes maiores que o VMP.

Todas as amostras apresentaram baixas concentrações para sódio, com exceção da amostra de água localizada no ponto de descarte do Curtume Real (Ponto B), que além de ser aproximadamente 57 vezes maior do que na amostra-controle apresentou um valor aproximadamente 23% mais elevado do que o VMP para este metal em água potável.³³⁻³⁵ Poluição por Na em regiões vizinhas a curtumes também foi encontrada por alguns pesquisadores que identificaram valores excessivamente altos para Na, Ca, K e Mg em amostras de água subterrâneas paquistanesas próximas a pontos de drenagem de efluentes de curtumes e com isso indicaram que os altos valores deste metal podem ser devido às elevadas quantidades de sais de sódio usados nos processos de curtimento e que percolaram no solo quando estes entraram

em contato com os efluentes.^{2,20} A poluição por Na é uma fonte de preocupação, já que possui capacidade de contaminar o lençol freático e as águas superficiais.^{2,20,21}

Foi observado que os metais Cd, Cu e Zn apresentaram uma mesma tendência: maiores concentrações na amostra mais próxima da metalúrgica, no córrego das Três Pontes (Ponto F); sendo que estas concentrações foram aproximadamente 43, 29 e 15 vezes acima dos VMP para Cd, Cu e Zn, respectivamente. Além disso, foi observado que a poluição se estende até o rio Paraibuna, pois os pontos após a confluência do córrego com o rio também se encontraram com as concentrações destes três metais acima do VMP. Portanto, a poluição destes elementos nas águas do rio Paraibuna se deveu exclusivamente à metalúrgica, haja visto que o efluente do curtume apresenta baixas concentrações (\ll VMP) dos mesmos e que o ponto de descarte de seus efluentes (ponto B) não se apresenta poluído por qualquer um destes metais. Estes resultados são corroborados por Torres que em estudo prévio encontrou concentrações de Cd variando de $14,9$ a $621,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no córrego das Três Pontes e $0,2$ a $5,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Paraibuna.¹⁵ Para Cu, foram encontradas concentrações de 11 a $23 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no córrego das Três Pontes e 1 a $4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Paraibuna. Para Zn, foram encontradas concentrações de 661 a $2.490 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no córrego das Três Pontes e 15 a $291 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Paraibuna.

3.5. Dureza da água

A dureza é definida como a soma das concentrações de cálcio e magnésio, ambos expressos como CaCO_3 (mg L^{-1}). Os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} podem precipitar na presença de saponáceos. Além de alto consumo de sabão e detergente, a dureza também é indesejável, devido à formação de depósitos em roupas e incrustações em caldeiras a vapor, assim como pode levar a mudanças no pH levando a infecções e irritações de pele, podendo

variar enormemente, dependendo da origem e do tratamento o qual a água tenha sido submetida.¹² As amostras de água podem ser classificadas em quatro classes de dureza (expressa em CaCO_3 , mg L^{-1}): baixa (<50), moderada (entre 50 e 150), alta (entre 150 e 300) e muito alta (> 300).¹²

A Tabela 4 mostra os valores da dureza da água para as amostras coletadas no rio Paraibuna e no córrego das Três Pontes. As amostras de água dos Pontos A, D e E apresentaram baixa dureza; as amostras Ponto C e F apresentaram durezas moderadas e a amostra Ponto B alta dureza. O descarte inadequado dos efluentes do Curtume Real aumentou em 27 vezes a dureza da água do rio Paraibuna, naquele ponto, o que não é surpreendente, haja vista que o efluente do curtume apresenta uma dureza extremamente elevada (Tabela 3). Já a Votorantim Metais é responsável por aumentar em cerca de 45 vezes a dureza da água do córrego das Três Pontes. Entretanto, o VMP para a dureza em água potável aceito pelo governo brasileiro não foi ultrapassado em nenhuma das amostras analisadas.³³ Jordão e colaboradores¹³ encontraram baixa dureza em um rio impactado por esgotos domésticos em MG. Contudo, Jordão e colaboradores¹⁴ também encontraram elevada dureza nas águas de um rio impactado com efluentes industriais do refino de caulim na cidade de Muriaé, MG,

mas nada que ultrapassasse o valor de potabilidade, assim como neste estudo.

3.6. Índices de avaliação da poluição

Os resultados de avaliação dos índices de poluição estão mostrados na Tabela 5. Os dois índices são estatisticamente semelhantes entre si (teste *t* de *Student*, $P < 0,05$). Foi observado algum grau de poluição em todas as amostras para os dois os índices avaliados, com exceção das amostras não poluídas (Pontos A e E). Contudo, foram observadas algumas contradições e incoerências no uso dos dois índices bem documentados (CD e HEI). O CD classificou metade das amostras como altamente poluídas ($\text{CD} > 3$) e a amostra Ponto B como de baixa poluição ($\text{CD} < 1$), além disso, também considerou a importância do sódio e do cálcio no cálculo do índice quando estes metais ultrapassaram os VMPs (Pontos B e F). Por outro lado, o HEI além de desprezar a contribuição relativa na poluição por sódio e cálcio só indicou alta poluição para a amostra Ponto F ($\text{HEI} > 80$), sendo a amostra Ponto C como tendo média poluição ($40 < \text{HEI} < 80$) e as amostras Ponto B e D com baixa poluição ($\text{HEI} < 40$). Contradições nos usos de diferentes índices de poluição para ecossistemas aquáticos também foram reportados por outros pesquisadores.^{6,7,9}

Tabela 5. Classificação das águas superficiais baseada nos índices de poluição

	CD	HEI
Ponto A	0 (Sem Poluição)	0 (Sem Poluição)
Ponto B	0,9±0,1 (Poluição Baixa)	1,7±0,1 (Poluição Baixa)
Ponto C	40±5 (Poluição alta)	44±5 (Poluição Média)
Ponto D	17±1 (Poluição alta)	21±1 (Poluição Baixa)
Ponto E	0 (Sem Poluição)	0 (Sem Poluição)
Ponto F	84±18 (Poluição alta)	87±18 (Poluição alta)

Portanto, sugere-se que estudos posteriores elaborem a confecção de um índice de poluição aquático que seja capaz de harmonizar os critérios de enquadramento dos diferentes índices para com isso melhorar o entendimento dos níveis de poluição em amostras de águas superficiais.

4. Conclusões

A análise da qualidade da água para os diferentes parâmetros mostrou claramente que estas indústrias, a de curtume e a metalúrgica, ainda desempenham um papel fundamental na poluição dos corpos hídricos adjacentes tornando-os inservíveis ao consumo humano e à manutenção de uma adequada qualidade ambiental, devido às altas concentrações de Ca, Cd, Cu, Mn, Na e Zn.

A comparação dos dois índices sintéticos proporcionou interpretações contraditórias e incoerentes sobre o grau de poluição nestas amostras de águas superficiais deste trecho do Rio Paraibuna. O índice HEI ao desprezar as características contaminantes de sódio e cálcio tendeu a subestimar o grau de poluição nos pontos amostrais mais a jusante do Curtume Real e da Votorantim Metais, quando comparado ao índice CD.

Agradecimentos

À Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pela concessão de bolsa de Doutorado ao primeiro autor.

Referências Bibliográficas

¹ Jordão, C. P.; Silva, A. C.; Pereira, J. L.; Brune, W. Contaminação por Crômio de

águas proveniente de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova* **1999**, *22*, 47. [CrossRef]

² Tariq, S. A.; Shah, M. H.; Jaffar, M.; Khalique, J. Statistical source identification of metals in groundwater exposed to industrial contamination. *Environmental Monitoring Assessment* **2008**, *138*, 159. [CrossRef] [PubMed]

³ Shakir, L., Ejaz, S.; Ashraf, M.; Ahmad, N.; Javeed, A. Characterization of tannery effluent wastewater by proton-induced X-ray emission (PIXE) analysis to investigate their role in water pollution. *Environmental Science and Pollution Research* **2012**, *19*, 492. [CrossRef] [PubMed]

⁴ Jordão, C. P.; Pereira, M. G.; Matos, A. T.; Pereira, J. L. Influence of Domestic and Industrial Waste Discharges on Water Quality at Minas Gerais State, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society* **2005**, *16*, 241. [CrossRef]

⁵ Tariq, S. A.; Shah, M. H.; Shaheen, N.; Khalique, A.; Manzoor, S.; Jaffar, M. Multivariate analysis of selected metals in tannery effluents and related soil. *Journal of the Hazardous Materials* **2005**, *122*, 17. [CrossRef] [PubMed]

⁶ Bhuiyan, M. A. H.; Islam, M. A.; Dampere, S. B.; Parvez, L.; Suzuki, S. Evaluation of hazardous metal pollution in irrigation and drinking water systems in the vicinity of a coal mine area of northwestern Bangladesh. *Journal of the Hazardous Materials* **2010**, *179*, 1065. [CrossRef] [PubMed]

⁷ Gupta, S.; Nayek, S.; Saha, R. N. Temporal changes and depth wise variations in pit pond hydrochemistry contaminated with industrial effluents with special emphasis on metal distribution in water-sediment system. *Journal of the Hazardous Materials* **2010**, *183*, 125. [CrossRef] [PubMed]

⁸ Prasad, B.; Bose, J. Evaluation of the heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower Himalayas. *Environmental Geology* **2001**, *41*, 183. [CrossRef]

- ⁹ Edet, A. E.; Offiong, O. E. Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring. A study case from Akpabuyo-Odukpani area, Lower Cross River Basin (southeastern Nigeria). *Geojournal* **2002**, *57*, 295. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Prasad, B.; Sangita, K. Heavy Metal Pollution Index of Ground Water of an Abandoned Open Cast Mine Filled with Fly Ash: a Case Study. *Mine Water and the Environment* **2008**, *27*, 265. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Giri, S.; Singh, G.; Gupta, S. K.; Jha, V. N.; Tripathi, R. M. An Evaluation of Metal Contamination in Surface and Groundwater around a Proposed Uranium Mining Site, Jharkhand, India. *Mine Water and the Environment* **2010**, *29*, 225. [[CrossRef](#)]
- ¹² Jordão, C. P.; Pereira, M. G.; Bellato, C. R.; Pereira, J. L.; Matos, A. T. Assessment of Water Systems for Contaminants from Domestic and Industrial Sewages. *Environmental Monitoring Assessment* **2002**, *79*, 75. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹³ Jordão, C. P.; Ribeiro, P. R.S.; Matos, A. T.; Bastos, R. K. X.; Fernandes, R. B. A.; Fontes, R. L. F. Environmental assessment of water-courses of the Turvo Limpo River basin at the Minas Gerais State, Brazil. *Environmental Monitoring Assessment* **2007**, *127*, 2315. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Jordão, C. P.; Pereira, M. G.; Pereira, J. L. Metal Contamination of River Waters and Sediments from Effluents of Kaolin Processing in Brazil. *Water, Air, Soil Pollution* **2002**, *140*, 119. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Torres, J. P. M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1992. [[Link](#)]
- ¹⁶ Jordão, C. P.; Pereira, J. L.; Jham, G. N. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. *Science of The Total Environment* **1997**, *207*, 1. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁷ COPPETEC. *Caderno de ações Bacia do Rio Paraibuna*. Rio de Janeiro, RJ, 2007. [[Link](#)]
- ¹⁸ Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. *Sinopse do Censo 2010*, Rio de Janeiro, 2011. [[Link](#)]
- ¹⁹ Staico, J. *A Bacia do Rio Paraibuna: a natureza*. Editora da UFJF: Juiz de Fora, 1976.
- ²⁰ Tariq, S. A.; Shah, M. H.; Shaheen, N.; Khalique, A.; Manzoor, S.; Jaffar, M. Multivariate analysis of trace metal levels in tannery effluents in relation to soil and water: A case study from Peshawar, Pakistan. *Journal of Environmental Management* **2006**, *79*, 20. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Gomes, L.; Troiani, E. P.; Nozaki, J. Analysis of the environmental impact on a stream: is only tannery to blame? *Environmental Monitoring Assessment* **2011**, *173*, 489. [[CrossRef](#)]
- ²² Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM. *Relatório da lista de áreas contaminadas do estado de Minas Gerais*. 2015. [[Link](#)]
- ²³ Grasshoff, K.; Ehrhardt, M.; Kremling, K. *Methods of Seawater Analysis*, 2a. ed. Verlag Chemie: Weinheim, 1983.
- ²⁴ APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19a ed., American Water Works Association; Water Environment Federation: Washington, DC, 1999.
- ²⁵ Ribeiro, F.A.L.; Ferreira, M.M.C.; Morano, S.C.; Silva, L.R. & Schneider, R.P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova* **2008**, *31*, 164. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Tariq, S. A.; Shah, M. H.; Shaheen, N. Comparative statistical analysis of chrome and vegetable tanning effluents and their effects on related soil. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *169*, 285. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁷ Tariq, S. A.; Shaheen, N. Shah, M. H. Distribution, correlation, and source apportionment of selected metals in tannery effluents, related soils, and groundwater - a case study from Multan, Pakistan.

- Environmental Monitoring Assessment* **2010**, 166, 303. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁸ Alcântara, M. A. K.; Camargo, O. A. Transporte de crômio trivalente influenciado pelo pH, horizonte do solo e fontes do crômio. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2001**, 5, 497. [CrossRef]
- ²⁹ Shams, K. M.; Tichy, G.; Sager, M.; Peer, T.; Bashar, A.; Jozic, M. Soil Contamination From Tannery Wastes with Emphasis on the Fate and Distribution of Tri- and Hexavalent Chromium. *Water, Air, Soil Pollution* **2009**, 199, 123. [CrossRef]
- ³⁰ CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 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. RESOLUÇÃO N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em 20 de fevereiro de 2016.
- ³¹ CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiab>
- [re.cfm?codlegi=646](#). Acessado em 20 de fevereiro de 2016.
- ³² Soares, R.; Carneiro, M. C.; Monteiro, M. I. C.; Junior, S. S. H.; Pontes, F. V. M.; Silva, L. I. D.; Neto, A. A.; Santelli, R. E. Simultaneous speciation of chromium by spectrophotometry and multicomponent analysis. *Chemical Speciation & Bioavailability* **2009**, 21, 153. [CrossRef]
- ³³ BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria n° 518 de 2004: Procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade*, 1ª ed., Editora MS: Brasília, 2004. [Link]
- ³⁴ Saraiva, V. K.; Nascimento, M. R. L.; Palmieri, H. E. L.; Jacomino, M. F. Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco. *Química Nova* **2009**, 32, 1995. [CrossRef]
- ³⁵ WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Guidelines for Drinking-water quality*, 4a ed., WHO Library Cataloguing-in-Publication Data: Switzerland, 2011. [Link]
- ³⁶ Pereira, D. D. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2006. [Link]