

XI SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE

QUANTIFICAÇÃO DE MATERIAL HÚMICO E ELEMENTOS METÁLICOS NA REGIÃO DO ALTO RIO DOCE (MINAS GERAIS)

*Erik Sartori Jeunon Gontijo*¹; *Hubert Mathias Peter Roeser*² *Gilmare Antônia da Silva*³,
*Francysmary Sthéffany Dias Oliveira*⁴, *Mariana Luiza Fernande*⁵; *Kurt Friese*⁶ & *Maria Alzira
Diniz Almeida*⁷

RESUMO – Localizada na porção leste do Quadrilátero Ferrífero (QF) no Estado de Minas Gerais, o alto rio Doce é uma área que sofre com os problemas ambientais relacionados às atividades minerárias, que liberam elementos como o arsênio e o mercúrio ao longo dos cursos hídricos. As substâncias húmicas podem possuir um importante papel no destino e na toxicidade desses elementos. O presente trabalho teve como objetivos quantificar as substâncias húmicas aquáticas extraídas e metais em águas da porção leste do QF, na região bacia do Rio Doce. O maior teor de material húmico foi encontrado na região da serra do Caraça, onde foi encontrada uma concentração de 199,09 mg/L de COD. A partir dos dados obtidos em campos e em laboratório, foi realizada uma análise exploratória multivariada dos resultados, onde foi empregada a rede neural de Kohonen. Os resultados mostram que as substâncias húmicas tiveram maior correlação com os metais Al, K, Ba, Ca, Cu, Fe, Mn, Sr, Ti e Zn. Provavelmente o material húmico possuiu maior capacidade de complexação com esses elementos, o que pode afetar a mobilidade e a biodisponibilidade desses metais para os seres vivos no meio aquático.

ABSTRACT – Located in the eastern portion of the Quadrilátero Ferrífero (QF) in the State of Minas Gerais, the upper Doce River is an area that suffers from environmental problems related to mining activities, due to the release of elements such as arsenic and mercury along the water courses. The humic substances (HS) may have an important role in the fate and toxicity of these elements. This study aimed to quantify the HS extracted from the water bodies as well as metals found in waters, in the eastern portion of the QF, at the Doce River basin. The higher content of humic materials was found in the Caraça Mountain Range, where it was found a concentration of 199.09 mg/L of DOC. From the data obtained in field and laboratory analysis, an exploratory multivariate analysis was performed, where the Kohonen neural network was used. The results show that the humic substances have higher correlation with the metals Al, K, Ba, Ca, Cu, Fe, Mn, Sr, Ti and Zn. It is likely that the humic material possesses greater complexation capacity with these elements, which can affect the mobility of these metals and their bioavailability to life in the aquatic environment.

Palavras-Chave – substâncias húmicas, Quadrilátero Ferrífero (MG), análise exploratória multivariada

1 – Departamento de Engenharia Ambiental / Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), +55 31 35591496 – eriksartori@yahoo.com.br

2 – Departamento de Engenharia Ambiental / Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), +55 31 35591496 – hubert-deamb@em.ufop.br

3 – Departamento de Química / Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), +55 31 35591797 – gilmare@gmail.com

4 – Departamento de Engenharia Ambiental / Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), +55 31 35591496 – francysmarydias@hotmail.com

5 – Departamento de Engenharia Ambiental / Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), +55 31 35591496 – maluizaf@gmail.com

6 – *Zentrum für Umweltforschung* (UFZ) / Magdeburg (Alemanha), +49 (0)391 8109 200 – kurt.friese@ufz.de

7 – Departamento de Química / Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), +55 31 32250329 – dinizufop@gmail.com

1 – INTRODUÇÃO

O Quadrilátero Ferrífero (QF) é uma área geológica correspondente ao prolongamento sul da serra do Espinhaço e que abrange as cabeceiras do rio Doce e rio das Velhas, na porção central de Minas Gerais. A região sofre intensamente com problemas ambientais provenientes do despejo de efluentes não tratados em cursos hídricos, além de impactos relacionados com a exploração de atividades mineradoras. O garimpo de ouro e a liberação de arsênio e mercúrio nos rios e córregos constitui um exemplo de alterações humanas na área do Quadrilátero, Roeser e Roeser (2009).

As substâncias húmicas (SH) são definidas como compostos orgânicos heterogêneos, de estrutura indefinida e elevada massa molecular. Embora os processos que levem à sua formação ainda sejam pouco compreendidos, já se sabe que são derivadas da degradação de restos vegetais e animais por intermédio de microrganismos e que constituem cerca de 50% do carbono orgânico dissolvido (COD) em águas naturais. Destaca-se, baseado em seu fracionamento a partir de um extrato alcalino, que as SH podem ser divididas em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina, Rosa (1998); Rocha e Rosa (2003).

A importância dos compostos húmicos no meio aquático está relacionada à sua influência na disponibilidade e toxicidade de metais para os seres vivos. Essas substâncias atuam na dispersão desses elementos químicos através de processos de sorção e dessorção, Rocha e Rosa (2003). No meio antrópico, as SH agem em estações de tratamento de água, podendo reagir com o cloro e formar compostos orgânicos halogenados, que possuem características cancerígenas, Rocha e Rosa (2003). Em ambiente agrícola podem interagir com pesticidas, influenciando na sua concentração e mobilidade no meio, Toscano (1999).

Tendo em vista os problemas ambientais em corpos hídricos relacionados às atividades mineradoras na região do QF, torna-se importante quantificar e entender melhor a participação das substâncias húmicas aquáticas (SHA) no processo de dispersão e na toxicidade de metais (e outros contaminantes) no meio aquático. O valor desse trabalho é ainda maior considerando o escasso número de pesquisas envolvendo material húmico na região do alto rio Doce.

2 – OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho consistiram em:

- Extrair e substâncias húmicas de corpos hídricos da região do alto Rio Doce;
- Quantificar o material húmico extraído por meio da análise de COD;
- Quantificar os elementos metálicos presentes nas águas onde as SH foram extraídas;
- Analisar os resultados por meio de técnicas exploratórias multivariadas.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Cerca de 20 litros (L) de água foram coletadas em 8 corpos hídricos da região da bacia do alto Rio Doce, no Quadrilátero Ferrífero (MG). Os parâmetros físico-químicos pH, temperatura (T), TDS, ORP, resistividade (Resis), condutividade (Cond) e turbidez (Turb) foram medidos *in situ*. Alcalinidade (Alc) e cloretos (Cl) foram determinados em laboratório. Destaca-se que todas as amostras foram armazenadas em galões de 10 L previamente limpos.

Para extração das SHA foram utilizadas colunas cromatográficas com resina macroporosa DAX-8. O método foi baseado na metodologia proposta por Thurman e Malcolm (1981), que é recomendada pela IHSS (2008).

Antes da extração do material húmico, as amostras foram filtradas com membranas de 0,45 µm. Os galões com água coletada foram acidificados com ácido clorídrico até pH 2, para protonação dos ácidos e adsorção destes pela resina, que foi previamente purificada.

Depois do preenchimento, os galões foram conectados a coluna com tubos plásticos, de modo que a amostra passasse pela resina sob ação da gravidade. A torneira da coluna foi aberta e a vazão da amostra não foi constante, sendo maior durante o dia e menor durante a noite. O sistema foi eluído com uma solução de NaOH 0,1M e o extrato foi coletado para determinação de COD e metais. Os elementos metálicos foram analisados com auxílio de um ICP-OES (UFOP/Brasil) e o COD com um *Total Organic Carbon Analyser V-CPH* (UFF/Brasil).

A técnica utilizada para a análise exploratória dos dados nesse trabalho foi a rede neural de Kohonen, cujo objetivo foi reduzir o número de dimensões a serem analisadas, preservando as informações originais relevantes com objetivo de facilitar a observação e interpretação dos resultados. O software empregado para realizar a análise multivariada foi o Matlab 7.5 (The MathWorks, Natick, MA), onde foi utilizado o toolbox da rede neural artificial de Kohonen, que é disponível gratuitamente na internet no site <http://www.cis.hut.fi/projects/somtoolbox/>, Alhoniemi, Himberg *et al.* (2005).

Todos os parâmetros obtidos em campo e em laboratório foram organizados em planilhas e, em seguida, processados pelo Matlab, por onde se obteve a rede neural de Kohonen com um mapa de grupamentos das amostras e diversos mapas com cada variável individualmente representada. As colorações mais avermelhadas nos neurônios indicam altos valores para aquela variável e as colorações azuladas representam os menores valores para a mesma variável. Durante o tratamento dos dados foram testadas arquiteturas de várias ordens (de 2x2 a 6x6) para avaliação dos grupamentos das amostras e que foi escolhida a arquitetura que obteve a melhor distribuição amostral em grupos (a que teve caráter mais informativo).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A localização e o tipo de corpo hídrico onde foram efetuadas as coletas são exibidos na tabela 1:

Tabela 1 – Corpos hídricos onde foram efetuadas as coletas

Ponto	Coordenadas		Descrição (localização)	Tipo de corpo d'água
	Latitude	Longitude		
S2B	S 20°15'55,7"	W 43°28'32,7"	Leste/Pico do Frasão	Lago
S3B	S 20°27'51,8"	W 43°35'26,0"	Serra do Itatiaia	Brejo
S4B	S 20°29'49,5"	W 43°36'55,6"	Rio Garcia	Rio
S5	S 20°13'49,7"	W 43°25'06,5"	Córrego Ouro Fino (próximo ao distrito de Bento Rodrigues)	Córrego
S6	S 20°16'33,9"	W 43°25'51,3"	Rio Gualaxo do Norte	Rio
S8	S 20°09'43,5"	W 43°25'11,5"	Córrego Brumado	Córrego
S9A	S 20°06'22,1"	W 43°28'27,2"	Cascatinha (Serra do Caraça)	Córrego
S10	S 20°05'52,9"	W 43°29'23,4"	Ribeirão Caraça (Serra do Caraça)	Ribeirão

Os resultados das análises físico-químicas realizadas durante o trabalho são mostrados na tabela 2, onde se observa que os locais com maior concentração de material húmico são os pontos S9A (Serra do Caraça) e S3B (Serra do Itatiaia), onde foram encontrados 199,09 mg/L e 75,05 mg/L de COD, respectivamente. O menor valor de SHA foi observado para no ponto S5 (córrego Ouro Fino), onde foram encontrados somente 4,32 mg/L de COD. Ressalta-se que o Na não foi considerado nas análises, pois a solução utilizada para extrair material húmico (NaOH 0,1 M) contém esse elemento. Desse modo, os resultados encontrados não corresponderiam aos valores reais de sódio.

Tabela 2 – Resultados das análises de metais dos extratos húmicos obtidos após a eluição das SHA

Pt*	COD (mg/L)	Alc. (mg CaCO ₃ /L)	Cl (mg/L)	Al (µg/L)	Ba (µg/L)	Ca (mg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (µg/L)	S (mg/L)	Sr (µg/L)	Ti (µg/L)	Zn (µg/L)
S2B	35,94	11,90	4,49	55,13	4,347	0,80	2,56	92,27	35,043	0,037	6,17	0,63	1,129	<LQ**	15,14
S3B	75,05	4,96	ND	99,82	14,421	0,59	3,53	243,3	16,003	0,015	7,89	0,77	1,553	4,324	28,38
S4B	11,26	18,35	ND	102,34	1,243	0,25	1,31	348,3	2,876	0,044	3,966	0,12	0,716	1,991	11,13
S5	4,32	5,95	2,66	88,96	2,364	0,50	2,98	84,28	3,756	0,003	3,75	0,37	0,676	1,910	17,93
S6	18,58	36,37	2,33	20,68	3,947	1,13	<LQ	15,80	21,001	0,408	2,95	1,34	2,029	<LQ	36,88
S8	5,16	8,93	4,66	90,17	2,511	0,49	4,51	645,0	4,390	0,016	8,55	0,19	0,915	<LQ	19,16
S9A	199,09	1,98	0,50	374,77	17,080	2,12	12,68	1792,5	17,099	0,060	15,78	1,20	3,136	7,943	100,39
S10	47,61	2,48	ND	148,01	1,897	0,46	3,87	340,8	7,347	0,007	5,88	0,37	0,738	2,358	18,00

* Pt= ponto de amostragem - Todas as medidas da tabela são referentes a extratos com volume igual a 200 mL.

** LQ = Limite de quantificação.

Com a aplicação da rede neural de Kohonen para os resultados de metais e parâmetros físico-químicos das águas naturais, as amostras puderam ser divididas em 5 grupos distintos, como mostrado na figura 1. Destaca-se que foram avaliadas arquiteturas de várias ordens e que a arquitetura 5x5 foi a que apresentou melhor distribuição amostral em grupos. O mapa das variáveis é exibido na figura 2. Destaca-se que as amostras que estão em um mesmo grupamento são consideradas semelhantes pelas variáveis analisadas.

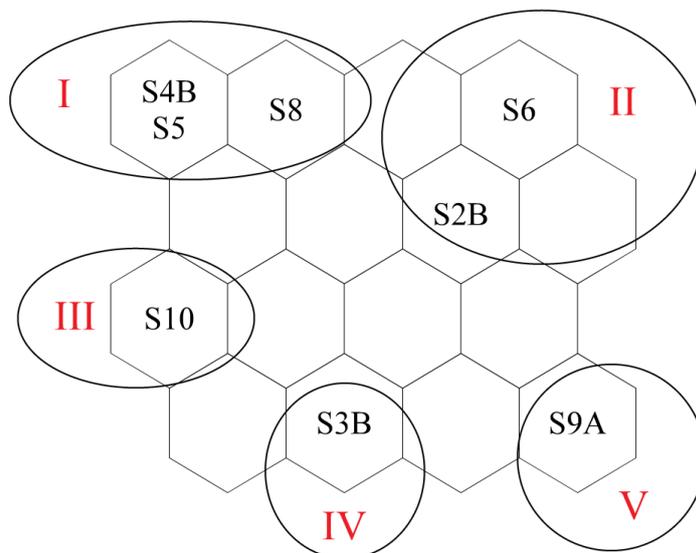


Figura 1 - Mapa de grupamentos das amostras de águas concentradas obtido pela rede neural de Kohonen

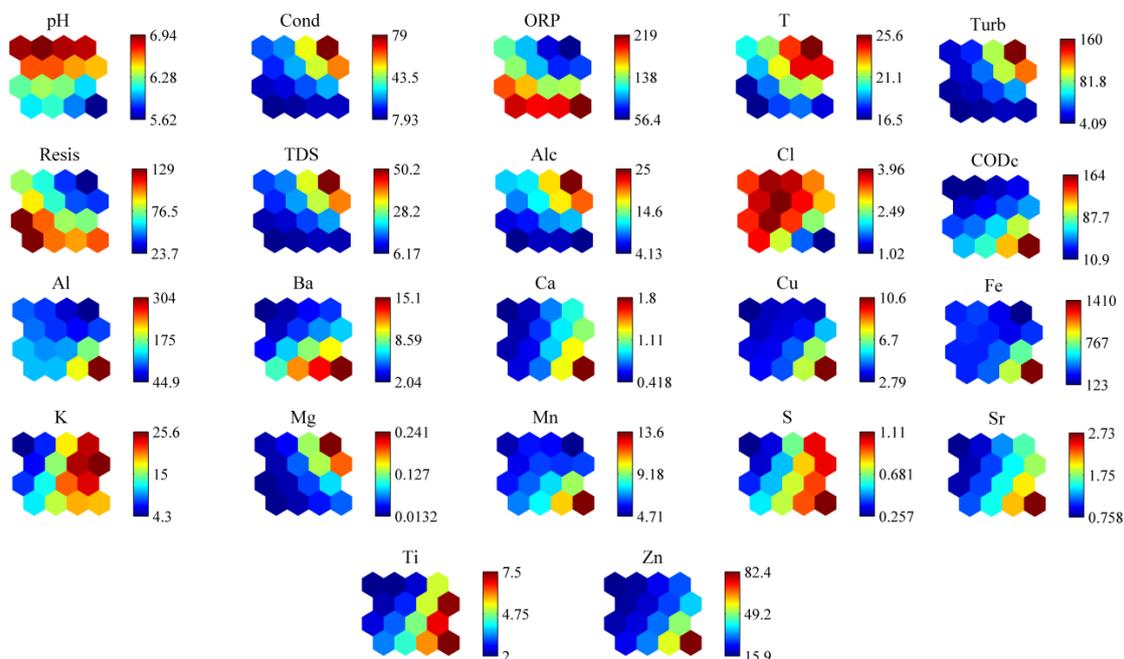


Figura 2 - Mapas de distribuição individual das variáveis (amostras que passaram pela resina DAX - 8 obtidas pela rede neural de Kohonen. O CODc refere-se ao COD das amostras concentradas pela resina DAX-8 = material húmico

Observando o mapa das variáveis foi possível perceber que as SH possivelmente tiveram maior correlação com os elementos Al, K, Ba, Ca, Cu, Fe, Mn, Sr, Ti e Zn. É provável que as SHA

tiveram maior capacidade de complexação com esses metais. Entre os elementos não metálicos notou-se uma relação entre o enxofre e as SHA. Possivelmente isso se deve ao fato de que o S pode ocorrer como componente estrutural de ácidos húmicos e fúlvicos, notadamente como complexos resultantes da reação de tióis com quinonas e açúcares reduzidos, Stevenson (1994). Essas afirmações foram baseadas no fato de que a localização dos neurônios que mostraram concentrações mais altas para cada um desses elementos correspondeu a posição dos neurônios que mostraram altos teores de COD, ou seja, de material húmico. A interpretação da rede de Kohonen é feita pela disposição espacial dos neurônios nos mapas.

O que diferenciou o grupo I dos demais grupamentos foram os valores de pH e Cl mais altos encontrados nas amostras S4B, S5 e S8, se comparado com as demais coletas. Já as amostras S6 e S2B, que formaram o grupo II, ficaram isolados por possuir teores mais altos de Alc, Cond, T, Turb, TDS, K, Mg, Cl e S. Esses altos valores para os parâmetros físico-químicos nesse grupo podem ser explicados pela coleta ter sido feita na estação chuvosa (dezembro), onde são registradas temperaturas mais altas e há maior carreamento de sedimentos para os corpos hídricos pela chuva, fazendo com que tenhamos maiores valores de condutividade, turbidez e TDS. O pH mais básico e a alta alcalinidade encontrados provavelmente se devem às maiores concentrações de sais dissolvidos levados pela chuva para o rio onde as amostras foram coletadas.

Observando-se o mapa de grupamentos na análise de Kohonen, não foi possível notar influência do tipo de corpo hídrico na formação dos grupos. Isso é constatado ao observarmos que as amostras S6 e S2B (que pertencem a tipos de corpos d'água diferente) ficaram em um mesmo grupamento (grupo II).

Será necessária uma pesquisa mais detalhada sobre a relação entre os compostos húmicos e o Ar e ao Hg, visto que esses elementos são a causa de problemas ambientais relacionados à mineração no QF. Nesse trabalho não foi possível verificar uma correlação entre essas variáveis, pois os pontos escolhidos para coleta de água não possuíram quantidades significativas desses elementos. Um detalhamento de como o material húmico afeta o destino desses metais em cursos hídricos é de extrema importância, tendo em vista as propriedades complexantes das SHA e os problemas ambientais na região.

5 – CONCLUSÕES

A análise de Kohonen se mostrou uma técnica eficaz para visualizar correlações entre metais e alguns parâmetro físico-químicos. Não foi observado influência do tipo de corpo d'água na formação de grupamentos de acordo com os pontos coletados. Pela análise ainda observou-se que os elementos Al, K, Ba, Ca, Cu, Fe, Mn, Sr, Ti e Zn tiveram maior correlação com o material

húmico extraído das águas naturais, o que pode indicar maior capacidade de complexação entre esses elementos e os materiais húmicos. Não foi possível observar correlação entre Ar e Hg e o COD, pois esses elementos não foram encontrados em quantidades significativas nos pontos coletados, sendo necessários mais estudos para identificar prováveis efeitos das SHA na disponibilidade desses metais para os seres vivos. Na área do alto rio Doce, as regiões que possuem maior concentração de material húmico são as serras do Caraça e do Itatiaia.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem à FAPEMIG, o CNPq, a UFOP e a Fundação Gorceix pelo apoio financeiro concedido para realização da pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

ALHONIEMI, E.; HIMBERG, J.; PARHANKANGAS, J.; VESANTO, J. (2005). *SOM Toolbox*. Laboratory of Computer and Information Science, Finlândia.

IHSS. *Isolation of IHSS Aquatic Humic and Fulvic Acids*. (2008). Disponível em: < <http://www.humicsubstances.org/aquatichafa.html> >. Acesso em mar. 2011.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. (2003). *Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas*. 1. São Paulo: Editora UNESP. 120 p.

ROESER, H. M. P.; ROESER, P. A. (2010). "O Quadrilátero Ferrífero - MG, Brasil: Aspectos sobre sua história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados". *Geonomos*, v. 18, n. 1, p. 34-37.

ROSA, A. H. (1998). "Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de Potássio". Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, UNESP, Araraquara, 99p.

STEVENSON, F. J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions*. New York: John Wiley & Sons, 512 p.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. (1981). "Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances". *Environmental Science & Technology*, v. 15, n. 4, p. 463-466.

TOSCANO, I. A. S. (1999). "Influência das substâncias húmicas aquáticas na determinação de atrazina por imunoensaio (ELISA)". (Doutorado). Departamento de Química, UNESP, Araraquara, 107p.