

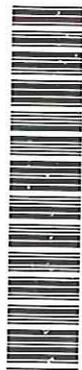
Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço:.....12/07/01.....
Ass.:.....*Guilherme*.....

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA AGRICULTURA NA
PRESENÇA DE METAIS PESADOS NAS ÁGUAS DO
BAIXO RIO PARDO - SP**

AMAURI DA SILVA MOREIRA



DEDALUS - Acervo - EESC



31100036719

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências da Engenharia Ambiental

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel

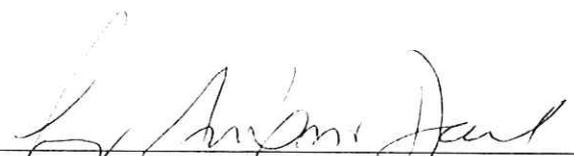
São Carlos

2001

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Engenheiro **AMAURI DA SILVA MOREIRA**

Dissertação defendida e aprovada em 11-05-2001
pela Comissão Julgadora:



Prof. Doutor **LUIZ ANTONIO DANIEL (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo)



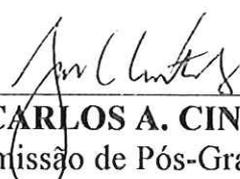
Prof. Doutor **IVALDO LUIZ GAETA ESPÍNDOLA**
(Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo)



Prof. Titular **WANDERLEY JOSÉ DE MELO**
(UNESP – Campus de Jaboticabal)



Prof. Doutor **IVALDO LUIZ GAETA ESPÍNDOLA**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Ciências da Engenharia Ambiental



JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

AGRADECIMENTOS

À Deus, em quem confio e que não me deixa esmorecer em tempos difíceis.

Ao meu filho Amauri, que teve que abrir mão do pouco tempo de lazer que temos para que eu pudesse dedicar a este estudo.

À minha querida e dedicada Luciana que não mediu esforços em auxiliar-me e cuja participação e experiência foram imprescindíveis na elaboração deste trabalho.

À minha família pelo apoio, incentivo e compreensão pela ausência.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel pela orientação pautada na objetividade, empenho e atenção.

A coordenação do CRHEA por ter me aceito como aluno especial, aos professores pela orientação acadêmica e aos funcionários pela atenção e apoio (CRHEA e SHS).

Ao corpo gerencial da Gerência Regional da Bacia do Mogi-Guaçu e Pardo da CETESB, por viabilizar a conclusão do curso de mestrado e aos colegas de trabalho, em especial à Ivete, Paula, Carla, Helder, Wandyr e Siegfried, que direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste estudo.

À Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, onde me graduei em Engenharia Química, um agradecimento especial pela realização, com isenção de custos, das análises de solos, sedimentos e resíduos, sem as quais este estudo não seria possível (Prof. João Alvares da Costa, Prof. Cristina Paschoalato Rosa e Eng^o Danilo Morais Baratto).

Aos órgãos e funcionários que forneceram dados e sugestões necessários ao estudo: CETESB (Geraldo Amaral, Okano, Marco, G. Eysink), IPT (José Luiz), DAEE (Celso), SAA (João Cabrera), IG (Luciana) e UNESP (Prof. Dr. Wanderley).

Às usinas de açúcar e álcool da área estudada (Santo Antonio, Albertina, Bazan, Bortolo Carolo, Jardest e Galo Bravo) e à Copersucar pelas informações e material literário fornecidos.

À Rachel Bardy Prado que gentilmente e sem restrições, disponibilizou dados da área estudada e ao Luiz A. Navarro de Araújo, pela contribuição literária e sugestões.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS.....	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT.....	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 HISTÓRICO	4
4 ENQUADRAMENTO DO RIO PARDO SEGUNDO A LEGISLAÇÃO ESTADUAL E FEDERAL.....	6
5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
5.1 Caracterização dos Metais Objeto do Estudo	7
5.1.1 Cádmio	7
5.1.2 Cobre	9
5.1.3 Chumbo.....	11
5.1.4 Manganês.....	13
5.1.5 Mercúrio	15
5.1.6 Níquel.....	17
5.1.7 Zinco	19
5.2 Fontes Poluidoras	21
5.2.1 Poluição Hídrica	21
5.2.2 Poluição Agrícola.....	27
5.2.3 Poluição Industrial	32
5.2.4 Poluição Industrial Sucoalcooleira.....	34
5.2.4.1 Caracterização do Processo Produtivo.....	35
5.2.4.2 Caracterização dos Resíduos Orgânicos Gerados	37
5.2.5 Remoção de Micronutrientes pelos Vegetais.....	42

5.2.6 Poluição Urbana	45
6 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA.....	47
6.1 Localização.....	47
6.2 Aspectos Climáticos.....	47
6.3 Pedologia e Vegetação	49
6.4 Agricultura.....	54
6.5 Disponibilidade Hídrica Superficial.....	54
6.6 Fontes Poluidoras.....	55
6.6.1 Fontes Poluidoras Urbanas	55
6.6.1.1 Esgoto Sanitário	55
6.6.1.2 Resíduos Sólidos Domésticos	55
6.6.2 Fontes Poluidoras Industriais.....	55
6.6.3 Atividades Minerárias	57
6.7 Qualidade das Águas.....	58
7 METODOLOGIA.....	61
7.1 Métodos de coleta.....	63
7.2 Método Analítico	64
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
9 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	101
9.1 Conclusões.....	101
9.2 Recomendações.....	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do perfil transversal de rio e dos principais caminhos dos elementos metálicos.....	22
Figura 2 - Vulnerabilidade humana à toxicidade dos metais pesados.....	26
Figura 3 - Diferentes tipos de contaminações antropogênicas do solo e das águas por metais	31
Figura 4 - Localização da área de estudo.....	48
Figura 5 - Pluviosidade média mensal (1978 a 1997 - Posto C4-034 – Ribeirão Preto)	49
Figura 6 - Pluviosidade total anual (1978 a 1997 - Posto C4-034 – Ribeirão Preto).....	50
Figura 7 - Mapa pedológico da área de estudo	51
Figura 8 - Mapa de uso e ocupação do solo – 1997	53
Figura 9 - Localização dos pontos de coleta da área de estudo	62
Figura 10 - Concentração média anual de cádmio no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB).....	70
Figura 11 - Concentração média anual de cádmio no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB).....	70
Figura 12 - Concentração média anual de cobre no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB).....	71
Figura 13 - Concentração média anual de cobre no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB).....	71

Figura 14 - Concentração média anual de chumbo no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB).....	72
Figura 15 - Concentração média anual do chumbo no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB).....	72
Figura 16 - Concentração média anual de manganês no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB).....	73
Figura 17 - Concentração média anual de manganês no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB).....	73
Figura 18 - Concentração média anual de mercúrio no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB).....	74
Figura 19 - Concentração média anual de mercúrio no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB).....	74
Figura 20 - Concentração média anual de níquel no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB).....	75
Figura 21 - Concentração média anual de níquel no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB).....	75
Figura 22 - Concentração média anual de zinco no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB).....	76
Figura 23 - Concentração média anual de zinco no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB).....	76
Figura 24 - Ocorrência de concentrações médias de metais pesados acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 20/86 no período de 1978 a 1997, nos pontos de monitoramento CETESB - PD 2040 e PD 2060	77
Figura 25 - Valores de pH dos solos da área estudada	80
Figura 26 - Concentrações de cádmio dos solos da área estudada.....	81
Figura 27 - Concentrações de cobre dos solos da área estudada	82
Figura 28 - Concentrações de chumbo dos solos da área estudada	83

Figura 29 - Concentrações de manganês dos solos da área estudada	83
Figura 30 - Concentrações de níquel dos solos da área estudada	84
Figura 31 - Concentrações de zinco dos solos da área estudada.....	85
Figura 32 - Concentrações de cádmio em sedimentos	89
Figura 33 - Concentrações de cobre em sedimentos	89
Figura 34 - Concentrações de chumbo em sedimentos.....	90
Figura 35 - Concentrações de manganês em sedimentos.....	90
Figura 36 - Concentrações de níquel em sedimentos.....	91
Figura 37 - Concentrações de zinco em sedimentos	91
Figura 38 - Fluviograma com vazões médias mensais de 1978 a 1997 no PD 2040 (DAEE, 1997).....	93
Figura 39 - Fluviograma com vazões médias mensais de 1978 a 1997 no PD 2060 (DAEE, 1997).....	93
Figura 40 - Concentrações médias mensais de cádmio e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040).....	94
Figura 41 - Concentrações médias mensais de cádmio e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060).....	94
Figura 42 - Concentrações médias mensais de cobre e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)	95
Figura 43 - Concentrações médias mensais de cobre e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)	95
Figura 44 - Concentrações médias mensais de chumbo e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040).....	96
Figura 45 - Concentrações médias mensais de chumbo e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060).....	96
Figura 46 - Concentrações médias mensais de manganês e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)	97

Figura 47 - Concentrações médias mensais de manganês e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)	97
Figura 48 - Concentrações médias mensais de mercúrio e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040).....	98
Figura 49 - Concentrações médias mensais de mercúrio e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060).....	98
Figura 50 - Concentrações médias mensais de níquel e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)	99
Figura 51 - Concentrações médias mensais de níquel e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)	99
Figura 52 - Concentrações médias mensais de zinco e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)	100
Figura 53 - Concentrações médias mensais de zinco e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações típicas de cádmio para diversas fontes	8
Tabela 2 - Concentrações de chumbo em vários ambientes	12
Tabela 3 - Concentrações típicas de níquel em vários ambientes e alimentos	18
Tabela 4 - Concentração de metais pesados (médias e desvios-padrão) encontrados no zooplâncton em <i>Eichhornia crassipes</i> , concentrações aceitas para água e solo não poluídos e a dose letal (LD50).....	27
Tabela 5 - Valores médios de metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos utilizados em Minas Gerais	30
Tabela 6 - Impurezas encontradas em superfosfatos comerciais	31
Tabela 7 - Faixas de concentrações de metais pesados em fertilizantes e calcários	32
Tabela 8 - Concentração de metais pesados na superfície de solos vizinhos à metalúrgicas.....	34
Tabela 9 - Características químicas da torta, cinzas, fuligens e lodo.....	37
Tabela 10 - Composição química da torta de filtro.....	38
Tabela 11 - Composição química da vinhaça	39
Tabela 12 - Teores de N-P-K, em função da natureza do mosto	40
Tabela 13 - Valor fertilizante da vinhaça.....	40
Tabela 14 - Teores de Zn, Cu, Fe e Mn solúveis em DTPA – EDTA em glebas que receberam diferentes tratamentos de vinhaça por longo tempo	42
Tabela 15 - Extração de nutrientes pela cana-de-açúcar cultivada em solos Latossolo Roxo e Latossolo Vermelho Amarelo	45

Tabela 16 – Faixas de concentrações de metais pesados em lodo de esgoto sanitário	46
Tabela 17 - Perdas de terras associadas ao uso agrícola no Estado de São Paulo	54
Tabela 18 - Dados de vazão (Q) do rio Pardo na área estudada.....	55
Tabela 19 - Carga orgânica sanitária gerada no trecho estudado	56
Tabela 20 - Resíduos sólidos domésticos	56
Tabela 21 – Caracterização das indústrias do ramo sucroalcooleiro existentes na área estudada, quanto à produção e geração de biossólidos	58
Tabela 22 - Parâmetros analisados no Monitoramento de Qualidade das Águas ...	59
Tabela 23 - Índice de Qualidade das Águas (IQA) de 1999.....	60
Tabela 24 - Resultados de análises de resíduos orgânicos para fins agrícolas	67
Tabela 25 - Principais defensivos agrícolas, fertilizantes e corretivos do solo utilizados na cultura de cana-de-açúcar, na área estudada.....	66
Tabela 26 - Metais em solos agrícolas	78
Tabela 27 - Metais em solos não agricultados - áreas testemunha	79
Tabela 28 - Metais pesados em lodo de águas de lavagens de cana-de-açúcar, de pisos, equipamentos e de gases das caldeiras e em torta de filtro de usinas de açúcar e álcool.....	86
Tabela 29 - Metais em Sedimentos	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AWWA	- American Water Works Association
CEE	- Comunidade Econômica Européia
CETESB -	- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPERSUCAR	- Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo
DAEE	- Departamento de Águas e Energia Elétrica
DTPA	- Ácido Dietilenotriaminopentaacético
EDTA	- Ácido Etilenodiamintetraacético
ETE	- Estação de Tratamento de Esgoto
FATMA	- Fundação de Amparo à Tecnologia do Meio Ambiente
IQA	- Índice de Qualidade das Águas
IPT	- Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IT	- Índice de Toxicidade
MCLG	- Maximum Contaminant Level Goals
OMS	- Organização Mundial da Saúde
SAA	- Secretaria da Agricultura e Abastecimento
SEPLAN	- Secretaria de Planejamento
SMA	- Secretaria do Meio Ambiente
SRH	- Secretaria de Recursos Hídricos
UGRHI	- Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
USEPA	- United States Environmental Protection Agency

RESUMO

MOREIRA, A.S. (2001). *Avaliação da influência da agricultura na presença de metais pesados nas águas do Baixo rio Pardo - SP*. São Carlos, 111p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Este estudo objetivou comprovar a influência da agricultura na presença de metais pesados (cádmio, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, níquel e zinco) nas águas do rio Pardo, constatada pela CETESB, no período compreendido entre 1978 à 1997, na região de Ribeirão Preto, cujo desenvolvimento econômico é decorrente da agricultura e de indústrias de açúcar e álcool. O trecho de rio estudado, além da presença de esgoto sanitário sem tratamento, não apresenta fontes geradoras de metais pesados, próprias de regiões altamente industrializadas ou mesmo de áreas de extração de minerais metálicos. Verificou-se que as concentrações destes metais crescem com o aumento da vazão do rio, indicando a influência da carga difusa. Buscou-se determinar a origem dessa carga, avaliando esses metais, com exceção do mercúrio, em amostras de solo agricultado, em resíduos orgânicos das usinas de açúcar e álcool aplicados no solo e em sedimentos. Os resultados mostraram que as áreas agrícolas apresentam concentrações de metais maiores que aquelas naturalmente existentes no solo estudado, certamente pelo uso de insumos agrícolas. Nos resíduos industriais destacaram-se o cobre e o chumbo, cuja origem deve ser investigada. Os sedimentos também revelaram concentrações consideráveis de metais, cuja biodisponibilidade deve ser avaliada. Concluiu-se ser a atividade agrícola uma das origens da presença dos metais estudados nas águas do rio Pardo. Contudo, é necessário realizar uma avaliação dos fertilizantes, corretivos do solo, biossólidos industriais e defensivos agrícolas comumente utilizados na área e dos vegetais produzidos, considerando que a acidez do solo local favorece à absorção de metais pelos vegetais cultivados.

Palavras-chave: metais pesados, fertilizantes, agricultura, cana de açúcar, poluição.

ABSTRACT

MOREIRA, A.S. (2001). Evaluation of the agriculture influence in the presence of heavy metals in Low Pardo river, SP. São Carlos, 111p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The objective of the study was to establish the relationship between agricultural activities and the presence of some heavy metals (cadmium, copper, lead, manganese, mercury, nickel and zinc) in Pardo river, using data from CETESB river samplings during the period 1978 to 1997. The samples were taken from the region of Ribeirão Preto country, from state of São Paulo. The development and economical activities are based on agriculture and sugarcane and alcohol industries. Domestic wastes with no treatment are discharged into the river, but this can not be considered as a significant source of heavy metals, normally occurring in the industrialized or mining areas. It was verified that the concentrations of these metals increased with the stream flow increase, indicating the influence of spread charge. It was tried to determine the origin of this charge, evaluating these metals, except mercury, in agricultural soil samples, in organic residues from sugar and alcohol industries applied to the soils and in sediments. The results showed that the agricultural areas presented metals concentrations greater than the naturally existent in the studied soil, certainly by the agricultural amendments. In the industrial residues stood out copper and lead, which origin must be investigated. The sediments also presented considerable concentrations of metals, which bioavailability must be estimated. It was concluded that the agricultural activity is one of the origins of the studied metals presence in the Pardo river. Although, it is necessary to evaluate the fertilizers, soil amendments, industrial biosolids and agricultural pesticides commonly used in the area and the vegetables produced, considering that the acidity of the local soil collaborates to metals uptake by the vegetables.

Keywords: heavy metals, fertilizers, agriculture, sugar cane, pollution.

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico na atividade agrícola, a oferta de técnicas cada vez mais avançadas visando o aumento de produção para atender à demanda sempre crescente e à busca de menor custo e de espaço no competitivo mercado consumidor têm provocado, conseqüentemente, maior consumo de agrotóxicos, corretivos de solo e fertilizantes, cujos fabricantes vêm, dia a dia, apresentando novas fórmulas que, certamente, não deixam dúvidas quanto à eficiência, mas que podem conter outros componentes tóxicos ao meio ambiente, além daqueles de interesse agrícola.

O uso indiscriminado desses produtos, o manejo inadequado do solo, a remoção e redução de matas ciliares e a ausência de sistemas eficazes para a contenção de águas pluviais, propiciam o arraste de grande quantidade desses compostos tóxicos, juntamente com o solo, para as águas superficiais tornando-as, ou podendo torná-las, impróprias ao consumo humano, aos usos industriais e agrícola e à manutenção da fauna e flora aquáticas, nas suas mais variadas formas de vida.

O presente trabalho relaciona a presença de metais pesados nas águas do rio Pardo, conforme evidenciam os dados de monitoramento da CETESB, como conseqüência da atividade agrícola desenvolvida no trecho compreendido entre as cidades de Ribeirão Preto e Pontal, Unidade de Gerenciamento de Recursos – UGRHI 4. Quando se aborda esse assunto se faz necessário distinguir o termo “metais” da expressão “metais pesados”, que procura designar coletivamente um grupo de metais e metalóides que possuem densidade atômica superior a 5 g/cm³ (ALLOWAY & AYRES, 1992). Desta forma, a expressão se aplica aos seguintes elementos: cádmio, chumbo, manganês, cobre, mercúrio, níquel e zinco.

Vários trabalhos efetuados no exterior, e mesmo no Brasil, abordados no presente estudo, mostram que a presença de metais pesados nas águas superficiais ou subterrâneas pode estar associada à mineração de metais, à

atividades industriais correlatas, à agricultura pelo uso de agrotóxicos, fertilizantes, corretivos do solo ou biossólidos de origem industrial ou de estações de tratamento de esgoto sanitário para destinação final ou fertilização, além da deposição de poluentes do ar, oriundos de grandes centros urbanos ou de distritos industriais.

Os resultados do monitoramento efetuado pela CETESB, nas águas do rio Pardo, no período de 1978 à 1997, evidenciam que a concentração de metais acima dos limites pré-estabelecidos é significativa e, por conseqüência, preocupante. Tanto é que outros estudos foram elaborados na Bacia para melhor avaliar a presença de metais nas águas, sedimento e peixes.

Um desses estudos, elaborado em 1980, pela Superintendência de Estudos Ambientais da CETESB, nos rios Mogi Guaçu e Pardo, devido ao acidente ambiental provocado pelo derrame de lixívia negra no rio Mogi Guaçu em 1976, intitulado "AVALIAÇÃO DA SITUAÇÃO ATUAL DE CONTAMINAÇÃO DOS RIOS MOGI GUAÇU E PARDO E SEUS REFLEXOS SOBRE AS COMUNIDADES BIOLÓGICAS", confirmou a presença de metais nas águas, no sedimento e em peixes, acima dos limites máximos válidos na época. Outro trabalho foi elaborado nos rios Mogi Guaçu e Pardo, envolvendo o trecho estudado, em 1988 pela CETESB, denominado " AVALIAÇÃO DO QUADRO ATUAL DE CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO NOS RIOS MOGI GUAÇU E PARDO".

Na verdade, este último foi uma continuidade do trabalho efetuado pela CETESB em 1980, visando atender às recomendações nele efetuadas, para avaliar se houve acréscimo ou decréscimo nos níveis do metal no sistema aquático. Foram verificados níveis de contaminação por mercúrio na água e sedimento. Contudo, a principal finalidade foi verificar os níveis de contaminação nas espécies de peixes de maior valor comercial.

Desta forma, com base nos dados da CETESB, na literatura pesquisada e em ensaios de laboratório, o presente trabalho pretendeu estudar se a origem dos metais nas águas decorre naturalmente do solo ou é devida à agricultura desenvolvida na região. Para tanto, foram utilizados, como referência os metais: cádmio, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, níquel e zinco, monitorados pela CETESB, os quais apresentaram concentrações acima do limite legalmente aceito.

2 OBJETIVOS

Analisar temporalmente (20 anos) a degradação da qualidade das águas do rio Pardo, na região de ribeirão Preto, considerando a série histórica obtida para a concentração de metais nos pontos de monitoramento da CETESB.

Quantificar a concentração de metais (cádmio, cobre, chumbo, manganês, níquel e zinco) no solo, sedimentos fluviais e em biossólidos do setor sucroalcooleiro na área de estudo (Baixo rio Pardo, região de Ribeirão Preto).

Avaliar a relação existente entre as atividades agrícolas desenvolvidas (com o uso de agrotóxicos, corretivos do solo, fertilizantes e biossólidos) e a presença de metais nas águas do rio Pardo, região de Ribeirão Preto.

3 HISTÓRICO

O rio Pardo nasce no município mineiro de Itapiúna, que em linguagem tupi-guarani significa "Nascentes de Águas Pardas", de onde originou o nome do rio Pardo. Sua nascente situa-se na Serra do Servo numa altitude de 1.380 m, contraforte da Serra da Mantiqueira, percorrendo 100 km em terras mineiras, em região de topografia acidentada constituída por rochas vulcânicas (nos municípios de Caldas, Botelhos, Bandeira do Sul e Poços de Caldas) formadas há 70 milhões de anos. Em terras paulistas percorre cerca de 450 km, desaguardo no Rio Grande, no município de Colômbia, numa altitude de 425 m. Possui área de drenagem de 35.414 km², sendo que 17.400 km² pertencem ao seu principal afluente, rio Mogi-Guaçu. A Bacia Hidrográfica do rio Pardo abrange diretamente 39 cidades, sendo 9 em Minas Gerais e 30 em São Paulo (CETESB, 1994).

O rio Pardo passou a ser objeto de estudos para detecção de metais pesados a partir do acidente ambiental ocorrido no dia 7 de março de 1976, quando se rompeu um tanque com 20.000 m³ de licor negro que continha mercúrio na sua composição, sob responsabilidade da Indústria Champion de Papel e Celulose S/A, localizada no município de Mogi Guaçu. As bruscas alterações físico-químicas e microbiológicas, provocadas pelo poluente, dizimaram grande quantidade de peixes nos rios Mogi Guaçu e Pardo, estimada na época, pela Prefeitura Municipal de Pirassununga, em 2,2 milhões de quilogramas. No entanto, consequência ambiental mais significativa ao sistema aquático, decorrente do incremento de mercúrio, foi a contaminação, via cadeia alimentar, devido ao fenômeno da bioacumulação, que persistiu por cerca de 10 anos, conforme mostraram estudos posteriores (PADUA *et al.*, 1980).

A partir desse episódio foram elaborados estudos para a constatação dos efeitos reais sobre a ecologia aquática, objetivando a adoção de medidas para a recuperação dos rios Mogi Guaçu e Pardo e a preservação da flora e fauna (CETESB, 1988). Os estudos efetuados abrangeram, também, a porção

do rio Pardo não atingida pela lixívia negra, região do presente estudo, localizada à montante da afluência do rio Mogi Guaçu, na qual detectaram-se traços de mercúrio e outros metais, como cobre e zinco, acima dos limites ambientais recomendados vigentes na época.

Uma das medidas resultantes dos estudos efetuados foi a inclusão, pela CETESB, de amostragens para determinação "metais pesados", nos pontos de monitoramento das águas dos rio Mogi Guaçu e Pardo, a partir de 1978. Na época, a presença de metais na porção do rio Pardo, não atingida pelo acidente, foi atribuída à provável existência de fontes poluidoras das águas, de origem industrial, urbana e agrícola.

4 ENQUADRAMENTO DO RIO PARDO SEGUNDO A LEGISLAÇÃO ESTADUAL E FEDERAL

O rio Pardo enquadra-se na Classe 2, segundo consta do Decreto nº 10.755, de 22 de novembro de 1977, que dispõem sobre o enquadramento dos corpos d'água receptores na classificação prevista no Regulamento da Lei nº 997, de 22 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto Estadual n.º 8.468, de 08 de setembro 1976.

O Decreto Estadual nº 8.468/76, em seu artigo 11, estabelece limites para corpos d'água de Classe 2. No entanto, os limites impostos pela Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986, para as águas de Classe 2, conforme o artigo 5º, são mais restritivos e abrangentes que aqueles impostos pelo Decreto Estadual citado. Assim sendo, no presente trabalho foram considerados os limites desta Resolução.

Segundo a citada Resolução, Artigo 1º, inciso III, águas de Classe 2 são aquelas que destinam-se:

- a) ao consumo humano após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (agricultura) de espécies destinadas a alimentação humana.

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Caracterização dos Metais Objeto do Estudo

Considerando que cada um dos metais pesados a serem estudados apresenta peculiaridades próprias, sendo alguns deles essenciais (dependendo da concentração, como é o caso do manganês, cobre e zinco) enquanto outros são não essenciais sob o aspecto biológico (como o cádmio, chumbo e o mercúrio), procurou-se reunir dados sobre esses metais, enfocando os principais usos, a toxicidade, os efeitos na saúde humana e as recomendações de limites estabelecidos para o consumo humano e para a manutenção da vida aquática.

5.1.1 Cádmio

Usos

O cádmio é utilizado em metalurgia, eletro galvanoplastia, pigmentação, material fotográfico, reatores nucleares, pesticidas e indústrias têxteis (estampagem). Outra fonte de liberação de cádmio, que emergiu com a evolução da eletrônica, são as pilhas e baterias para uso geral, recarregáveis, que ao fim da vida útil são descartadas inadequadamente junto com os resíduos sólidos domésticos, os quais, na maioria dos casos, são depositados em áreas impróprias, tornando-se um risco ambiental.

Diversos estudos têm evidenciado a presença de cádmio em produtos comercializados, como os da USEPA (1976), que aponta o cádmio como cancerígeno e evidencia as indústrias químicas, têxteis, de pigmentos e fundições de metais como responsáveis pela sua inserção no ambiente. AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992) detectaram cádmio, entre outros metais, em amostras de corretivos e fertilizantes, utilizados em Minas Gerais e MERMUT *et al.* (1996), detectaram traços de cádmio em várias amostras de fertilizantes, utilizados no Canadá.

Toxicidade

Segundo estudo elaborado em 1981 sobre metais pesados na Baía de Babitonga (Santa Catarina), pela Fundação de Amparo à Tecnologia e ao Meio Ambiente (FATMA), o cádmio é um veneno perigoso de efeito acumulativo. Pode formar compostos orgânicos, os quais podem ser altamente tóxicos ou conduzir a deformações congênitas (efeitos teratogênicos). Pode produzir efeitos agudos ou crônicos sobre os organismos aquáticos e sua absorção pelos organismos torna-se maior na presença de cobre e zinco, a partir de 1.000 µg Cd/L (sinergismo).

Segundo GAGLIANONE (1974), o cádmio é biologicamente não essencial e não benéfico. Tem alto potencial tóxico e quando ingerido com alimentos ou bebidas contaminadas causa envenenamento. GALBRAITH *et al.* (1995), em seus estudos reconheceu que a concentração de cádmio aceita para o solo não poluído, nos EUA, é de 2.900 µg Cd/kg. Para BRADY (1989) as faixas normais de concentração de cádmio em solos e plantas é de 0,1 a 7 e de 0,2 a 0,8 µg Cd/g, respectivamente. De acordo com a CETESB (1986), o cádmio apresenta toxicidade crônica para os peixes na faixa de 1,0 a 25,0 µg Cd/L.

A Tabela 1 apresenta as concentrações típicas de cádmio para várias fontes, segundo HARTE *et al.* (1991).

TABELA 1 - Concentrações típicas de cádmio para diversas fontes

Fontes	Área rural	Área urbana/industrial
Solos agrícolas	1 µg Cd/g	-
Ar	0,003 - 0,62 ng Cd/m ³	5 ng Cd/m ³
Sedimentos	1 µg Cd/g	0,6 - 4,1 µg Cd/g
Águas costeiras	0,01 µg Cd/L	0,15 µg Cd/L
Água doce	0,1 - 1,2 µg Cd/L	1,36 µg Cd/L
Frutos e vegetais	0,01 - 0,15 µg Cd/g	0,3 - 0,5 µg Cd/g

Fonte: HARTE *et al.* (1991)

Efeitos à saúde humana

O cádmio pode estar associado à hipertensão arterial. Estudos feitos por GAGLIANONE (1974), com animais submetidos à ingestão de cádmio por longo período, mostraram o aparecimento de anemia, retardamento do crescimento e

morte. O autor associou a presença do metal na água a efluentes industriais de galvanoplastia. Segundo FATMA (1981), o cádmio, quando absorvido pelo homem, tende a acumular-se no fígado, rins, pâncreas e tireóide. Quando estocado nos rins e fígado ele é excretado muito lentamente. Quando o teor de cádmio no córtex renal atinge o limite crítico de 200 mg Cd/kg (peso úmido) surgem as primeiras disfunções renais, ocasionando nos casos mais graves o enfraquecimento dos ossos (osteomalacia). Quando o fígado e os rins são atingidos o indivíduo morre, geralmente por parada respiratória e colapso cardiovascular.

Esse metal é encontrado em frutas, legumes, azeite, gorduras, ostras, rins e fígados, onde ocorre em concentrações mais elevadas. Casos agudos de contaminação por cádmio são denominadas de "cadmiose" e a ingestão per capita diária aceitável, estabelecida por uma junta de especialistas da FAO/OMS, é de 70 μg Cd/dia (FATMA, 1981).

Recomendações

A USEPA (1976) recomenda até 10 μg Cd/L para a água de abastecimento e para a manutenção da vida aquática em águas doces, 0,4 a 4,0 μg Cd/L, para águas brandas e 1,2 a 12,0 μg Cd/L para águas duras.

No Brasil, o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria 36/90 do Ministério da Saúde, estabelece limite de 5 μg Cd/L, valor também recomendado pela Organização Mundial da Saúde. Segundo o Office of Ground Water and Drinking Water - USEPA (1999) o MCLG (Maximum Contaminant Level Goals) para o cádmio em água de abastecimento público é de 5 μg Cd/L.

A Resolução CONAMA 20/86 define o limite de 1 μg Cd/L, para corpos d'água de classe 2.

5.1.2 Cobre

Usos

O cobre é utilizado em indústrias eletrolíticas, metalúrgicas, galvanotécnicas, pigmentação, fotografia, inseticidas, fungicidas e algicidas. Segundo a USEPA (1976) os compostos de cobre são comumente utilizados em pesticidas.

BRANCO & ROCHA (1987) citam que milhares de peixes são mortos nos rios brasileiros devido à aplicação de sulfato de cobre no combate a fungos que constituem pragas da lavoura.

Toxicidade

O cobre pode ser acumulado em fitoplâncton, moluscos e peixes e é tóxico para ostras a partir de 0,1 mg Cu/L e letal quando superior a 3,0 mg Cu/L (FATMA 1981). A toxicidade do cobre para a vida aquática depende de fatores como, componentes orgânicos e a alcalinidade. O cobre é mais tóxico quando a alcalinidade é menor. Em águas brandas (12 mg/L CaCO₃), concentrações da ordem de 60 µg Cu/L são suficientes para entoxicar a truta *rainbow*, sendo que em águas com dureza elevada (320 mg/L CaCO₃) o mesmo efeito ocorre a partir de 600 µg Cu/L (USEPA 1976).

BRANCO & ROCHA (1987) afirmam que compostos de cobre decorrentes do uso agrícola são arrastados pela chuva para os rios, onde em concentrações da ordem de 500 µg Cu/L pode matar peixes. De acordo com a CETESB (1986), o cobre apresenta toxicidade crônica para os peixes na faixa de 3,0 a 33,0 µg Cu/L.

Segundo SINGH & STEINNES (1995) a concentração típica desse metal em solos encontra-se na faixa de 2 a 250 mg Cu/kg. Para BRADY (1989) as faixas normais de concentração de cobre, em solos e plantas é de 2 a 100 e de 4 a 15 µg Cu/g respectivamente.

Na presença de zinco, cádmio, mercúrio e pentaclorofenol, apresenta efeitos sinérgicos (FATMA, 1981).

Efeitos à saúde humana

De acordo com a AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA) (1964), a principal fonte de ingestão de cobre pelos seres humanos são os alimentos, sendo que uma dieta normal pode incluir aproximadamente 20.000 µg diárias de cobre sem causar sintomas os efeitos fisiológicos sensíveis ocorrem quando a ingestão excedeu a 100.000 µg Cu/dia, acarretando irritação do trato intestinal, vômitos e náuseas.

FATMA (1981) afirma que o cobre é um elemento necessário em quantidades muito pequenas para o organismo humano, porém seu papel não é

bem conhecido. Uma hipótese é a sua utilização para a absorção de ferro e seu uso na formação da hemoglobina. Acredita-se que o homem necessita, diariamente, 50 µg de Cu/kg. Segundo PORTMAN (1970), o cobre é tóxico para o homem em quantidades superiores a 100 mg, sendo o envenenamento, muitas vezes, resultante do aquecimento de recipientes contaminados com o cobre.

Não se tem conhecimento de que concentrações de cobre em águas naturais tenham algum efeito adverso ao homem.

Recomendações

O padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria 36/90 é de 1.000 µg Cu/L. Segundo o Office of Ground Water and Drinking Water - USEPA (1999) o MCLG (Maximum Contaminant Level Goals) para o cobre, em água de abastecimento público, é de 1.300 µg Cu/L.

A Resolução CONAMA 20/86 estabelece para as águas de classe 2 limite de 20 µg Cu/L.

5.1.3 Chumbo

Usos

O chumbo é utilizado em fungicidas, fertilizantes, baterias eletroquímicas, aditivos para a gasolina, tintas, cerâmicas e ligas metálicas.

Toxicidade

Na água, o chumbo, como outros metais pesados, apresenta sua toxicidade afetada pelo pH, matéria orgânica, dureza e presença de outros metais (USEPA 1976).

GAGLIANONE (1974) afirma que as águas superficiais têm em média 10 µg Pb/L e que devem ser rejeitadas aquelas que contenham concentrações de chumbo superiores a 50 µg Pb/L.

De acordo com a CETESB (1986) o chumbo em concentrações de 48,0 a 483,0 µg Pb/L, provoca sintomas crônicos de toxicidade em peixes.

Segundo SINGH & STEINNES (1995), a concentração típica desse metal em solos encontra-se na faixa de 2 a 300 $\mu\text{g Pb/g}$.

Para BRADY (1989), as faixas normais de concentração de chumbo, em solos e plantas, é 2 de a 200 e de 0,1 a 10 $\mu\text{g Pb/g}$, respectivamente.

HARTE *et al.* (1991), reuniu as concentrações típicas de chumbo para vários ambientes (Tabela 2).

TABELA 2 - Concentrações de chumbo em vários ambientes

Meio	Concentrações limite
Ar	
Natural (pré-histórico)	0,00001 - 0,0001 $\mu\text{g Pb/m}^3$
Rural	0,008 - 0,01 $\mu\text{g Pb/m}^3$
Urbano	0,1 - 10 $\mu\text{g Pb/m}^3$
Água	
Potável	1 - 20 $\mu\text{g Pb/L}$
Nível máximo permitido	20 $\mu\text{g Pb/L}$
Alimento	0,01 - 10 $\mu\text{g Pb/L}$

Fonte: HARTE *et al.* (1991)

Efeitos à saúde humana

Segundo GAGLIANONE (1974), os alimentos podem conter chumbo naturalmente, por contaminação no processamento ou na embalagem ou por contaminação com pesticidas. Salienta, este mesmo autor, que o chumbo, quando ingerido em quantidades acima do limite considerado "normal", pode ser muito prejudicial à saúde e até letal, pelo fato de ser acumulativo.

A absorção gastrointestinal e a retenção do chumbo são menores em adultos do que em crianças, cujos danos ao cérebro são irreversíveis. A concentração máxima diária admitida para crianças de 0 a 5 anos é de 10 $\mu\text{g Pb/kg}$ (ALEXANDER. 1973).

Do ponto de vista da toxicidade crônica, a administração cotidiana de 1 mg Pb é suficiente para determinar a intoxicação por chumbo (saturnismo) no homem. Admite-se que a dose letal de acetato de chumbo para um adulto normal seja da ordem de 1 g Pb realmente absorvido (FATMA, 1981).

Segundo a USEPA (1976), a intoxicação crônica produz anorexia, náusea, vômitos, dores abdominais, paralisia, disfunção cerebral, distúrbios visuais, anemia e convulsões. Os efeitos agudos são caracterizados por queimaduras na boca,

sede intensa e inflamação do trato gastrointestinal, ocasionando diarréias e vômitos.

Recomendações

O limite estabelecido pela USEPA (1976) para as águas de abastecimento é de 50 µg Pb/L, semelhante ao padrão de potabilidade do Brasil, recomendado pelo Ministério da Saúde (Portaria 36/90). Segundo o Office of Ground Water and Drinking Water - USEPA (1999) o MCLG (Maximum Contaminant Level Goals) para o chumbo em água de abastecimento público é zero. Contudo, o limite máximo (Action Level) está fixado em 15 µg Pb/L e, uma vez ultrapassado esse limite, os consumidores são informados e medidas alternativas de fornecimento de água são postas em prática imediatamente.

A Resolução CONAMA 20/86 estabelece para águas de Classe 2, o limite de 30 µg Pb/L.

5.1.4 Manganês

Usos

O manganês é utilizado em ligas metálicas, em pilhas e baterias secas, em fertilizantes (micronutriente), compostos orgânicos para secagem de tintas e reagentes químicos.

Toxicidade

Os íons de manganês são raramente encontrados na água em concentrações superiores a 1 mg Mn/L. A faixa de tolerância varia de 1,5 a 1.000 mg Mn/L. Assim sendo, o manganês não é considerado problema em águas doces.

Concentrações de permanganato de 2,2 a 4,1 mg Mn/L provocam morte de peixes numa escala de tempo que vai de 8 a 18 horas, mas o permanganato não é persistente devido ao seu poder oxidante na presença de matéria orgânica, reduzindo-o a concentrações não tóxicas (MACKEE & WOLF, 1963).

Para evitar danos à saúde humana pela acumulação de manganês em ostras, o limite recomendado para a água marinha é de 100 µg Mn/L.

Para BRADY (1989), as faixas normais de concentração em solos e plantas para manganês é de 100 a 4.000 e de 15 a 100 $\mu\text{g Mn/g}$, respectivamente.

Efeitos à saúde humana

A ingestão de manganês em grandes doses pode causar doenças hepáticas, mas não há registro desse tipo de ocorrência nos Estados Unidos (USEPA, 1976). Existem poucos registros de intoxicação por manganês que geralmente ocorre sob circunstâncias específicas. Houve um caso registrado no Japão, nas imediações de um depósito enterrado de baterias (MACKEE & WOLF, 1963).

O manganês, assim como o ferro, quando presente em águas de abastecimento não tem efeitos fisiológicos prejudiciais. Contudo, a partir de determinada concentração, produz manchas em louças e roupas. Segundo GRIFFIN (1960), esses efeitos são percebidos a partir de concentrações de 150 $\mu\text{g Mn/L}$. Além disso, o manganês, assim como o ferro, propiciam o crescimento de microrganismos filamentosos, como a *Gallionella ferruginea*, *Crenothrix polyspora* e *Cladothrix dichotoma*, no sistema de filtração e na rede distribuidora, produzindo odores e rejeição da água pelo consumidor. Em sistemas de tratamento de água pode ser removido por aeração e elevação da alcalinidade, seguidas de filtração (AWWA, 1964).

Recomendações

De acordo com a AWWA (1964), o limite para manganês em águas naturais é de 300 $\mu\text{g Mn/L}$. Segundo a USEPA (1976), o limite para águas de abastecimento é de 50 $\mu\text{g Mn/L}$.

O manganês é um micronutriente vital às plantas e animais e normalmente são ingeridos traços de manganês pela alimentação, chegando à média de 10 $\mu\text{g Mn/dia}$.

O padrão de potabilidade brasileiro estabelece, conforme a Portaria 36/90, limite de 100 $\mu\text{g Mn/L}$, semelhante ao da OMS. No entanto, os padrões Alemão, Canadense e o recomendado pela Comunidade Econômica Européia (CEE) é de 50 $\mu\text{g/L}$.

O limite estabelecido pela Resolução CONAMA 20/86 para águas de classe 2 é de 100 µg Mn/L.

5.1.5 Mercúrio

Usos

O mercúrio é utilizado na fabricação de fungicidas, tintas anti-incrustações, na preservação de sementes, fabricação de feltro, seda artificial, catalisador nas manufaturas químicas de acetaldeído, PVC, indústrias cloro-álcalis e baterias.

A USEPA (1976) evidencia que a presença do mercúrio no ambiente não é essencial e nem benéfica sob o aspecto biológico. Historicamente, é utilizado como germicida ou fungicida para fins medicinais e agrícolas.

Toxicidade

Dentre os metais pesados, o mercúrio é o mais preocupante, pois chega aos corpos d'água por lançamento direto ou indireto. Na forma inorgânica é convertido, pela ação de microrganismos da flora do sedimentos dos cursos d'água, à forma orgânica (metilação), gerando compostos denominados metil-mercúrio, que são altamente tóxicos. Seus compostos são acumulados via cadeia trófica causando, desta forma, a potencialização progressiva ou efeito acumulativo do princípio tóxico, de tal maneira que os peixes, que ocupam o extremo dessa cadeia, passam a apresentar concentrações de tamanha grandeza que podem ser prejudiciais e tóxicas para si próprios e para quem deles se alimentar, entre eles, o Homem (PÁDUA *et al.*, 1980).

A USEPA (1976) estabelece limite de 0,05 µg Hg/L para a manutenção da vida aquática em águas doces e de 0,10 µg Hg/L para águas marinhas.

HANNERS (1968), utilizando compostos mercuriais com concentração de 0,10 µg Hg/L, em lagoas, concluiu que as algas e outras plantas aquáticas acumulam mercúrio principalmente por adsorção superficial, resultando, por conseqüência, na rápida acumulação no tecido dos peixes pela alimentação contaminada, chegando a concentrações da ordem de 3.000 vezes a encontrada na da água.

PÁDUA *et al.* (1980) encontraram no rio Pardo, na região de Ribeirão Preto, concentração média de 0,17 µg Hg /L.

Segundo SINGH & STEINNES (1995) a concentração típica desse metal em solos, encontra-se na faixa de 10 a 300 µg Hg/kg.

Efeitos à saúde humana

A intoxicação pelo mercúrio pode ter efeitos tóxicos crônicos ou agudos, dependendo do composto de mercúrio e de seu método de penetração no organismo. A intoxicação aguda provoca náuseas, vômitos, cólicas abdominais, diarreia sanguinolenta, nefrite, hepatite e colapso circulatório. A intoxicação crônica resulta da exposição a pequenas concentrações de mercúrio inorgânico por longo tempo, geralmente associado à contaminação ocupacional em ambientes industriais, enquanto a contaminação por mercúrio orgânico geralmente é provocada por acidentes ou contaminação do meio ambiente (USEPA, 1976).

Segundo FATMA (1981) os sintomas crônicos são: inflamação da boca e gengivas, dilatação das glândulas salivares, salivação excessiva, perda dos dentes, problemas renais, alterações psicológicas e psicomotoras.

A USEPA (1976) afirma que o Alquil é o mais tóxico dos compostos mercuriais ao homem, causando danos neurológicos irreversíveis ou morte quando ingerido em concentrações com ordem de grandeza de miligramas.

Um exemplo de envenenamento por mercúrio que tornou-se clássico na literatura toxicológica, ocorreu na baía de Minamata, no Japão, nos anos de 1953 e seguintes, assumindo proporções de verdadeira epidemia de doença nervosa com características de encefalite, que atingiu uma população de pescadores por consumirem peixes e moluscos contaminados com mercúrio proveniente do despejo de uma indústria que produzia acetaldeído, utilizando mercúrio como agente catalítico (USEPA, 1976).

Outros episódios de envenenamento por mercúrio foram registrados no Iraque, Paquistão e Guatemala, resultantes da ingestão de farinhas e sementes tratadas com metil e etil-mercúrio (USEPA, 1976).

Recomendações

O limite estabelecido pela USEPA (1976) para águas destinadas ao uso domiciliar é de 2 µg Hg/L e para a preservação da vida aquática de 0,2 µg Hg/L.

O padrão de potabilidade no Brasil, estabelecido pela Portaria 36/90, é de 1 µg Hg/L, semelhante ao da Organização Mundial da Saúde, do Canadá e da Comunidade Econômica Européia.

No Japão, o limite para atender ao padrão de potabilidade é de 0,5 µg Hg/L (média anual) (Quality of the Environment in Japan, 1985).

Segundo o Office of Ground Water and Drinking Water - USEPA (1999) o MCLG (Maximum Contaminant Level Goals) para o mercúrio em água de abastecimento público é de 2 µg Hg/L.

A Resolução CONAMA 20/86 indica limite de 0,2 µg Hg/L para águas de classe 2.

5.1.6 Níquel

Usos

O níquel é utilizado em eletrolgalvanização (niquelagem), ligas metálicas, pigmentos para tintas e vernizes, catalisador na hidrogenação de óleos e gorduras, intermediário na síntese de esteres acrílicos para a produção de plásticos e na produção de pilhas e baterias.

Toxicidade

A toxicidade do níquel para a vida aquática indica tolerâncias que variam amplamente e são influenciadas por vários fatores, entre eles o pH e o efeito sinérgico.

Segundo a CETESB (1986), a toxicidade crônica para peixes varia de 380 a 730 µg Ni/L, sendo que, em concentrações de 0,5 a 1 µg Ni/L, pode causar danos a uma série de vegetais, como tomate e frutas cítricas (MACKEE & WOLF, 1963).

No entanto, dados da USEPA (1976) evidenciam que concentrações de níquel até 100 µg Ni/L não são prejudiciais à vegetação ou aos microrganismos marinhos e de água doce.

Segundo SINGH & STEINNES (1995), a concentração típica desse metal em solos, encontra-se na faixa de 2 a 1.000 mg Ni/kg.

Para BRADY (1989), as faixas normais de concentração em solos e plantas para níquel é de 10 a 1.000 e de 0 a 1 µg Ni/g, respectivamente.

HARTE *et al.* (1991) reuniu as concentrações típicas de níquel para vários ambientes e alimentos (Tabela 3).

TABELA 3 - Concentrações típicas de níquel em vários ambientes e alimentos

Meio	Concentração
Ar	
Rural	1 - 20 ng Ni/m ³
Urbano	10 - 60 ng Ni/m ³
Áreas Industrializadas	> 100 ng Ni/m ³
Próximo a instalações que operam com níquel	2.000 ng Ni/m ³
Água	
doce superficial	15 - 20 µg Ni/m ³
subterrânea	3 - 4.430 µg Ni/L
potável	< 10 µg Ni/L
marinha	0,1 - 0,5 µg Ni/L
Solo	
Agricultável	5 - 500 µg Ni/g
Não agricultável	4 - 48 µg Ni/g
Próximo a fundições	< 24.000 µg Ni/g
Alimentos	
Grãos, verduras, frutas	0,02 - 2,7 µg Ni/g
Carnes	0,06 - 0,4 µg Ni/g
Frutos do mar	0,02 - 20 µg Ni/g
Leite de vaca	< 100 µg Ni/L
Leite materno	20 - 50 µg Ni/L

Fonte: HARTE *et al.* (1991)

Efeitos à saúde humana

Segundo a USEPA (1998) não há registro de efeitos à saúde do homem quando exposto a concentrações de níquel superiores ao limite máximo aceitável, por curtos espaços de tempo. No entanto, quando a exposição ocorre por longo tempo com concentrações acima do limite recomendado provoca perda de peso, comprometimento do coração e fígado e irritação da pele.

Recomendações

Apenas a Comunidade Econômica Européia (CEE) e a Alemanha estabeleceram padrões de potabilidade para níquel, cujo limite é 50 µg Ni/L.

A Portaria 36/90 do Ministério da Saúde não estabelece limites de potabilidade para o níquel.

Segundo o Office of Ground Water and Drinking Water - USEPA (1999) o MCLG (Maximum Contaminant Level Goals) para o níquel em água de abastecimento público é de 100 µg Ni/L.

A Resolução CONAMA 20/86 estabelece para corpos d'água de classe 2 limite de níquel de 25 µg Ni/L.

5.1.7 Zinco

Usos

O zinco é largamente utilizado em processos de cobertura galvanotécnica (zincagem) para proteção contra corrosão e como integrante de ligas metálicas em fundições, na produção de óxido de zinco, produtos químicos, remédios, inseticidas, tintas, cerâmica, cosméticos, fertilizantes e em indústrias gráficas (foto-impressão).

Segundo SINGH & STEINNES (1995) a concentração típica desse metal em solos encontra-se na faixa de 10 a 300 mg Zn/kg.

Toxicidade

A agressão provocada pelo zinco em animais aquáticos é modificada por fatores ambientais como dureza, oxigênio dissolvido e temperatura. Sais de metais alcalinos terrosos têm efeitos antagônicos e sais de alguns metais pesados têm efeitos sinérgicos em águas brandas. A toxicidade do zinco é potencializada com o aumento de temperatura e conseqüente redução do oxigênio dissolvido (USEPA, 1976).

Segundo a CETESB (1986), a faixa de concentrações consideradas crônicas, para os peixes, varia de 26 a 1.368 µg Zn/L, causando alterações fisiológicas e morfológicas, como o enfraquecimento generalizado, atingindo a maioria dos órgãos, com exceção das brânquias, retardando o crescimento e a

maturidade. Concentrações tóxicas de efeito agudo provocam colapso das células das brânquias dos peixes possibilitando sua obstrução devida à deposição de muco (USEPA, 1976).

BRANCO (1986) afirma que são conhecidos os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes e certos tipos de algas. Contudo, são escassas as experiências com outros organismos aquáticos.

Para BRADY (1989), as faixas normais de concentração em solos e plantas para zinco é de 10 a 300 e de 15 a 200 $\mu\text{g Zn/g}$, respectivamente.

Efeitos sobre o homem

O zinco é um elemento essencial e necessário ao metabolismo do homem. A insulina e diversos compostos enzimáticos dependem de sua presença no organismo. O zinco acumula-se no fígado, pâncreas, próstata, suco pancreático e no líquido seminal. Seu conteúdo nos tecidos do homem varia de 10 a 200 mg Zn/L. Na retina e na próstata as concentrações vão de 500 a 1.000 mg Zn/L e 3% nos glóbulos brancos do sangue (FATMA, 1981).

Segundo a USEPA (1976), uma criança na idade pré-escolar necessita diariamente, uma média de 0,3 mg Zn/kg por peso corpóreo. Sua deficiência provoca o retardo no crescimento.

A presença de zinco em águas de abastecimento público decorre da corrosão de canalizações galvanizadas (AWWA, 1964).

Recomendações

De acordo com a USEPA (1976), o limite estabelecido para águas destinadas ao abastecimento público é de 5.000 $\mu\text{g Zn/L}$. O mesmo padrão é fixado pelo Ministério da Saúde no Brasil Portaria 36/90, pela Comunidade Econômica Européia (CCE) e pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

A Resolução CONAMA 20/86 estipula, para águas de classe 2, limite de 180 $\mu\text{g Zn/L}$.

5.2 Fontes Poluidoras

5.2.1 Poluição Hídrica

A água é um elemento indispensável à vida dos seres vivos, no entanto, a interferência antrópica, cada vez mais presente, tem efeito significativo na degradação da qualidade da água, tornando-a agressiva à saúde humana, imprópria à manutenção da vida aquática, além de restringir seu uso para outros fins menos exigentes.

Segundo CUNHA (1980), deve ser considerado que a proteção dos recursos hídricos torna-se de relevante importância e ao mesmo tempo difícil de equilibrar, diante das agressões que sofre, decorrentes da tendência do homem em concentrar-se em grandes núcleos.

Dentre as atividades que contribuem para a degradação dos recursos hídricos está a agropecuária, que traz no seu bojo a baixa eficiência na utilização do solo e da água, responsáveis por problemas ambientais como erosão, assoreamento, enchentes e contaminação por produtos químicos da água subterrânea e superficial (CUNHA, 1980).

Nesse aspecto é importante lembrar os conceitos de poluição e contaminação hídricas. Segundo FRIED (1975), poluição é “toda e qualquer modificação artificial degradativa das qualidades físicas, químicas e biológicas da água, que se distancia das normas pré-estabelecidas de potabilidade, restringindo ou evitando o seu uso nas várias aplicações nas quais ela toma parte”

BRANCO (1986), utiliza o termo “contaminação” quando aborda os efeitos ao meio ambiente decorrentes da utilização de defensivos agrícolas e, para LEITE (1995), água contaminada é aquela que contém organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou resíduos radioativos.

Outro conceito que deve ser evidenciado refere-se à poluição pontual e à poluição difusa. Poluição por fonte pontual é aquela caracterizada por lançamentos pontuais em locais determinados, como o esgoto sanitário ou o despejo de uma indústria, por exemplo, enquanto que a poluição por fontes difusas, também denominadas “não pontuais”, é a que envolve processos químicos e físicos que ocorrem em escalas espaciais e temporais, atingindo grandes áreas, com concentrações relativamente pequenas, mas com conseqüências crônicas ao ambiente e à saúde. Os poluentes que atingem corpos d’água provindos das

atividades agrícolas, por meio do escoamento superficial, caracterizam uma fonte poluidora difusa.]

[MORAES (1997) afirma que as fontes de inserção de íons metálicos no ambiente aquático, comumente associados às partículas orgânicas ou inorgânicas na forma de íons livres ou complexados com ligantes, são decorrentes de processos de lixiviação e erosão de solos naturais ou antropicamente enriquecidos ou por lançamentos diretos, acidentais ou não, de efluentes domésticos, industriais ou de mineradoras. Dependendo das características físicas e químicas do meio aquático, a interação inicial dos íons metálicos pode dar-se diretamente no ciclo biológico ou então com as fases abióticas dos particulados suspensos ou diretamente com os sedimentos de fundo.]

No ciclo biológico as espécies metálicas são inseridas, principalmente, através da incorporação direta de formas dissolvidas por processos físicos e químicos, como, por exemplo, a osmose ou por mecanismos orgânicos ativos dos materiais biológicos, conjuntamente com a ingestão de alimentos. Os caminhos de saída do contaminante metálico do meio aquático pode ser os mais diversos, como atividades pesqueira, irrigação, drenagem, entre outras.]

A Figura 1 ilustra os principais caminhos que podem ser seguidos pelos metais no ambiente aquático.

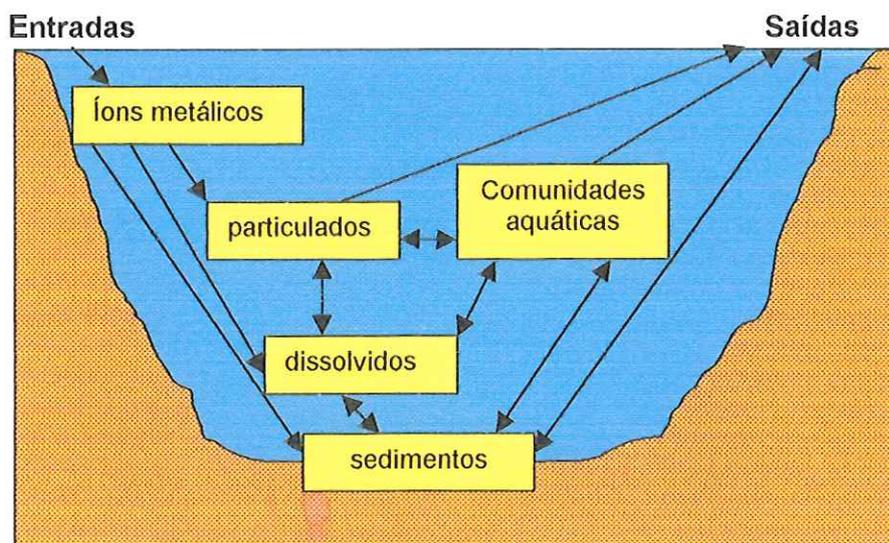


FIGURA 1 - Representação do perfil transversal de rio e dos principais caminhos dos elementos metálicos, adaptado de HART¹ apud MORAES (1997)

¹ HART, B.T. (1982). Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review, *Hidrobiologia* 91: 299-313 apud MORAES, R.P. (1997). Transporte de Chumbo e Metais Associados no rio Ribeira de Iguape, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências – UNICAMP. Campinas. São Paulo.

O material particulado em suspensão na água tem importante e destacado papel na captura e concentração de metais pesados. A deposição destes particulados é reconhecida como um dos processos fundamentais para o entendimento dos sistemas aquáticos, especialmente quanto aos processos de produção primária e de consumo de matéria orgânica, de captura, de transporte e de entradas de poluentes na cadeia alimentar das comunidades fito e zoológicas, refletindo nos organismos superiores, como peixes e ostras (MORAES, 1997).]

Em 1980, a Superintendência de Estudos Ambientais da CETESB efetuou um trabalho intitulado "AVALIAÇÃO DA SITUAÇÃO ATUAL DE CONTAMINAÇÃO DOS RIOS MOGI GUAÇU E PARDO E SEUS REFLEXOS SOBRE AS COMUNIDADES BIOLÓGICAS", devido a um acidente ambiental provocado pelo derrame de lixívia negra, contaminada por mercúrio no, rio Mogi Guaçu, em 1976.

Assim, a finalidade do trabalho foi:

- realizar um levantamento da comunidade aquática no que se refere ao plâncton, bentos e peixes;
- verificar a presença e determinar os teores de metais pesados e pesticidas organoclorados na água, sedimento e peixes;
- determinar o padrão de qualidade das águas para a manutenção e preservação da vida aquática no que se refere às variáveis físico-químicas da água;
- determinar a qualidade da água para abastecimento público no que se refere ao teor de metais pesados e pesticidas organoclorados.

A seguir é apresentada uma síntese das conclusões para o rio Pardo quanto aos metais pesados.

Águas:

- o limite de 0,2 µg Hg/L, estabelecido na época para preservação da vida aquática, foi ultrapassado em 23 amostras, verificando-se concentrações elevadas, inclusive no trecho estudado, da ordem de 0,60 µg Hg/L e 0,5 µg Hg/L;
- o cobre apresentou valor máximo de 0,45 mg Cu/L (450 µg Cu/L), muito acima do recomendado pela USEPA (1976) para preservação da vida aquática (15 µg Cu/L);

- o zinco apresentou valores abaixo de 250 $\mu\text{g Zn/L}$, enquanto o limite estabelecido para águas doces é de 180 $\mu\text{g Zn/L}$.

Sedimentos:

- os teores de mercúrio mais elevados foram encontrados nos pontos denominados de PD 05 (0,25 a 0,28 $\mu\text{g Hg/g}$) e PD 06 (0,22 a 0,28 $\mu\text{g Hg/g}$), ambos localizados abaixo da foz do Ribeirão Preto. O PD 05, pela descrição, localiza-se pouco acima do PD 2060;
- o valor máximo de cobre foi encontrado no ponto PD 05 (30,3 a 38,4 $\mu\text{g Cu/g}$);
- o zinco apresentou os maiores valores no PD 05 (54,0 a 62,2 $\mu\text{g Zn/g}$).

Peixes:

- a musculatura dos peixes em todo trecho do Pardo revelou teores de mercúrio superiores a 0,5 $\mu\text{g Hg/g}$, que é o limite estabelecido para consumo humano. O valor máximo encontrado foi de 2,0 $\mu\text{g Hg/g}$;
- o cobre, na musculatura, não ultrapassou a 10 $\mu\text{g Cu/g}$, sendo o limite recomendado pelo Ministério da Saúde de 30 $\mu\text{g Cu/g}$;
- o zinco apresentou valores inferiores a 20 $\mu\text{g Zn/g}$ na maioria dos pontos. Apenas na região de Mococa registrou-se 65,6 $\mu\text{g Zn/g}$, acima do recomendado pelo Ministério da Saúde (50 $\mu\text{g Zn/g}$).

Dentre as recomendações feitas para os metais pesados detectados neste estudo, destacam-se:

Mercúrio:

- medidas visando minimizar a introdução de mercúrio nos rios Mogi Guaçu e Pardo;
- programa de monitoramento do mercúrio na Bacia Hidrográfica, através de amostragens periódicas, utilizando como indicadores peixes carnívoros;
- avaliação do grau de comprometimento da população humana consumidora de peixes da Bacia.

Cobre, zinco e pesticidas organoclorados na água, sedimento e peixes:

- realização de bioensaios com organismos aquáticos locais para avaliação mais precisa dos padrões necessários para a manutenção e preservação da vida aquática;
- desenvolvimento de política corretiva para sanar os desequilíbrios ambientais ocasionados pela ação do Homem;
- desenvolvimento de programa de proteção da qualidade das águas ao longo do curso desses rios;
- incentivo ao o reaproveitamento dos resíduos das indústrias açucareiras, bem como o tratamento de efluentes industriais;
- promoção de recursos para o tratamento de esgoto sanitário;
- controle da extração de areia.

Outro trabalho elaborado nos rios Mogi Guaçu e Pardo, envolvendo o trecho estudado, foi desenvolvido em 1988 pela CETESB, denominado "AVALIAÇÃO DO QUADRO ATUAL DE CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO NOS RIOS MOGI GUAÇU E PARDO". Na verdade, foi uma continuidade do trabalho efetuado pela CETESB em 1980, visando atender às recomendações nele efetuadas, para nova avaliação das concentrações de mercúrio no sistema aquático.

Foram verificados níveis de contaminação por mercúrio na água e sedimento, contudo, a principal finalidade foi verificar os níveis de contaminação nas espécies de peixes de maior valor comercial. Das espécies de peixes capturados, verificou-se que a única espécie que apresentou valores de mercúrio acima do limite máximo recomendado para consumo humano, foi a *Serrasalmus spilopleura* (Pirambeba).

Quanto à contaminação da população consumidora de peixes da Bacia, foi constatada a presença de mercúrio, contudo, em quantidade não alarmante e nem suficiente para uma relação direta com o consumo de peixes, considerada sem significado toxicológico.

O trabalho ressalta que no tocante às águas, houve declínio nos níveis de contaminação de mercúrio, muito embora tenha-se verificado níveis variando de 0,25 a 2,1 $\mu\text{g Hg/L}$, considerado aceitável em relação ao limite estabelecido para abastecimento público que é de 2 $\mu\text{g Hg/L}$. O limite para preservação da vida aquática que é de 0,05 $\mu\text{g Hg/L}$, não foi avaliado.

No sedimento os níveis se mantiveram na faixa de 0,05 $\mu\text{g Hg/g}$ a 0,21 $\mu\text{g Hg/g}$, tendo sido registrado um ponto com 0,34 $\mu\text{g Hg/g}$.

BRADY (1989) destaca, conforme a Figura 2, a vulnerabilidade humana à toxicidade dos metais pesados, evidenciando que as fontes de metais pesados e sua ciclagem no ecossistema tem início no solo, passando pela planta, animal e no extremo o Homem, onde o acúmulo é maior.

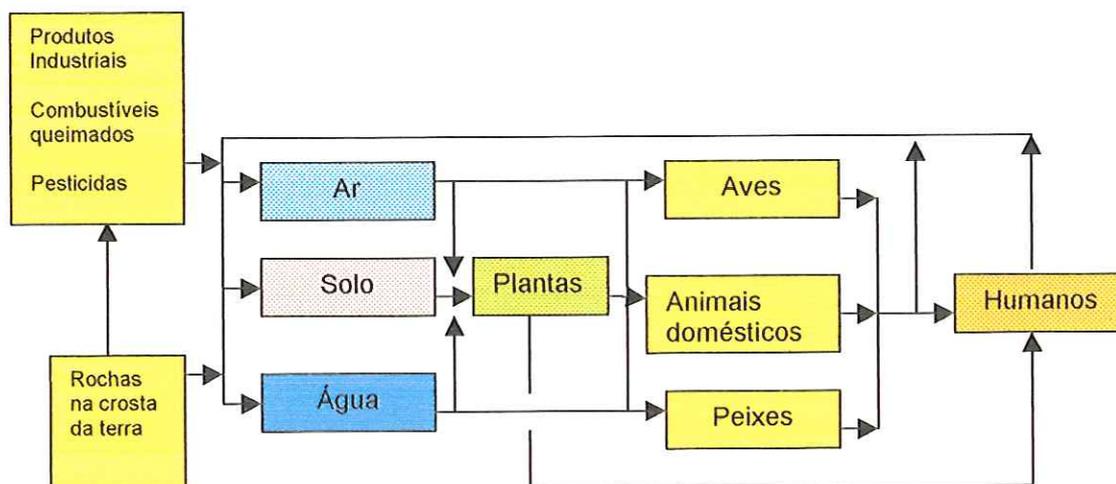


FIGURA 2 - Vulnerabilidade humana à toxicidade dos metais pesados

Fonte: BRADY (1989)

COELHO & GRECO (1998) afirmam que a contaminação por metais pesados em lagos e reservatórios está associada a praticamente todos os tipos de atividade humana. Na agricultura, por exemplo, os metais pesados estão presentes em pesticidas, fungicidas, preservativos de madeira e fertilizantes. A atividade minerária também está associada a um amplo espectro de metais pesados, principalmente as atividades metalíferas. As indústrias químicas e petroquímicas são responsáveis pela emissão de metais seja por emissões atmosféricas ou nos efluentes líquidos.)

Estes mesmos autores efetuaram estudos no Reservatório da Pampulha, em Belo Horizonte, para a determinação de teores de metais pesados em organismos zooplancônicos e na macrófita *Eichhornia crassipes* (aguapé). A justificativa para o estudo foi alicerçada no fato que os tributários, além de serem contaminados com esgoto sanitário, recebem efluentes de centenas de indústrias de pequeno e médio portes do Distrito Industrial de Contagem e chorume do aterro sanitário, operado pela Superintendência de Limpeza Urbana de Belo Horizonte.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4, comparando-os com concentrações aceitas para água e solos não poluídos e a dose letal.

TABELA 4 - Concentração de metais pesados (médias e desvios-padrão) encontrados no zooplâncton em, *Eichhornia crassipes*, (macrófita), as concentrações aceitas para água e solo não poluídos e a dose letal (LD50)

Metal	Zooplâncton	<i>Eichhornia crassipes</i>	água ¹	solo ²	LD 50 ³
	(ppm)				
Arsênico	1,35±0,42	0,14±0,02	5,00	90,70	6,00
Cádmio	0,97± 0,23	0,92±0,73	0,50	2,90	1,30
Mercúrio	-	0,31±0,13	0,10	-	1,50
Chumbo	22,51±17,91	7,98±2,65	25,00	65,50	70,00
Zinco	177,15±95,30	69,02±41,65	60,00	134,60	-

Fonte: adaptado de COELHO & GRECO (1998)

(Notas) ¹ água não poluída do Canadá, segundo o CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (1991);

² solo não poluído dos EUA, segundo GALBRAITH *et al.* (1995);

³ dose letal aguda, LD50, para mamíferos segundo BOWEN (1979).

5.2.2 Poluição Agrícola

Estima-se que aproximadamente 30 a 50% dos solos do planeta estejam afetados por poluentes provenientes de fontes difusas (LOAGUE *et al.*, 1998), uma vez que o uso intensivo do solo para a produção agrícola requer que sejam adicionados, em cada safra, compostos corretivos e complementos nutricionais, além de produtos químicos sintéticos, para controle de pragas e ervas daninhas, agrupados no que se chama de agrotóxicos.]

PRADO (1999) ressalta que, segundo a OMS, os agrotóxicos causaram, em 1985, danos em 500.000 pessoas, matando cerca de 5.000. A maioria dos danos ocorrem em países do terceiro mundo, por falta de informação adequada ou de treinamento para utilização correta dos agrotóxicos.]

BRANCO (1987) afirma que os fungicidas mais nocivos à ecologia e diretamente ao ser humano são os organomercuriais. Em geral estes fungicidas são aplicados nas sementes para protegê-las de parasitas durante o armazenamento e a germinação. Este mesmo autor comenta ainda que na época, a despeito da

proibição em 1965, esses compostos continuavam a serem utilizados no Brasil para aplicação direta na planta, como, por exemplo, no combate às pragas do tomateiro, razão pela qual praticamente todo tomate comercializado no país achava-se contaminado com mercúrio.

Segundo AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992), os metais pesados no solo podem estar adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca; incorporados na superfície; participando de reações de precipitação e dissolução; ligados a compostos orgânicos e na solução do solo. Estes autores afirmam que a maioria dos solos das regiões tropicais (latossolos podzólicos), devido ao seu elevado poder tampão, necessitam normalmente de grande quantidade de corretivos de acidez e de fertilizantes fosfatados.

[De acordo com ALLOWAY (1990) e KABATA PENDIAS & PENDIAS (1984), o aumento anormal de concentrações de metais no solo em regiões de atividade agrícola intensa e avançada sob o aspecto técnico, tem como fontes a aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos e inorgânicos, fertilizantes, corretivos e deposição atmosférica.]

Segundo AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992), a contaminação do solo por metais pesados provocada pela aplicação de fertilizantes (principalmente fosfatados), vem preocupando pesquisadores de diversos países e que no Brasil trabalhos dessa natureza são raríssimos, podendo citar o de LANGENBACH & SERPA (1985), que constataram pequenas concentrações de cádmio em fertilizantes fosfatados provenientes de Araxá (MG).

AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992) elaboraram um estudo para conhecer os teores de metais pesados em amostras de 8 corretivos, 3 formulações de NPK enriquecidos com zinco, um superfosfato triplo enriquecido com cobre, um termofosfato e uma rocha fosfatada, todos utilizados em Minas Gerais, cujos resultados encontram-se na Tabela 5. Avaliando os resultados, os autores selecionaram para a discussão os metais Cd, Pb, Ni, Cu e Zn. Com relação aos produtos, por apresentarem maior potencial de risco para o meio ambiente, escolheram: corretivo-resíduo Paracatu, Apatita de Araxá, termofosfato Yoorin e a formulação N-P-K + Zn (2-28-8- + 0,5% Zn), cujas conclusões foram:

- a formulação N-P-K + Zn, apresentou um teor de Pb superior aos mais elevados já encontrados em fertilizantes fosfatados, indicando ser resultante do material usado para o enriquecimento de Zn. Segundo ALLOWAY (1990), a faixa de concentração típica de Pb, para fertilizantes fosfatados, é de 7 a 225 µg Pb/g.

- o corretivo-resíduo Paracatu mostrou uma concentração de Pb maior que o dobro do limite já encontrado em calcários e uma quantidade de Zn extremamente elevada. Os teores elevados desses metais decorre do fato de tal produto resultar como resíduo do processo de mineração de Pb e Zn em Paracatu (MG). Segundo ALLOWAY (1990), a faixa de concentração típica de Pb e Zn para calcários é de 20 a 1.250 $\mu\text{g Pb/g}$ e de 10 a 450 $\mu\text{g Zn/g}$, respectivamente.
- a Apatita de Araxá e o Termofosfato Yoorin apresentam concentrações de Cd relativamente baixas em comparação com as rochas fosfatadas mais usadas para fabricação de fertilizantes fosfatados. No entanto, o mesmo não ocorre com o teor de Ni encontrado no Termofosfato Yoorin, certamente resultante do aditivo com o qual a rocha fosfatada é fundida. Segundo ALLOWAY (1990) a faixa de concentração típica de Ni para fertilizantes fosfatados é de 7 a 38 $\mu\text{g Ni/g}$.

Estudo semelhante ao efetuado por AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992), foi elaborado por MERMUT *et al.* (1996), em Saskatchewan, no Canadá. Os autores analisaram cerca de onze fórmulas diferenciadas de fertilizantes fosfatados (N-P-K e N-P-K + S) utilizadas na região de Saskatchewan e detectaram traços de 16 elementos, entre eles metais pesados como: Cd, Pb, Zn, Cu e Ni, naturalmente encontrados nas matérias primas que os compõem. Também foram analisados os mesmos elementos em solos de 13 regiões distintas da Província de Saskatchewan para comparação com o que foi encontrado nos fertilizantes.

Procura-se aqui destacar dos resultados e conclusões destes autores, além dos comentários referentes aos metais pesados de interesse ao presente trabalho, ou seja:

- as concentrações de Zn, Cd, e Pb encontrados nos solos estudados são altas, como é o caso do Zn que, em algumas regiões, ultrapassa a 100 mg Zn/kg.
- os autores afirmam que a poluição do solo em Saskatchewan causada pelos elementos detectados no solo estudado decorre do uso de fertilizantes fosfatados e recomendam, com base no estudo efetuado, a necessidade de determinar o grau de influência dos fertilizantes em solos, vegetais e águas no Canadá.

TABELA 5 - Valores médios de metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos utilizados em Minas Gerais

Produtos	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn	Cu
	µg/g					
Calcário						
Unaí (MG)	91	16,4	3,2	23,3	12,5	4,8
Arcos (MG)	53	8	2,4	27,3	78,1	2,6
Italva (MG)	46	11,5	3	26,2	15,2	4,3
Poté (MG)	149	19	2,6	23,3	35,7	11
Coromandel (MG)	188	17,1	3,1	27,9	12,5	4,8
Bocaiúva (MG)	201	12,3	3,4	27,2	39,9	2,6
Formiga (MG)	221	10,7	2,3	25,3	17	2,5
Corretivo (resíduo)						
Paracatu (MG)	2.867	11,4	51,9	2.817	10.220	121,7
Fertilizantes (N-P-K)						
(0-30-15+0,2% Zn)	306	20,6	5,4	55,4	2.220	32,6
(0-20-20+0,4% Zn)	176	13,8	2,7	37,7	3.115	33,6
(2-28-8+0,5% Zn)	792	30,3	14,6	275	5.385	72,9
Termofosfato Yoorin	2.220	3.300	3,1	65,3	374,5	44,1
Apatita Araxá	3.915	117,7	6,7	36,1	740,5	72,1
Superfosfato Triplo + Cu	300	24,6	4,4	17,9	810	4.265

Fonte: adaptado de AMARAL SOBRINHO *et al.* (1992)

[BRANCO (1987) afirma que os adubos sintéticos (superfosfatos) contém quantidades variáveis de impurezas, cuja remoção não é economicamente compensadora, entre elas metais como: cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco. Esses insumos podem conter metais pesados que se encontravam presentes nas rochas ou minerais que foram usados como matéria prima, por exemplo, no calcário usado para correção de pH de solos ácidos.] O autor ilustra sua abordagem apontando teores encontrados em superfosfatos comerciais, reproduzidos na Tabela 6.

[Para SINGH & STEINNES (1995), metais pesados no solo resultam do intemperismo das rochas que compõem o solo ou de fontes de contaminação antropogênicas. As fontes de contaminação de origem antropogênica no solo e nas águas para metais como As, Cd, Cu, Ni e Zn, são responsáveis por concentrações que excedem mais que o dobro às concentrações advindas das fontes naturais. No caso do Pb a razão é de 17 vezes maior. As fontes antropogênicas podem ser primárias como fertilizantes e corretivos, lodo de esgoto e pesticidas ou

secundárias, onde os metais são provenientes de fontes distantes como mineradoras, indústrias ou deposição de aerossóis.] A Figura 3 mostra esquematicamente diferentes tipos de contaminações antropogênicas do solo e das águas por metais.

TABELA 6 - Impurezas encontradas em superfosfatos comerciais

Elemento	Teores em $\mu\text{g/g}$
Arsênio	1,2 a 2,2
Cádmio	50 a 70
Cromo	66 a 243
Cobalto	0 a 9
Cobre	4 a 79
Chumbo	7 a 92
Níquel	7 a 32
Selênio	0 a 4,5
Vanádio	20 a 180
Zinco	50 a 1.430

Fonte: BRANCO (1987)

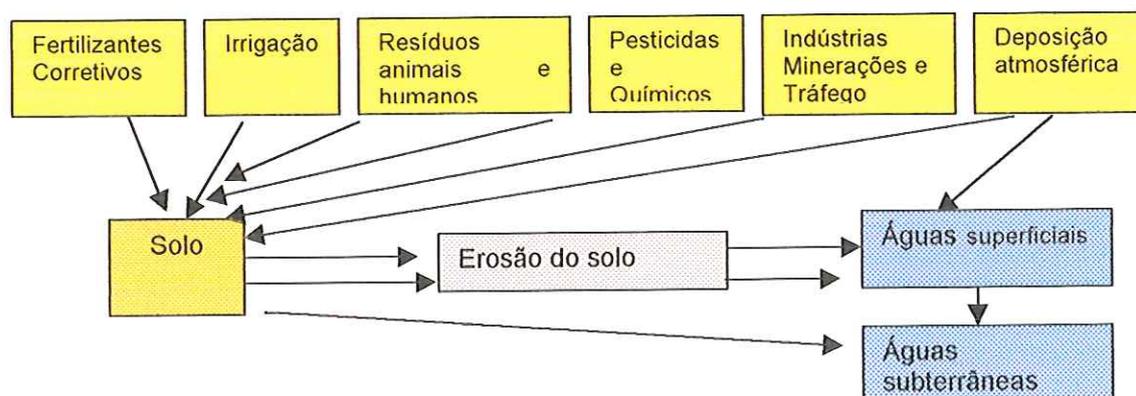


FIGURA 3 - Diferentes tipos de contaminações antropogênicas do solo e das águas por metais

Fonte: SINGH & STEINNES (1995)

O uso em larga escala de fertilizantes e corretivos causam a contaminação do solo e da água por conterem impurezas como metais pesados em concentrações significativas (SINGH & STEINNES, 1995). A concentração de metais em fertilizantes depende das concentrações desses metais nas rochas fosfatadas e também do ganho ou perda no processo produtivo. A Tabela 7 apresenta faixas de concentrações de metais pesados como As, Cd, Cu e Zn em fertilizantes nitrogenados, fosfóricos e N-P-K, além de calcários, que excedem aos limites para esses metais no solo.

TABELA 7 - Faixas de concentrações de metais pesados em fertilizantes e calcários

Elemento	Nitrogenados ¹	Fosfóricos ¹	NPK ²	Calcários ¹
	µg/g			
Cádmio	0,05 – 8,5	0,1 – 170	0,1 – 10	0,04 – 0,1
Cobre	< 1 – 15	1 – 300	4 – 38	2 – 125
Mercúrio	0,3 – 2,9	0,01 – 1,2	0,01 – 0,1	0,05
Níquel	7 – 34	7 – 38	9 – 20	10 – 20
Chumbo	2 – 27	7 – 225	10 – 130	20 – 1250
Zinco	1 – 42	50 – 1450	22 – 350	10 – 450

Fonte: ¹ KABATA PENDIAS & PENDIAS (1984); ² GUNNARSSON (1983)

5.2.3 Poluição Industrial

A escassez de água de boa qualidade, o controle ambiental mais incisivo e o efeito do trabalho de conscientização evidenciando a água como um recurso natural finito, tem tomado o solo um receptor alternativo para os resíduos orgânicos decorrentes de atividades antrópicas como as águas residuárias industriais, esgoto sanitário e biossólidos de estações de tratamento de efluentes líquidos. Do ponto de vista prático e econômico, a disposição correta desses resíduos em solos cultiváveis, em substituição aos insumos agrícolas, tem-se mostrado viável. No entanto, muitos desses resíduos não podem ser utilizados como adubos ou corretivos do solo por conterem metais pesados, em concentrações que podem oferecer risco ao meio ambiente e à saúde humana. Essa consciência tem suscitado grande interesse e necessidade em estudar o assunto, em especial nos centros mais avançados.

CHLOPECKA *et al.* (1996), por exemplo, estudaram as formas com que Cd, Pb e Zn se apresentam em solos de áreas onde encontra-se a maior concentração de indústrias metalúrgicas do sudoeste da Polônia, sujeitas a severas contaminações por metais, que apresentam faixas de contaminação para Cd, Pb e Zn que variam de 0,2 a 103, de 14 a 7.100 e de 20 a 10.000 mg/kg, respectivamente, chegando a ultrapassar os limites de tolerância para solos agrícolas. Estes autores apontam, entre suas conclusões, que os metais pesados estudados apresentam maior capacidade de troca catiônica em solos com pH menor que 5,6. Afirmam, também, que a mobilidade de metais no solo, oriundos de fontes, é maior que daqueles presentes nas rochas que originaram o solo.

RAMOS *et al.* (1994) estudaram a mobilização de Cu, Pb, Cd e Zn em solos nas imediações do Parque Nacional de Doñana (Espanha) e afirmam que nas últimas décadas as atividades humanas têm, continuamente, aumentando os níveis de metais pesados no ambiente. Os autores afirmam ser a sedimentação de material particulado a fonte poluidora mais significativa para o sistema aquático e que a forma de identificar como o metal se apresenta quimicamente no sedimento ou no solo, sua mobilidade e concentração, tem papel preponderante na determinação das fontes, grau de poluição e mecanismos de dispersão, especialmente em áreas de proteção.

LENA *et al.* (1997) estudaram a concentração e distribuição de 11 metais, dentre eles Cd, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni e Zn, em 40 perfis de solos da Flórida, cujos níveis obtidos encontram-se abaixo da média dos solos dos EUA. No entanto, comentam que a contaminação do solo, águas e plantas por traços de metais é de grande interesse ecológico mundial devido à possibilidade de influenciar na cadeia alimentar, tornando-se importante conhecer o nível natural desses metais para entender seu comportamento bioquímico, sua migração e distribuição durante a pedogênese.

Tem-se investigado ainda os valores naturais em solos do Reino Unido, Holanda, Índia, Oeste Europeu e República da China. Esses países estão preocupados com o uso prolongado e efeitos à saúde decorrentes da deposição ácida, lodos de esgotos e a fertilização intensa, relacionados com a agricultura e atividades industriais.

Estima-se que para metais pesados como Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, e Zn a taxa de mobilização associada com atividades industriais apresenta fator 10 vezes maior que a taxa de mobilização do ciclo natural. Isso é causado pelo resíduo metálico

contaminado de mineradoras ou de atividades industriais como indústria química, refino de óleo, galvanizadoras e de fertilizantes (SINGH & STEINNES, 1995).

Os impactos da mineração de metais e metalurgia quanto à contaminação do solo é extensivamente documentado. SINGH & STEINNES (1995) encontraram no solo, perto de uma fundição de zinco na parte ocidental da Noruega, altas concentrações de metais pesados, similar a outros pesquisadores, conforme mostra a Tabela 8.

TABELA 8 - Concentração de metais pesados na superfície de solos vizinhos a metalúrgicas

Localização	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	mg/kg					
Odda, Noruega	114	1.250	4,2	34	1.200	21.660
Avonmouth, Reino Unido	32	-	-	-	600	5.000
Sudbury, Canadá	-	2.071	-	3.309	84	75
Kellog, EUA	140	-	-	-	7.900	29.000
Glogow, Polônia	1	855	-	-	390	90

Fonte SINGH & STEINNES (1995)

5.2.4 Poluição Industrial Sucroalcooleira

A agroindústria sucroalcooleira é responsável por significativas quantidades de resíduos sólidos e líquidos. Segundo GLÓRIA (1990), são produzidos de 300 a 1.100 kg de resíduos e 600 a 6.000 litros de águas residuárias por tonelada de cana processada. Assim, o potencial poluidor desses resíduos, embora de origem orgânica, é alto e seu manejo inadequado representa um grande risco ambiental.

A forma encontrada para a destinação desses resíduos, considerada a mais adequada sob o aspecto ambiental, foi a de utilizá-los para irrigar e fertilizar o solo das lavouras de cana-de-açúcar. Com isso, conseguiu-se bons resultados agrícolas e grande redução na utilização de adubos minerais, o que resultou em menores custos, viabilizando investimentos em máquinas e equipamentos, possibilitando o aprimoramento técnico.

Os resíduos líquidos e sólidos de maior importância ambiental, gerados em usinas de açúcar e álcool, são:

- resíduos líquidos
 - vinhaça ou vinhoto

- água de lavagem de cana, pisos e equipamentos (gerais)
- águas condensadas dos evaporadores e colunas barométricas
- resíduos sólidos
 - torta de filtros
 - fuligens
 - cinzas
 - lodos da decantação de água de lavagem

Na região de estudo é praticada a aplicação de resíduos orgânicos (torta de filtro, vinhaça, fuligens, água de lavagem e lodo de decantadores de água de lavagem de cana-de-açúcar) provenientes de 6 usinas de açúcar e de álcool, para a fertilização do solo das lavouras de cana-de-açúcar.]

5.2.4.1 Caracterização do Processo Produtivo

A cana-de-açúcar após a colheita e o transporte é descarregada em mesas de alimentação, dimensionadas na forma de planos inclinados com ângulo ascendente de 45° para favorecer, na medida em que a cana é arrastada até a esteira transportadora, a remoção da terra trazida da lavoura que, através de grelhas existentes na mesa, passa para o piso da mesa, de onde é retirada por lavagem com água. Surgem, então, as águas de lavagens do piso das mesas alimentadoras, quantificadas em 1 m³/t de cana. Há usinas que efetuam a lavagem borrifando água sobre a cana, na parte mais elevada da mesa. Nesse caso tem-se água de lavagem de cana propriamente dita, cuja vazão é da ordem de 2,0 a 3,0 m³/t de cana lavada (dados de vazão levantados junto às usinas da área estudada).

Essas águas de lavagens de cana-de-açúcar ou de piso das mesas, após decantação, podem ser mantidas em circuito fechado ou destinadas diretamente à lavoura. O lodo gerado, 15 a 40 kg/t de cana (GLÓRIA, 1990), é removido das unidades de decantação para a aplicação no solo. Cabe ressaltar que na região de Ribeirão Preto, há cerca de 5 anos, a maioria das usinas eliminaram a lavagem de cana. Na época utilizava-se de 3 a 5 m³/t de cana para mesas alimentadoras de 45° e de 7 a 10 m³/t para outros tipos de mesas (COPERSUCAR, 1983).

Uma vez transposta à mesa alimentadora, a cana-de-açúcar é conduzida por esteiras até os picadores, seguidos dos desfibradores e entrando no processo de extração do caldo, por esmagamento em temos de moendas com até seis estágios ou por difusão. O caldo extraído é peneirado e clarificado por aquecimento, auxiliado pela adição de polímeros e cal. As impurezas removidas, de

20 a 40 kg/t de cana (GLÓRIA, 1990), denominadas torta de filtro, são desaguadas em filtros rotativos à vácuo.

É comum incorporar-se à torta, cinzas, decorrente da queima de bagaço, utilizado para aquecimento das caldeiras e fuligens (carvão), removidas pelos equipamentos de controle de material particulado dos gases emitidos pelas caldeiras. A geração desses resíduos por tonelada de cana, segundo GLÓRIA (1990) é da ordem de 2 a 4 kg e de 0 a 14 kg, respectivamente.

O caldo clarificado é destinado à produção de açúcar ou de álcool. Na primeira alternativa é concentrado por evaporadores de múltiplo efeito (cinco estágios) à vácuo, surgindo nessa etapa as águas condensadas ou de colunas barométricas, que arrastam condensados do último estágio de evaporação com resíduos de açúcar. As águas condensadas dos demais estágios são utilizadas no processo de extração de caldo na embebição do bagaço das moendas para auxiliar na remoção da sacarose ou mesmo para realimentar as caldeiras (nesse caso, são aproveitadas apenas as águas dos dois primeiros estágios). Geralmente essas águas têm outros usos internos, como a lavagem do piso de mesas alimentadoras de cana, lavagem de fuligens nos equipamentos de controle de poluição do ar das caldeiras ou são mantidas em circuito fechado. Raramente são aplicadas no solo com a finalidade de adubação, mesmo porque são pobres em nutrientes, prestando-se apenas à irrigação. Há usinas que adotam esse método por ser uma forma de disposição que dispensa tratamento prévio, indispensável quando o receptor é um corpo hídrico.

No setor de produção de álcool o caldo clarificado e pré-evaporado, passa pela etapa de fermentação em dornas, onde ocorre a transformação biológica do açúcar em álcool, cujo processo pode ser por batelada ou contínuo. Uma vez separado o fermento ou levedura do mosto (nome dado à mistura alcoólica na dorna), obtém-se o vinho que será submetido ao processo de destilação para extração do álcool. Surge então o resíduo líquido denominado vinhaça ou vinhoto, que possui coloração verde-castanha, alta turbidez, elevada concentração de sólidos sedimentáveis, rico em matéria orgânica e potássio, além de fósforo e nitrogênio em menor escala e traços de micronutrientes essenciais, como Mn, Cu, e Zn. A relação de vinhaça por litro de álcool produzido vêm reduzindo ao longo das últimas safras. Segundo a COPERSUCAR (1983), os volumes médios em 1979 eram de 13 a 17 L/L álcool. Atualmente, na região de Ribeirão Preto, pratica-se de 8 a 12 L/L álcool.

5.2.4.2 Caracterização dos Resíduos Orgânicos Gerados

Torta, cinzas, fuligens e lodo

Para GLÓRIA (1990), o uso da torta é indicado para correção orgânica, adubação de fósforo e nitrogênio, e deve ser utilizada preferencialmente no plantio e sempre que possível, aplicada no sulco. A fuligem e cinzas são fontes alternativas de potássio, indicadas também para o período de plantio, agregadas à torta. As características químicas destes resíduos são apresentadas na Tabela 9.

TABELA 9 - Características químicas da torta, cinzas, fuligens e lodo

Resíduo	Carbono Orgân. (g/t)	N (g/t)	P ₂ O ₅ (g/t)	K ₂ O (g/t)	CaO (g/t)	MgO (g/t)	SO ₄ (g/t)	SiO ₂ (g/t)
Torta de filtro	31 - 36	0,8 - 1,3	1,3 - 2,6	0,3	2,5	0,2 - 0,5	3,0 - 4,0	5,0 - 14
Cinzas	-	-	0,9	1,7	1,0	0,6	-	85,0
Fuligens	28 - 11	-	0,5 - 1,0	0,7 - 3,0	0,6 - 1,5	0,4 - 0,8	-	38 - 72
Lodo	26	0,2	0,1		0,1	0,2	-	-

Fonte: GLÓRIA (1990)

Segundo KORNDÖRFER & ANDERSON (1997), estudos sobre estes resíduos evidenciaram que, embora a torta não seja tão rica em fósforo e potássio como era de se esperar, contém apreciáveis quantidades de nitrogênio, cálcio e magnésio, conforme mostra a Tabela 10.

De acordo com a COPERSUCAR (1988), análises químicas têm revelado que a torta é um material relativamente pobre em constituintes minerais (70 a 75% de umidade, 25 a 30% de matéria orgânica e 1 a 2% de constituintes minerais). Porém, a aplicação de dosagens elevadas pode complementar as adubações minerais e as correções, fornecendo quantidades relativamente grandes de elementos, desde que colocada no fundo do sulco de plantio, junto à zona de desenvolvimento radicular da planta.

A alta vertiginosa do custo de fertilizantes minerais obrigou as usinas a adotarem o uso mais racional desse resíduo, utilizando-se de sistemas de aplicação que oferecem às plantas um aproveitamento total.

TABELA 10 - Composição química da torta de filtro

Elemento	kg/t	% matéria seca
N	12,00	1,20
P	8,70	0,87
K	5,00	0,50
Ca	28,00	2,86
Mg	3,00	0,30
S	11,70	1,17
Mat. Orgânica	600,00	60,00
Relação C/N	28	28

Fonte: COPERSUCAR (1988) e CERRI *et al.* (1988)

Desse modo a economia em NPK resulta em redução no custo da fertilização mineral, valendo-se ainda, do Ca e Mg para eliminar o uso do calcário nas correções do pH do solo.

O lodo tem sua origem nos decantadores de águas de lavagens de cana-de-açúcar, de equipamentos e de pisos na razão de 15 a 40 kg/t de cana-de-açúcar. Segundo GLÓRIA (1990), devido à sua pobreza em nutrientes e grande potencial de disseminação de ervas daninhas, presta-se como material de cobertura em áreas onde a camada superficial do solo foi retirada, ou mesmo em aterros. Com a redução dos incentivos financeiros ao setor canavieiro, esse tipo de resíduo, por questões de redução de custos, tem sido lançado em áreas próximas do setor produtivo, nem sempre apropriadas, ficando muitas vezes sujeitos ao arraste pelas águas pluviais.

Vinhaça ou vinhoto

A vinhaça, embora não contenha vírus ou bactérias patogênicas (SAMUELS, 1982), não pode ser lançada em corpos d'água devido ao elevado percentual de matéria orgânica que provoca sérias alterações na Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). A Portaria Minter nº 158/78 proíbe o lançamento em corpos d'água.

Toda vinhaça gerada é lançada no solo como fertilizante, num processo denominado fertirrigação. As taxas de aplicação adotadas variam de 40 a 150

m³/ha, condicionadas às características e carências do solo receptor, bem como às necessidades nutricionais da planta (COPERSUCAR, 1979).

Segundo HASSUDA (1989), a fertirrigação atualmente passou a ser praticada considerando o teor de potássio, sendo recomendado até 350 kg K₂O/ha.

A vinhaça ou vinhoto resulta da destilação do álcool e é um efluente rico em matéria orgânica e potássio, além de fósforo e nitrogênio em menor escala e traços de micronutrientes essenciais, como Mn, Cu, e Zn. Por esse motivo é aproveitada para adubação do solo em áreas de cultivo de cana-de-açúcar (FERREIRA & MONTEIRO, 1987 e CERRI *et al.*, 1988). A composição química, segundo os autores, encontram-se na Tabela 11.

TABELA 11 - Composição química da vinhaça

Elemento	Vinhaça
N (kg/m ³)	0,33 – 0,48
P (kg/m ³)	0,04 – 0,27
K (kg/m ³)	1,75 – 2,83
Ca (kg/m ³)	0,41 – 1,04
Mg (kg/m ³)	0,20 – 0,35
S (kg/m ³)	0,45 – 0,55
Cu (ppm)	2 - 5
Zn (ppm)	3 - 50
pH	3,5 – 4,5
Matéria orgânica (%)	19,1 - 4,5
Relação C/N	15

Fonte : FERREIRA & MONTEIRO (1987) e CERRI *et al.* (1988)

A composição química da vinhaça é variável e depende de fatores que vão desde a qualidade da matéria prima processada, natureza do mosto, tipo, operação das destilarias e equipamentos. No entanto, é o tipo do mosto que apresenta variações consideráveis, conforme mostra a Tabela 12.

Segundo GLÓRIA (1990), a adição de vinhaça no solo, dependendo se suas características químicas, afeta principalmente os seguintes parâmetros do solo:

- aumento do pH;
- aumento da disponibilidade de nutrientes, principalmente dos teores disponíveis de potássio e ferro;
- aumento de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica;

- aumento da condutividade elétrica;
- aumento da atividade microbiana.]

TABELA 12 - Teores de N-P-K, em função da natureza do mosto

Elemento	Tipo de mosto kg/m ³ (média)		
	Melaço	Misto	Caldo
Nitrogênio (N)	0,39 - 1,04 (0,71)	0,28 - 1,04 (0,63)	0,17 - 0,65 (0,32)
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,05 - 0,18 (0,09)	0,02 - 0,09 (0,05)	0,02 - 0,07 (0,05)
Potássio (K ₂ O)	2,60 - 7,25 (4,40)	0,86 - 3,42 (2,32)	0,86 - 1,77 (1,25)

Fonte: COPERSUCAR (1979)

melaço – resíduo açucarado do processo de clarificação do açúcar.

misto – melaço acrescido de caldo de cana.

caldo – caldo de cana.

Os efeitos mais notáveis da aplicação da vinhaça para a cana são o aumento da produtividade e do teor de açúcar, contudo, doses excessivas de vinhaça podem causar efeitos adversos, sendo um deles a redução de açúcar no caldo (GLÓRIA, 1990). A aplicação de vinhaça supre as necessidades essenciais de nutrientes da planta, além de reduzir o custo de fertilizantes, conforme mostra a Tabela 13.

TABELA 13 - Valor fertilizante da vinhaça

Elemento	Vinhaça 150 m ³ /ha (kg/ha)	Valor do Fertilizante Equivalente	
		Fertilizante	US\$
N	61	Uréia	16,98
P	40	Fosfato-Tri-Sódio	11,23
K	343	Cloreto de Potássio	36,21
Ca	108	-	-
S	80	Gypsum	6,09
C	4,4	Sulfato de Cobre	5,94
Mn	0,9	Sulfato de Manganês	0,32
Zn	4,0	Óxido de Zinco	1,63
Total			78,40

Fonte: FERREIRA & MONTEIRO (1987)

A vinhaça é comumente aplicada por aspersão no solo da área de cultivo de cana-de-açúcar recém-colhida e durante os períodos mais críticos da estação seca.

Tem-se observado rendimento acima de 30% na produção de cana-de-açúcar com o uso de vinhaça para a taxa de aplicação de 150 m³/ha (COPERSUCAR, 1979).

CAMARGO *et al.* (1983) efetuaram estudos com amostragem de solo em uma área homogênea de Latossolo Vermelho escuro, textura média, da Usina São Martinho, município de Pradópolis (região de Ribeirão Preto), em glebas que receberam vinhaça por longo tempo. Características químicas e físicas foram levantadas nas parcelas tratadas e comparadas com uma área testemunha que não recebeu vinhaça.

Com relação aos micronutrientes metálicos, os autores comentam que, embora a vinhaça seja um resíduo com teores baixos de micronutrientes, eles estão presentes e podem alterar a sua disponibilidade no solo. Os valores médios encontrados na vinhaça de Zn, Cu, Mn e Fe foram 0,53 kg/100 m³, 0,43 kg/100 m³, 0,58 kg/100 m³ e 4,3 kg/m³, respectivamente. Admitindo válidos esses valores para as quantidades de vinhaça lançadas nas áreas durante vários anos, considerando que a extração feita pelo método DTPA-EDTA (Ácido Dietilenotriaminopentaacético-Ácido Etilenodiamintetraacético) foi muito menor que a quantidade aplicada no solo, dessa forma, concluiu-se que houve:

1. retenção de micronutrientes nos colóides do solo e precipitação de formas oxidadas, no caso do Fe e Mn;
2. perdas por lixiviação e
3. retiradas pelas colheitas.

Os autores deixam evidente que os teores de micronutrientes do solo das quatro glebas estudadas aumentaram em relação aos da gleba testemunha. Verificaram ainda que o aumento se configurou, também, em profundidade, indicando translocação dos micronutrientes ao longo do perfil. A Tabela 14 apresenta dados extraídos do trabalho de CAMARGO *et al.* (1983).

MILLIONI *et al.* (1999) estudaram o cultivo de cana-de-açúcar em dois tipos de solos, Podzólico Vermelho Amarelo (40 t de cana-de-açúcar/ha) e Terra Roxa Estruturada (30 t de cana-de-açúcar/ha), com lodo de esgotos sanitários da ETE de Barueri – SP, bem como, o desenvolvimento de técnicas instrumentais para monitorar os impactos ambientais decorrentes de metais pesados e de carga orgânica. Os resultados obtidos para a concentração de metais do lodo seco, em µg/g (Pb – 265, Cd – 26, Cu – 905, Ni – 445 e Zn – 1.880), nas taxas de aplicação adotadas, para os respectivos tipos de solo, mostraram que o lodo aplicado no sulco de plantio ou nas entrelinhas da cana-soca, não é potencialmente danoso ao

homem. Os autores afirmam que houve aumento nos teores de Cu, Zn, e Cd no solo, mas sem efeito nos teores de Ni, Pb, e Mn, tendo como referencial os limites estabelecidos por PEPIN & COLEMAN (1984), que indicam as seguintes faixas, em $\mu\text{g/g}$: Pb (100 – 400), Cd (3 – 8), Cu (60 – 125), Ni (100), Zn (70 – 40) e que o solo Terra Roxa Estruturada revelou maior poder tampão em reter os metais pesados, em relação ao Podzólico Vermelho Amarelo, levando a teores biodisponíveis menores.

TABELA 14 - Teores de Zn, Cu, Fe e Mn solúveis em DTPA – EDTA em glebas que receberam diferentes tratamentos de vinhaça por longo tempo

Gleba	Vinhaça aplicada (m^3/ha)	Amostra e profundidade (cm)	Zn	Cu	Fe	Mn
			$\mu\text{g/g}$			
QE	Testemunha	0 – 15	0,6	1,2	29,9	4,3
		60 – 100	0,4	0,4	7,7	0,7
QA	28.000	0 – 15	2,4	4,1	128,0	7,5
		60 – 100	2,2	1,9	101,9	5,1
QB	10.000	0 – 15	0,7	1,5	34,5	3,4
		60 – 100	0,4	0,4	8,5	1,9
QC	28.000	0 – 15	1,7	1,3	32,6	7,3
		60 – 100	1,0	1,4	65,3	3,3
QD	43.000	0 – 15	2,8	3,6	111,8	7,8
		60 – 100	1,3	0,7	77,0	5,0

Fonte: adaptado de CAMARGO *et al.* (1983)

5.2.5 Remoção de Micronutrientes pelos Vegetais

KIEHL (1985) afirma que os elementos considerados micronutrientes são sete: ferro, cobre, manganês, zinco, boro, molibdênio e cloro, cujas fontes são os minerais e a matéria orgânica. Micronutrientes são elementos químicos essenciais que as plantas exigem em pequeníssimas quantidades; por esse motivo o autor não recomenda empregar os termos: microelemento, elemento, elemento menor ou elemento traço, no lugar de micronutriente, pelo fato de nem sempre serem nutrientes.

BRADY (1989), menciona que zinco, cobre, manganês e níquel possuem características químicas semelhantes e suportam reações idênticas nos solos, ou

seja: são influenciados pelo pH, pela matéria orgânica e pelas condições de oxidação-redução do solo. Em pH igual ou superior a 6,5 adquirem tendência a lenta assimilação pelos vegetais, principalmente quando se acham presentes sob formas oxidadas ou de valência elevada. Nessa condição, grande quantidade desses elementos será retida pela maioria dos solos.

Mercúrio, cádmio e chumbo são elementos não essenciais ao crescimento vegetal. Compostos inorgânicos de mercúrio adicionados ao solo reagem com a matéria orgânica e minerais argilosos formando compostos insolúveis que não são assimiláveis pelos vegetais em crescimento. O mercúrio torna-se assimilável pelos vegetais, a partir do solo, quando na forma de metilmercúrio.

Não se conhece com profundidade as reações químicas do cádmio no solo. Porém, sua captação é elevada em solos ácidos e, em geral, reduzida pela calagem, presença de matéria orgânica, argilas silicatadas, hidróxidos de ferro e de alumínio e por carência de aeração do solo. As folhas de certos vegetais, como o tomate, podem conter concentrações de cádmio indesejáveis ao consumo humano ou animal, embora o vegetal não apresente sintomas de toxicidade.

O chumbo existente no solo é praticamente inassimilável pelos vegetais, é quase insolúvel no solo quando não se encontra em meio ácido, permanecendo na superfície. Assim como os demais metais, a calagem reduz a assimilabilidade e sua captação pelos vegetais.

Biossólidos destinados como complementares de nutrientes e condicionadores do solo vem sendo, recentemente, utilizados com maior intensidade na agricultura. Entretanto, o fato de apresentarem concentrações de determinados metais, poderão ter grande influência na solubilidade de metais presentes no solo natural. É vital saber como a correção orgânica influencia o comportamento dos metais no solo no que se refere à disponibilidade para os vegetais, tanto para solos contaminados por metais quanto para solos não contaminados (SHUMAN, 1999).

ZUÑINO & MARTIN² apud KIEHL (1985) evidenciam que metais pesados como cromo, mercúrio, chumbo, níquel, bário e outros são, mesmo em quantidades pequenas, tóxicos ao solo e por consequência às plantas e animais. O controle da toxicidade é geralmente feito pela aplicação de fertilizantes orgânicos devido à

² ZUÑINO, H. & MARTIN, J.P. (1977). Metal – binding organic macromolecules in soil. *Soil Science*: 123: 65-67 apud KIEHL, J.E. (1985). *Fertilizantes Orgânicos* – Editora Agronômica “Ceres” São Paulo.

propriedade do húmus em fixar esses elementos, complexar ou quelar (propriedade que certos compostos orgânicos tem de envolver um elemento metálico tornando-o pinçado, seqüestrado ou quelado). Os quelados são excelentes fontes de micronutrientes disponíveis no sistema biológico. Os autores recomendam também a calagem como corretivo de toxicidade do solo.

BRADY (1989) destaca a influência do calcário sobre a redução da toxicidade de certos metais pesados, como chumbo, zinco, cádmio e níquel. Em geral esses elementos são menos solúveis sob condições alcalinas do que ácidas. Isso significa que apresentam menor aptidão para serem captados pelos vegetais quando o pH do solo é igual ou superior a 7. Mostra também o perigo de aplicar-se resíduos com concentrações elevadas desses metais em solos ácidos.

Os metais reagem com a matéria orgânica formando complexos tanto com a fração sólida, que adsorve metais, quanto com a fração dissolvida, que complexa os metais. Esta característica resulta em redução de disponibilidade de zinco para os vegetais (SHUMAN, 1999). Embora a adsorção de zinco pelos colóides inorgânicos do solo, tais como óxidos de ferro, seja importante na disponibilidade de zinco, WHITE & CHANEY³ apud SHUMAN (1999) encontraram que a matéria orgânica foi mais efetiva na remediação dos efeitos tóxicos do zinco causados aos vegetais. A remoção de matéria orgânica do solo reduz a capacidade de adsorção de zinco pelo solo, o que leva a concluir que a matéria orgânica é um dos componentes mais importantes para a retenção de zinco.

A disponibilidade de metais pesados para os vegetais é inversamente proporcional ao pH e a aplicação de bio-sólidos no solo pode aumentar a absorção de metais pelos vegetais em solos ácidos. Normas da USEPA (1989) não permitem o lançamento de bio-sólidos em solos com pH menor que 6,5. Estas normas exigem que seja feita a calagem do solo para que passe a ter pH maior que 6,5 antes da aplicação dos bio-sólidos para uso agrícola. A calagem de solos que recebe bio-sólidos reduz a absorção de cádmio, zinco e em menor quantidade de cobre e chumbo (BASTA & SLOAN, 1999).

A solubilidade de metais pesados em solos tratados com bio-sólidos depende da concentração de metais no bio-sólido, das propriedades de adsorção

³ WHITE & CHANEY (1980) apud SHUMAN, L.M. (1999). Organic waste amendements effect on zinc fractions of two soils. *Journal of Environmental Quality*. 28(5): 1442-1447.

do biossólido, do solo e da formação de precipitados insolúveis (SOMMERS *et al.* 1987,⁴ apud BASTA & SLOAN, 1999).

Segundo SOBRAL (1983), a extração dos micronutrientes pela cultura da cana-de-açúcar é influenciada por fatores como: idade da planta, tipo de solo e pela variedade da cana-de-açúcar.

PRADO (1999), valendo-se de informações de imagens de satélite de 1997, aponta que 89,4% (2.246 km²) da área em estudo é constituída por solos tipo Latossolo Roxo e Latossolo Vermelho Amarelo e que 63% da área está ocupada por culturas de cana-de-açúcar

A Tabela 15 apresenta dados relativos à extração desses micronutrientes pela cana-de-açúcar, variedade CB 41-76, cultivada em São Paulo, para os tipos de solos citados.

TABELA 15 - Extração de nutrientes pela cana-de-açúcar cultivada em solos Latossolo Roxo e Latossolo Vermelho Amarelo

Micronutriente	Ciclo	Solo (g/t)	
		Lat. Roxo	Lat. V. Amar
Cobre	cana-planta	1,98	2,22
	cana-soca	2,35	3,84
Manganês	cana-planta	10,83	13,23
	cana-soca	7,11	8,45
Zinco	cana-planta	4,46	4,76
	cana-soca	2,60	3,49

Fonte: adaptado de KIEHL (1985)

5.2.6 Poluição Urbana

De acordo com SINGH & STEINNES (1995), os metais contidos no lodo de esgoto sanitário quando aplicado em solos agrícolas podem causar contaminação do solo, da cultura e das águas superficiais e subterrâneas. Estima-se que a cada ano 42% de lodo (2,35 milhões de toneladas) produzidos nos Estados Unidos são aplicados em solo agrícola e que 40% de lodos produzidos na Europa Ocidental

⁴ SOMMERS *et al.*, 1987 apud BASTA, N.T. & SLOAN, J.J. (1999). Bioavailability of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids. *Journal of Environmental Quality*. 28(2): 633-638.

(2,36 milhões de toneladas) tem o mesmo destino. O lodo apresenta concentrações consideráveis de metais pesados que podem persistir por longo tempo depois da aplicação. Concentrações típicas de metais pesados em lodos de esgoto sanitário de vários países industrializados são apresentados na Tabela 16.)

A aplicação de lodo de esgoto no solo resulta, muitas vezes, em acréscimo da concentração de metais pesados, na cadeia alimentar, particularmente de Cd, Cu, Ni e Zn, considerados fitotóxicos. No entanto, a extensão da contaminação de solos, águas e eventualmente da cadeia alimentar depende da concentração do metal no lodo aplicado, do tipo do solo, topografia, clima, vegetação e pH do solo (SINGH & STEINNES, 1995).

TABELA 16 – Faixas de concentrações de metais pesados em lodo de esgoto sanitário

País	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(mg/kg)					
EUA	3 - 3.410	84 - 10.400	0,5 - 10.600	2 - 3.520	13 - 19.730	101 - 27.800
Inglaterra	60 - 1.500	200 - 8.000	-	20 - 5.300	120 - 3.000	700 - 49.000
Noruega	1 - 14	57 - 1.650	0,6 - 290	5 - 272	5 - 432	57 - 1.567
Dinamarca	5 - 58	106 - 2.264	2,7 - 38	17 - 327	188 - 3.898	1.218 - 17.414
Alemanha (ex-ocid)	4 - 193	17 - 4.824	4 - 24	1 - 1.930	1 - 1.930	25 - 7.588

Fonte: SINGH & STEINNES (1995)

6 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

6.1 Localização

A área de estudo localiza-se na porção norte/noroeste da Bacia do rio Pardo (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos UGRHI 4), no Baixo Pardo, nas sub-bacias 1 e 2, denominadas “ribeirão São Pedro/ribeirão da Floresta” e “ribeirão da Prata/ribeirão Tamanduá”, respectivamente.

Esta área compreende o trecho do rio Pardo que se estende do ponto de monitoramento da CETESB, PD 2040, na Ponte da Rodovia Cândido Portinari, município de Ribeirão Preto, até o PD 2060, cerca de 50 km à jusante, na ponte da Rodovia Vicinal Pontal-Cândia, no município de Pontal (Figura 4). O rio Pardo tem como principais tributários o ribeirão Soledade ou Santa Bárbara e o ribeirão São Pedro, na margem direita, e o ribeirão Preto, na margem esquerda, abrangendo áreas dos seguintes municípios: Brodosqui, Cravinhos, Jardinópolis, Pontal, Ribeirão Preto, Sales Oliveira e Sertãozinho.

6.2 Aspectos Climáticos

Segundo MONTEIRO (1973), na região onde se localiza a área de estudo há uma acentuada participação da corrente Tropical Atlântica, o que caracteriza o clima tropical seco. A característica fundamental desta área lhe é conferida pela existência de um período seco muito nítido, consistindo-se na área de inverno mais nitidamente seco do Estado de São Paulo.

Para a caracterização local das chuvas foram obtidos dados de pluviosidade do DAEE, medidos no posto pluviométrico C4-034 – Ribeirão Preto, localizado na Bacia do ribeirão Preto (21°13' S, 47°52' W e 580 m de altitude). Adotou-se como pluviosidade a média mensal plurianual entre os anos de 1978 e 1997, mesmo período dos dados obtidos nos 2 pontos da rede de monitoramento de qualidade de água da CETESB.

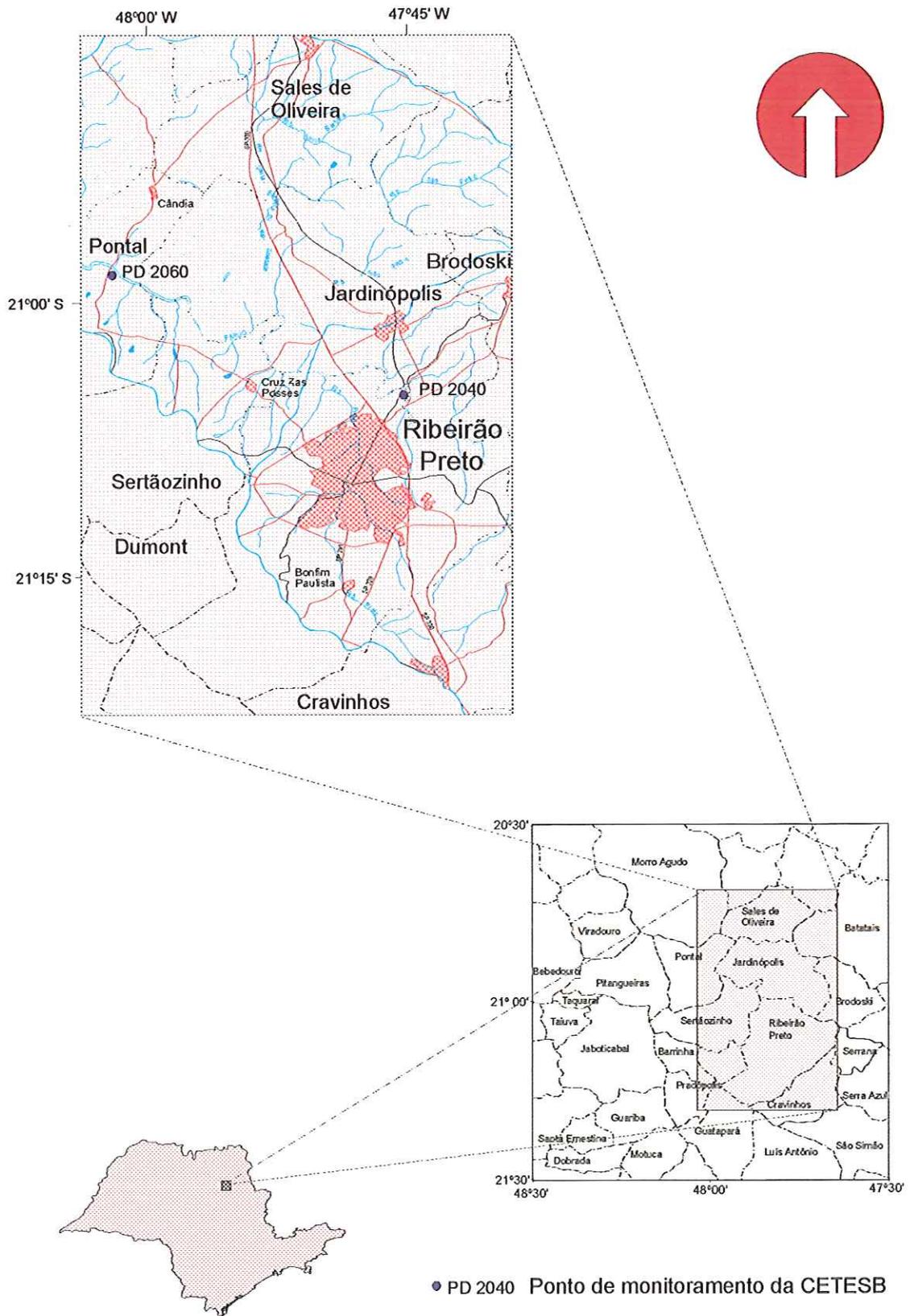


FIGURA 4 - Localização da área de estudo

A pluviosidade média anual na área é de 1.450 mm, sendo 1983 o ano mais chuvoso da série (2.207 mm) e 1985 o mais seco (853 mm). O período dos meses mais chuvosos da série encontra-se entre a metade da primavera até o final do verão (Figura 5), onde as médias mensais variam entre pouco mais de 100 até cerca de 280 mm, sendo dezembro o mês mais chuvoso (máxima de 456,4 mm em 1986). Já o período mais seco encontra-se no inverno, entre os meses de junho a agosto, com médias não ultrapassando os 35 mm, sendo agosto o mês mais seco (mínimo de 0 mm em 9 anos da série).

A Figura 6 apresenta os valores de pluviosidade total anual de todos os anos da série

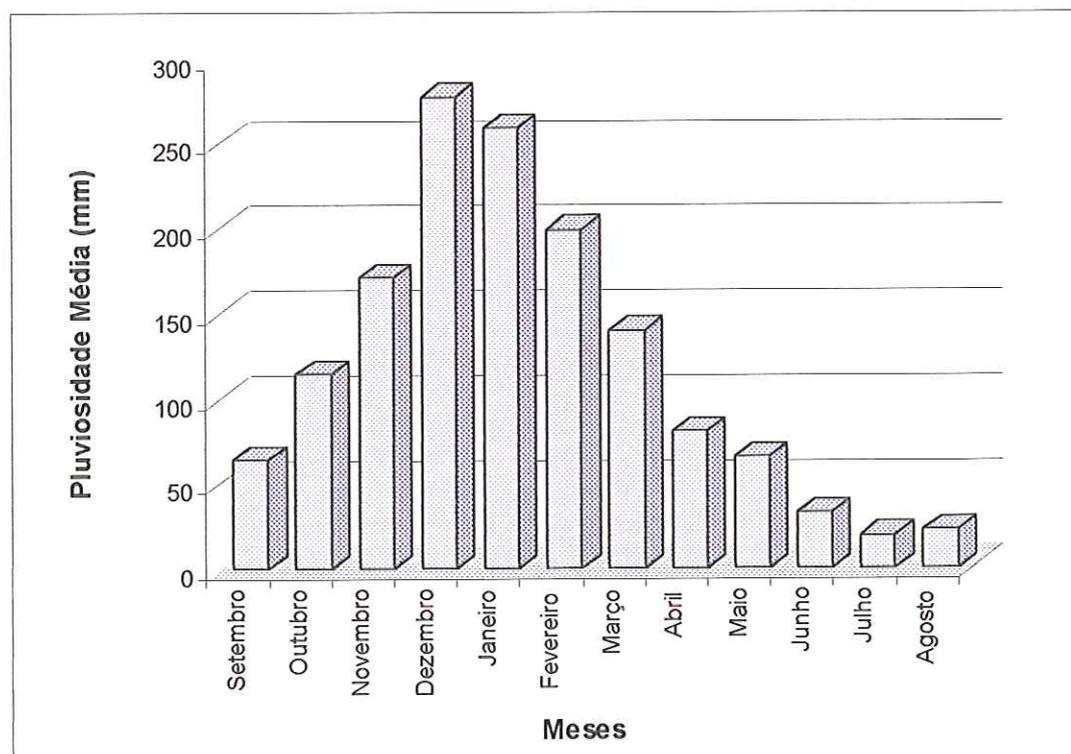


FIGURA 5 - Pluviosidade média mensal (1978 a 1997 - Posto C4-034 – Ribeirão Preto) Fonte: DAEE (1997)

6.3 Pedologia e Vegetação

A área de estudo localiza-se, segundo a divisão geomorfológica do Estado de São Paulo, nas Províncias das Cuestas Basálticas (reverso das cuestas) e do Planalto Ocidental (ALMEIDA, 1964).

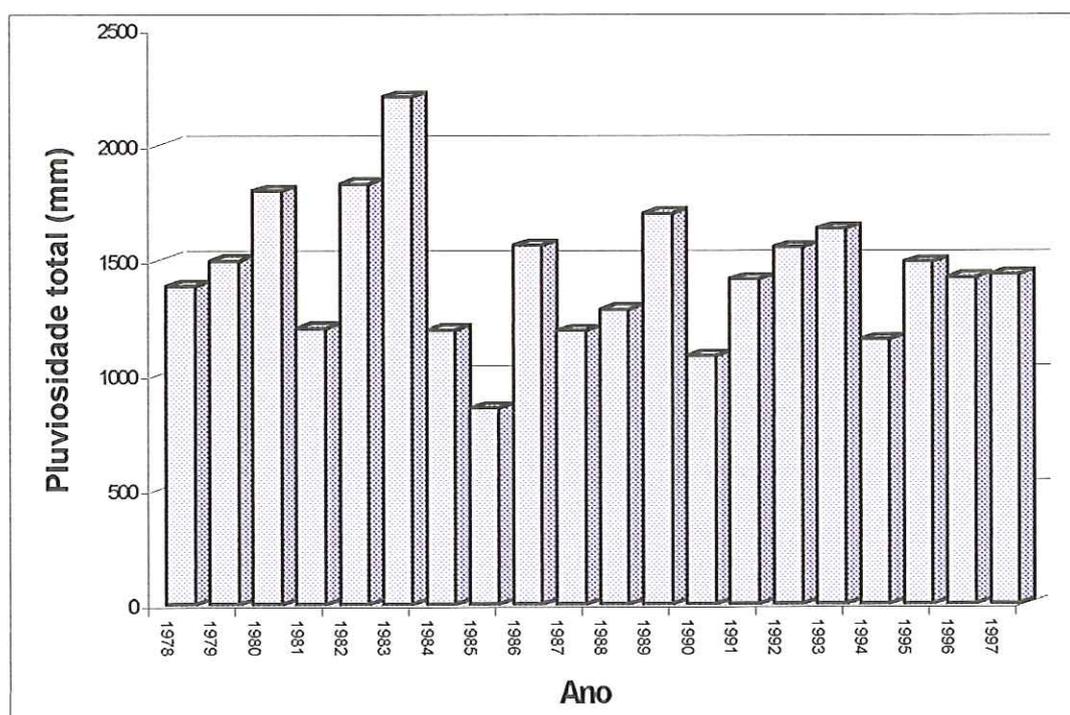


FIGURA 6 - Pluviosidade total anual (1978 a 1997 - Posto C4-034 – Ribeirão Preto)

Fonte: DAEE (1997)

A região sul e uma pequena parte da região noroeste da área de estudo estão na Província das Cuestas Basálticas, que apresenta como principais formas de relevo, nesta área os morros amplos e os morros arredondados. Estas formas caracterizam-se por topos arredondados e achatados, vertentes com perfis retilíneos à convexos e drenagem de padrão dendrítico de baixa à média intensidade (IPT, 1981).

O restante da área localiza-se no Planalto Ocidental, tendo como forma predominante as colinas amplas, com topos extensos e aplainados, vertentes com perfis retilíneos a convexos, drenagem de baixa densidade e padrão subdendrítico. Nesta área, junto às margens do rio Pardo e do ribeirão Preto, ocorrem as planícies aluviais (IPT, 1981).

De acordo com o “Mapa Pedológico do Estado de São Paulo” (OLIVEIRA *et al.*, 1999), predomina na região o Latossolo Vermelho (Latossolo Roxo). O mapa pedológico elaborado por PRADO (1999) (Figura 7), mostra que na área de estudo predomina o Latossolo Roxo. Afirma a autora que o Latossolo Roxo corresponde a 82,2% da área (2.044 km²), o Latossolo Vermelho Amarelo a cerca de 8,2%, os solos hidromórficos a 6,8 % e o restante (2,8 %) a areia quartzosa e solos litólicos.



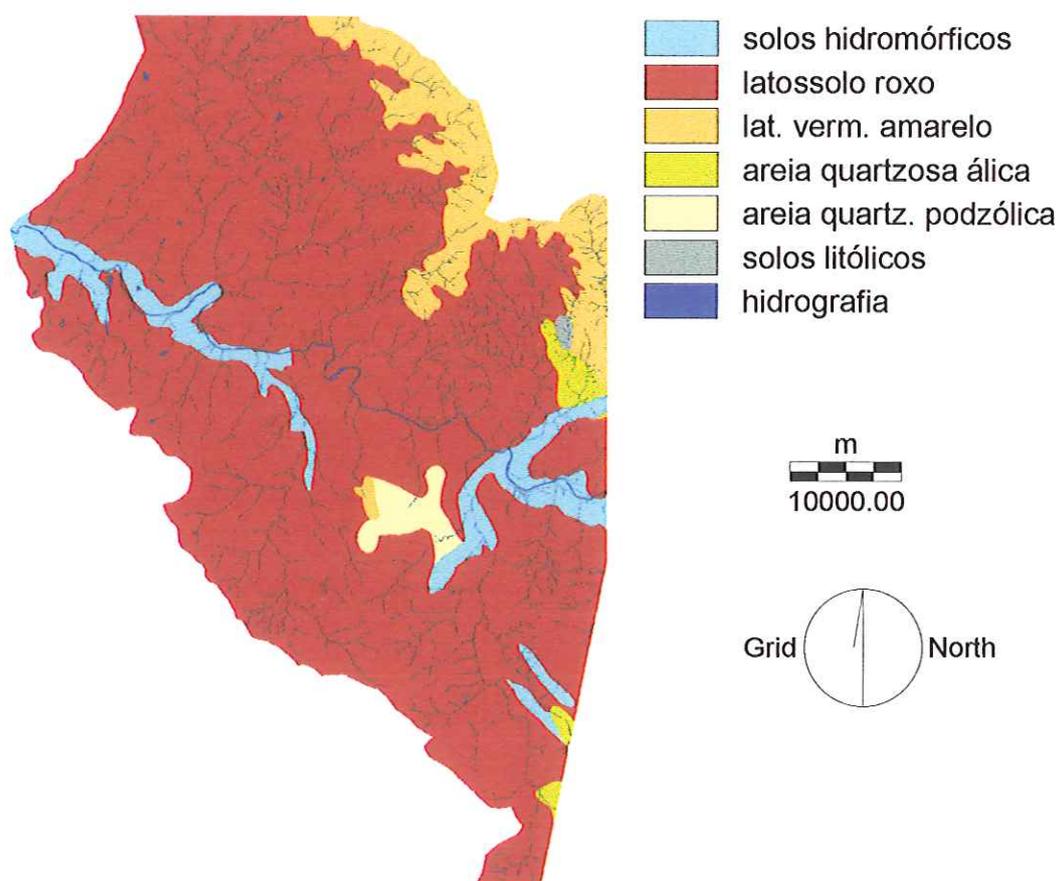


FIGURA 7 - Mapa pedológico da área de estudo

Fonte: PRADO (1999)

Os Latossolos são caracterizados por relevo suave ondulado, com declividade inferior a 5%, o que favorece o uso intensivo de máquinas agrícolas (OLIVEIRA *et al.*, 1999). São solos profundos, porosos, bem permeáveis, com boa resistência à erosão e bons para cultivo, desde que recebam práticas adequadas de conservação do solo (IPT, 1999).

Estes solos apresentam boa resistência à perda por erosão e baixa relação de erosão (LOMBARDI NETO & BERTONI, 1975). Os solos da área estudada apresentam classes de suscetibilidade à erosão baixa e muito baixa, chegando a 2.184 km², o que equivale a cifra de 88% da área total (PRADO, 1999). No entanto, a interferência antrópica devido ao uso e manejo nem sempre adequados do solo (fator preponderante à erosão hídrica) e dos insumos para fins agrícolas, concorrem para a degradação do solo e assoreamento dos corpos d'água que recebem, além do solo arrastado, apreciável volume de nutrientes químicos, matéria orgânica, sementes e defensivos agrícolas.

As vegetações primitivas são a mata latifoliada e os cerradões nos solos argilosos bem drenados e profundos, e os cerrados e cerradões nos solos arenosos ou de textura média. Nas planícies aluvionares predominava a mata ciliar nas áreas mal drenadas. Segundo PRADO (1999), grande parte dessa vegetação foi substituída pela cana-de-açúcar, que ocupa 1.569 km², correspondendo a 63% da área total.

O mapa de uso e ocupação do solo, elaborado por PRADO (1999) e ilustrado na Figura 8, evidencia o predomínio da cultura de cana-de-açúcar na região.

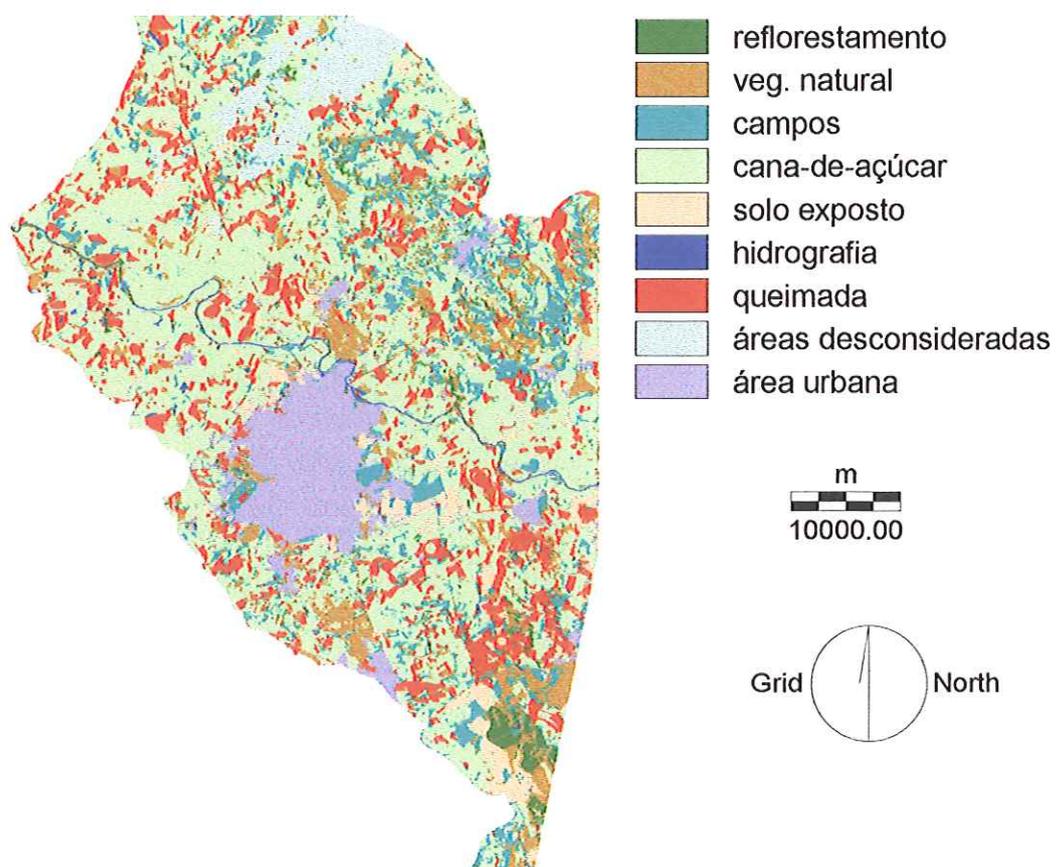


FIGURA 8 - Mapa de uso e ocupação do solo da área de estudo - 1997

Fonte: PRAD0 (1999)

6.4 Agricultura

A cana-de-açúcar é a cultura predominante na área de estudo, cujos resíduos orgânicos são depositados no solo para fertilização, em substituição ao adubo mineral (PRADO, 1999 e IPT, 1999). No entanto, conforme SMA/SAA/SEPLAN (1995), a aplicação desses resíduos, em especial a vinhaça, altera as condições físicas do solo, aumentando a taxa de infiltração e retenção de água, reduzindo a suscetibilidade à erosão. Por outro lado, o uso generalizado de maquinário pesado, implementos de discos e execução das operações fora da faixa de umidade ideal, além da realização de operações desnecessárias, executadas por mera tradição, propicia o arraste da estrutura superficial do solo e o transporte de partículas pela enxurrada, o que corresponde a uma perda equivalente a US\$ 14,5 milhões/ano.

A Tabela 17 mostra as perdas de terras associadas ao uso agrícola no Estado de São Paulo, para as principais culturas praticadas na área estudada.

TABELA 17 - Perdas de terras associadas ao uso agrícola no Estado de São Paulo

Culturas	Área (1.000 ha)	Perdas de terra (t/ha/ano)	Perdas de terra total (1.000 t/ano)
algodão	349,25	24,8	8.661,40
amendoim	76,63	26,7	2.046,02
milho	1.285,30	12,0	16.308,70
soja	534,60	20,1	10.745,46
café	732,77	0,9	659,49
cana	2.152,05	12,4	26.685,42

Fonte: SMA/SAA/SEPLAN (1995), atualizado para a safra 1987/1988

6.5 Disponibilidade Hídrica Superficial

Quanto à disponibilidade hídrica superficial, cabe ressaltar que a Bacia Hidrográfica do Pardo, à semelhança das demais Bacias do Estado de São Paulo, apresenta reduzido número de postos fluviométricos e precariedade quanto aos períodos de leitura. Das quatro estações fluviométricas em operação da Bacia do Pardo, duas estão locadas na área estudada, o posto 4C-001, localizado em

Ribeirão Preto no PD 2040 e o posto 5B-011, localizado em Pontal, nas imediações do PD 2060. As avaliações desses postos podem ser visualizadas na Tabela 18.

TABELA 18 - Dados de vazão (Q) do rio Pardo na área estudada

Prefixo	Q mínima m ³ /s	Q média m ³ /s	Q máxima m ³ /s	Q ₇₋₁₀ m ³ /s
5B-011	27,56	163,82	1.016,8	4,84
4C-001	64,33	213,80	1.243,6	5,60

Fonte: adaptado de IPT (2000)

6.6 Fontes Poluidoras

6.6.1 Fontes Poluidoras Urbanas

6.6.1.1 Esgoto sanitário

Todo o esgoto sanitário gerado nos municípios que compõem o trecho em estudo é lançado "in natura", indiretamente no rio Pardo, destacando entre os contribuintes a cidade de Ribeirão Preto, responsável por 88,8% da carga total. As cargas poluidoras, corpo receptor, municípios e população servida encontram-se na Tabela 19.

6.6.1.2 Resíduos Sólidos Domésticos

Com exceção dos resíduos sólidos de Ribeirão Preto, que são dispostos na forma de aterro sanitário, e os de Sales Oliveira, que são depositados em valas, nos demais municípios que integram a área estudada estes resíduos são depositados inadequadamente, a céu aberto, possibilitando o arraste de contaminantes, entre eles metais pesados, às coleções hídricas pelas águas pluviais. A Tabela 20 mostra o volume de resíduos gerados e sua localização.

6.6.2 Fontes Poluidoras Industriais

De acordo com dados obtidos junto à CETESB (1994), a área de estudo apresenta considerável diversidade industrial devido ao parque industrial de Ribeirão Preto. Os segmentos industriais mais expressivos, por município, são:

Brodosqui – bebidas, mecânico, laticínios e curtume.

Cravinhos – mecânico e metalúrgico (fusão de metais: alumínio e bronze).

Jardinópolis – sucroalcooleiro, mecânico, artefatos de madeira e fertilizantes.

Pontal – sucroalcooleiro, metalúrgico (fusão de metais: alumínio, latão, bronze, ferro nodular e aço carbono), mecânico e de abate de suínos.

Ribeirão Preto – mecânico, galvanotécnico, metalúrgico (fusão de metais: alumínio, latão, bronze, ferro nodular e aço carbono), matérias plásticas, borracha, sucroalcooleiro, laticínios e de bebidas.

Sertãozinho – a área pertencente ao município de Sertãozinho que integra a região estudada, é expressiva no segmento sucroalcooleiro.

TABELA 19 - Carga orgânica sanitária gerada no trecho estudado

Município	População servida (hab)	Corpo Receptor	Carga Orgânica gerada (kg DBO/dia)	Carga Orgânica lançada (kg DBO/dia)
Brodosqui	7.607	cór. Matadouro	410	410
Brodosqui	3.259	cór. da Divisa	176	176
Cravinhos	22.545	ribeirão Preto	1.217	1.217
Jardinópolis	22.581	rib. Soledade	1.219	1.219
Ribeirão Preto	444.610	ribeirão Preto	24.009	24.009
Sales Oliveira	6.373	cór. Aurora	344	68
Sertãozinho*	7.500	rib das Tabocas	405	405
Total	506.975	-	27.780	27.504

* Distrito de Cruz das Posses

Fonte: IPT (1999)

TABELA 20 - Resíduos sólidos domésticos no trecho estudado

Município	População (hab)	Quantidade (t/ano)	Destinação	Local
Brodosqui	10.866	2.117	lixão	Estrada p/ Jurucê
Cravinhos	22.545	3.295	lixão	Rod. p/ Bonfim Paulista km 1
Jardinópolis	22.581	3.299	lixão	Sítio S. Rafael
Pontal	20.833	3.007	lixão	Faz. Paineiras
Ribeirão Preto	444.610	99.451	at. sanitário	Rod. Mário Donegá km 0,5
Sales Oliveira	6.373	2.023	at. valas	Rod. Allino Arantes
Total	528.078	113.192		

|A área não apresenta indústrias de porte que possam ser consideradas fontes significativas de geração de metais pesados.| Dentre as indústrias que certamente são emissoras de metais pesados, pode-se destacar 8 pequenas fundições de ligas ferrosas (aço carbono e nodular), cuja capacidade dos fornos variam de 0,5 a 10,0 t e não ferrosas (bronze, latão e alumínio), com fornos de 0,5 a 1,0 t. A produção média diária total é da ordem de 16,2 t de fundidos de ferro, 3,1 t de alumínio, 1,2 t de latão e 1,2 t de bronze.

As emissões atmosféricas provenientes dessas fontes, pelo porte e localização, não são providas de equipamentos de controle de poluentes do ar. Assim sendo, os resíduos de combustão e óxidos metálicos do processo de fusão são lançados na atmosfera, depositando-se nas imediações.

Destacam ainda 4 empresas de pequeno porte que efetuam cobertura galvânica (cromo, zinco, cobre e níquel), cujos despejos líquidos são tratados quimicamente, o efluente final é lançado em rede coletora de esgotos e o lodo é acondicionado em tambores, mantido nas unidades geradoras, encaminhados para reciclagem ou para destinação em aterros industriais apropriados para resíduos perigosos, localizados fora da Região de Ribeirão Preto, com a devida autorização do órgão ambiental (unidade emissora e unidade receptora). Conforme informações colhidas junto à CETESB, essas empresas são vistoriadas com frequência, visando garantir o atendimento à legislação ambiental e à preservação do meio ambiente.

No ramo sucroalcooleiro a área estudada destaca-se pela existência de 6 usinas de açúcar e álcool de grande porte, de elevado potencial poluidor e responsáveis pela produção anual de 289.807.000 de litros de álcool (anidro e hidratado) e 15.887.800 sacas de 50 kg de açúcar (794.390 t), gerando, por conseqüência, considerável quantidade de resíduos líquidos e sólidos, que são utilizados para irrigação e fertilização do solo, nas áreas de cultura de cana-de-açúcar.

A Tabela 21 apresenta as características das atividades industriais do ramo sucroalcooleiro quanto à capacidade produtiva e ao volume de biossólidos gerados.

6.6.3 Atividades Minerárias

|A área em estudo não apresenta atividades minerárias extratoras de metais e as existentes são extratoras de areia de leito de rio e de cava e de basalto.|

A extração de areia do leito do rio não é considerada poluidora mas sim degradadora do meio ambiente e não é geradora de metais pesados, além daquelas concentrações naturalmente encontradas no solo local. No entanto, pode contribuir indiretamente na medida em que promove a ressuspensão de sedimentos. As extratoras de areia de cava e de basalto não provocam interferências no meio hídrico.

Os municípios que possuem minerações na área em estudo são:

Cravinhos – uma extratora de areia de cava e duas de basalto para produção de brita.

Jardinópolis – três extratoras de basalto para produção de brita.

TABELA 21 – Caracterização das indústrias do ramo sucroalcooleiro existentes na área estudada, quanto à produção e geração de bio-sólidos

Indústria*	Município	Produção		Resíduos Orgânicos		
		Álcool (m ³ /ano)	Açúcar (t/ano)	Vinhaça (m ³ /ano)	Torta (t/ano)	Lodo (t/ano)
Cia Albertina Merc. e Ind.	Sertãozinho	23.126	145.070	246.240	44.100	23.354
Usina Santo Antônio S/A	Sertãozinho	72.000	135.000	691.200	84.672	30.517
Usina Bazan S/A	Pontal	61.387	202.190	666.900	29.702	47.700
Usina Bortolo Carolo S/A	Pontal	31.694	170.130	380.328	51.840	43.200
Usina Galo Bravo S/A	Ribeirão Preto	66.600	72.000	581.760	12.630	13.350
Usina Jardest S/A	Jardinópolis	35.000	70.000	350.000	27.000	25.500
Total		289.870	794.390	2.919.428	249.944	183.621

*as usinas são sazonais, operam 6 meses por ano

Fonte: CETESB (2000)

6.7 Qualidade das Águas

Com relação à qualidade das águas do rio Pardo, no trecho estudado, tomou-se como referência o Índice de Qualidade das Águas (IQA), elaborado pela Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas Interiores Superficiais no Estado de São Paulo, mantida pela CETESB, pelo qual são analisados, com frequência bimestral, 33 parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, conforme mostra a Tabela 22, na qual destacam-se aqueles utilizados no cálculo do IQA.

Conforme aponta CETESB (1999), ao longo dos últimos 10 anos nota-se que a qualidade das águas do rio Pardo, no trecho estudado, está piorando. Contudo, é no trecho médio, a partir do PD 2040, onde começam as

desconformidades no que se refere à variáveis como coliformes fecais, fósforo e metais, como mercúrio e níquel, agravando-se no PD 2060, onde ocorre depleção de oxigênio dissolvido, efeito decorrente do lançamento de esgotos sanitários “in natura” do município de Ribeirão Preto.

TABELA 22 - Parâmetros analisados no Monitoramento de Qualidade das Águas

Temperatura da água	Turbidez
Temperatura do ar	Condutividade Específica
pH	Coloração da Água
Oxigênio Dissolvido (OD)	Surfactantes
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	Fenol
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Ferro Total
Coliformes Totais	Manganês
Coliformes Fecais	Bário
Nitrogênio Total	Cádmio
Nitrogênio Nitrato	Chumbo
Nitrogênio Nitrito	Cobre
Nitrogênio Amoniacal	Cromo Total
Nitrogênio Kjeldahl Total	Níquel
Fósforo Total	Mercúrio
Resíduo Total	Zinco
Resíduo não Filtrável	

parâmetros utilizados para cálculo do IQA

Fonte: CETESB (1999)

Segundo dados da Gerência Regional da CETESB de Ribeirão Preto, CETESB (2000), todos os anos, por volta de meados de setembro e início de outubro, quando as primeiras chuvas de maior intensidade atingem a área urbana de Ribeirão Preto, arrastando para o rio Pardo toda a poluição urbana acumulada ao longo do período de estiagem, assim como os sedimentos contendo lodo de esgoto sanitário biologicamente ativo, depositado no ribeirão Preto e seus afluentes, ocorrem mortandades de peixes no trecho de rio estudado, devido à concentração de poluentes ocasionada pelas condições críticas de vazão, próprias do período. De acordo com a CETESB, um desses episódios ocorreu em 10 de

outubro de 2000, provocado por fortes chuvas que atingiram a área urbana de Ribeirão Preto, no dia 9 à noite. Por ocasião dessa ocorrência, verificou-se que o nível de oxigênio dissolvido nas imediações do PD 2060, considerado ponto crítico, foi de 3,0 mg O₂/L.

Segundo valores do IQA de 1999, a situação da qualidade das águas do rio Pardo manteve-se enquadrada na categoria Boa no ponto PD 2040. Contudo, houve certo decaimento na qualidade em alguns meses no ponto PD 2060, passando para a categoria Aceitável. A Tabela 23 apresenta o IQA de 1999.

TABELA 23 - Índice de Qualidade das Águas (IQA) de 1999

Código do Ponto	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
PD 2040	Boa			Boa				Boa		Boa		Boa
PD 2060	Boa			Boa				Aceitável		Boa		Aceitável

■ Qualidade Boa ■ Qualidade Aceitável

Fonte: adaptado de CETESB (1999)

A CETESB, a partir de 1992, passou a adotar o Índice de Toxicidade (IT) para as águas do rio Pardo no trecho estudado. No cálculo deste índice são avaliados, conjuntamente, 9 variáveis de qualidade que determinam condições tóxicas às águas com maior probabilidade de ocorrência. São eles: bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo total, níquel, mercúrio, zinco e fenol.

O IT é uma variável binária que assume valor 0 (zero) caso um ou mais dos elementos tóxicos considerados ultrapasse os padrões estabelecidos para a Classe 1, que são os mesmos para a Classe 2, conforme a classificação dada pela Resolução CONAMA 20/86. O teste consiste na determinação do potencial tóxico de um agente químico ou de uma mistura complexa, onde os efeitos desses poluentes são mensurados através da resposta de organismos vivos.

Em vários anos o IT, no trecho estudado, revelou índice igual a zero, a exemplo o IT de 1992, que evidenciou contaminação por cádmio, chumbo e níquel, ou o IT de 1997, que apresentou mercúrio acima do limite (CETESB, 1992 e 1997).

SMA/SAA/SEPLAN (1995) evidenciaram, no perfil sanitário para metais pesados do rio Pardo, que o cádmio e o cobre são responsáveis pelo maior número de ocorrências acima dos padrões.

7 METODOLOGIA

As concentrações dos metais pesados estudados nas águas do rio Pardo foram obtidas através do banco de dados da Rede Básica de Monitoramento da CETESB dos pontos PD 2040 e PD 2060 no período de 1978 a 1997. Para o tratamento destes dados foram calculadas apenas as médias anuais para cada um dos metais nos pontos monitorados. Com o objetivo de avaliar a relação destas concentrações com as variações de vazão do rio Pardo calculou-se as concentrações médias mensais nos vinte anos considerados e comparou-se com as vazões médias mensais deste mesmo período em ambos os pontos.

Para se conhecer os principais defensivos agrícolas, fertilizantes e corretivos do solo utilizados na cana-de-açúcar na área estudada foram obtidas informações junto aos setores agrícolas das usinas de açúcar e álcool da região.

Com o intuito de relacionar a presença de metais nas águas do rio Pardo com a atividade agrícola, efetuou-se coletas de amostras de solo, sedimentos e de resíduos sólidos orgânicos, oriundos da atividade sucroalcooleira, perfazendo 33 amostras, cujos pontos de coleta estão locados no mapa da Figura 9.

A amostragem foi distribuída e efetuada da seguinte forma:

- foram coletadas 17 amostras de solo, antes do período das chuvas, buscando cobrir as áreas agrícolas existentes no trecho escolhido, dando maior ênfase àquelas destinadas ao cultivo da cana-de-açúcar fertilizadas com biossólidos das usinas de açúcar e álcool, onde 12 amostras foram colhidas em pontos distintos de forma a cobrir vários estágios da cultura. As outras 5 amostras de solo referem-se à lavouras de tomate, café, verduras e de capim.
- Para efeito de comparação, colheu-se 2 amostras de solo em áreas de menor interferência antrópica, ocupadas por matas nativas.

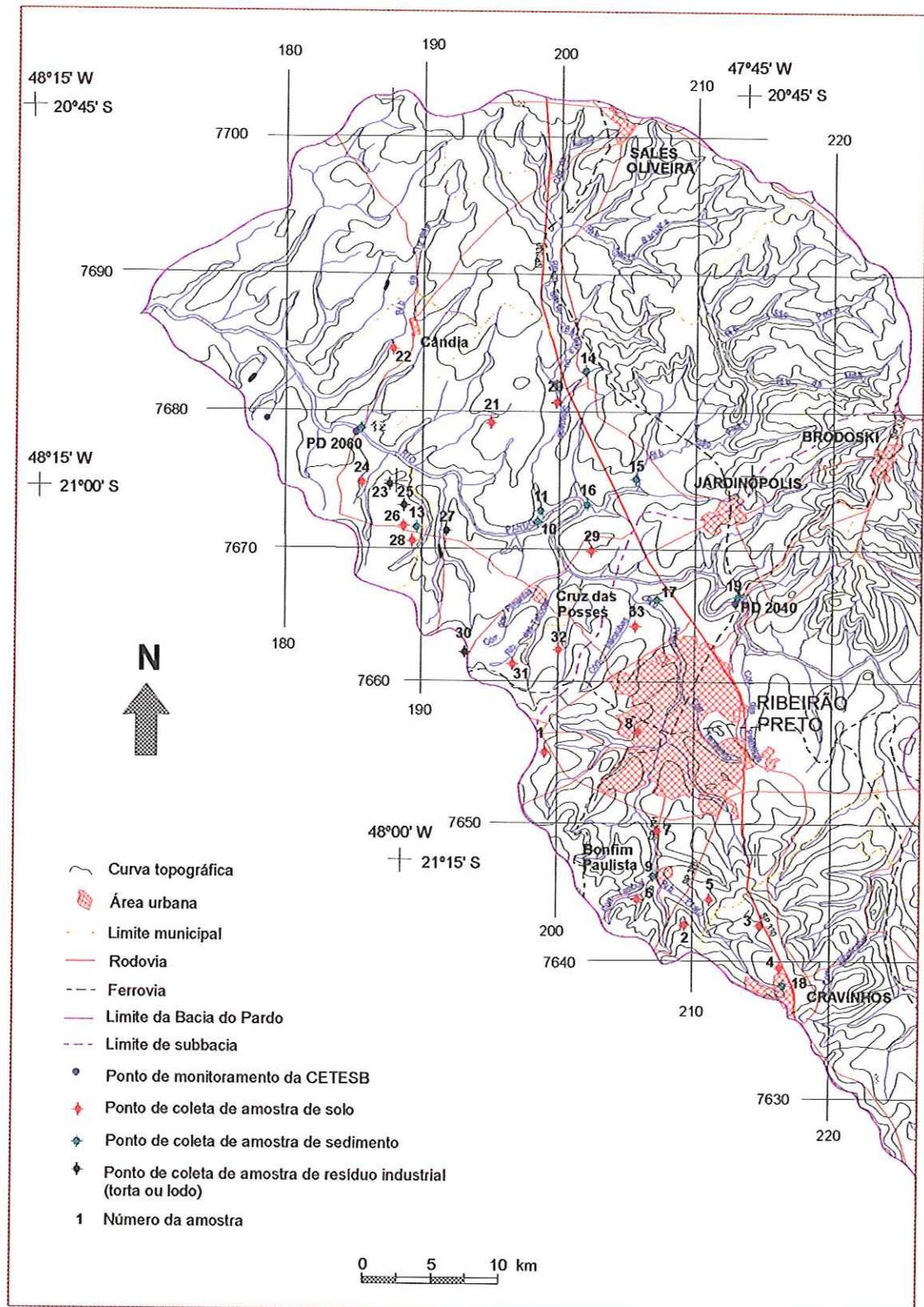


FIGURA 9 – Localização dos pontos de coleta da área de estudo
Base topográfica: IPT (2000)

- como a presença de contaminantes metálicos nas águas superficiais tem relação direta com processos de lixiviação e erosão de solos naturais ou antropicamente alterados, interagindo no ciclo biológico com as fases abióticas e com os sedimentos, colheu-se 10 amostras de sedimentos no corpo d'água principal e nos tributários de maior porte, antes do período das chuvas, estando os corpos d'água sob regime crítico de vazão. Buscou-se coletar pelo menos duas amostras por corpo hídrico, uma na região limítrofe do trecho estudado e outra na foz, possibilitando a obtenção de valores para comparação.
- todos os corpos d'água contidos no trecho estudado apresentavam, mesmo nas nascentes, a influência de áreas agrícolas, ficando por consequência, passíveis da presença de sedimentos contendo solo agrícola. Optou-se por colher uma amostra de sedimentos, para servir como referência, na nascente do ribeirão Preto, localizada na área urbana de Cravinhos, onde verificou-se não haver atividades agrícolas, descarga de esgotos sanitários ou industrial, embora sujeita à interferência de resíduos urbanos contendo metais pesados decorrentes das deposições atmosféricas, de emissões veiculares, desgaste de pneus e de freios.
- como há predominância de cultura de cana-de-açúcar destinada à fabricação de açúcar e álcool, cujos resíduos orgânicos gerados contém micronutrientes metálicos e são aplicados no solo em substituição ao adubo mineral, colheu-se, em conformidade com a determinação da Norma NBR 10.007 da ABNT, 4 amostras desses biossólidos (torta de filtro e lodo de águas de lavagens gerais) para verificação da presença dos metais pesados enfocados no presente estudo.

7.1 Métodos de coleta

As amostras de solo foram coletadas superficialmente na faixa de 0 a 20 cm de profundidade, que é a camada onde está centrado o interesse do trabalho por apresentar maior concentração de metais pesados e pela vulnerabilidade à ação das águas pluviais.

As amostras de sedimentos foram coletadas nas margens, utilizando-se draga de Van Veen, em aço inoxidável e acondicionadas em frascos plásticos e posteriormente secas à temperatura ambiente.

As amostras de torta de filtro foram colhidas (amostras simples) junto ao filtro rotativo, imediatamente após terem sido geradas e de lodo de águas de lavagens gerais de usina, no tanque de sedimentação com o auxílio de draga de Van Venn.

7.2 Método Analítico

Para análise dos teores de metais pesados que trata o presente estudo, a técnica analítica empregada foi o da Digestão Nitro-Perclórica (para determinação de metais), conduzida da seguinte forma:

Solução Digestora (nitro-perclórica):

Preparou-se a solução adicionando-se 400 mL de ácido nítrico com 50 mL de ácido perclórico, ambos concentrados.

Procedimento:

- pesar de 0,5 a 1,0 g da amostra seca e transferir para tubo do digestor;
- adicionar 6 mL da mistura digestora nitro-perclórica;
- colocar o tubo no bloco digestor a 50 °C por 15 minutos;
- elevar a temperatura para 75 °C por 15 minutos, em seguida à 160 °C por mais 15 minutos ou até cessar todos os vestígios de gases coloridos (dióxido de nitrogênio) e por fim à 210 °C por 20 minutos até surgir fumos brancos;
- aguardar o resfriamento da amostra, para adição de água (\pm 20 mL);
- homogeneizar em agitador de tubos;
- verificar se há total homogeneização do extrato com a água, caso contrário, aquecer levemente e voltar a agitar;
- transferir para balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água deionizada e,
- determinar as concentrações em espectrofotômetro equipado com forno de grafite.

Determinou-se as concentrações de metais pesados utilizando-se espectrofotômetro da marca Perkin Helmer, modelo Analyst 100, sistema óptico de duplo feixe com torre para 6 lâmpadas, câmara de nebulização, corretor de background, nebulizador ajustável resistente a corrosão tipo Gem Tip, queimador de ar/acetileno de 10 cm e corretor de Deutério, em conformidade com a metodologia de MALAVOLTA *et al.*(1989).

As análises foram realizadas no Laboratório de Química Agrícola da Universidade de Ribeirão Preto, que está cadastrado no Ministério da Agricultura sob o n.º 5133-SP e no Conselho Regional de Química sob o n.º 9329-F como laboratório de prestação de serviços, além de possuir o selo de controle de qualidade em análise de solo, controlado pelo IAC – Instituto Agrônômico de Campinas.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As usinas da região de Ribeirão Preto, assim como as demais do país, que já não podem contar com as vantagens financeiras do governo até então disponíveis, têm procurado reduzir os custos de produção do açúcar e do álcool, tanto no setor industrial quanto no agrícola. No setor industrial, isto tem ocorrido através de técnicas mais avançadas que buscam o maior rendimento com o mínimo de perdas, investimento em treinamento e em pessoal qualificado. No setor agrícola, além da busca de maior rendimento por m² de chão plantado, procura-se o manejo adequado do solo e do desenvolvimento de novas variedades de cana-de-açúcar que oferecem maior teor de sacarose. Contudo, é na utilização racional dos próprios resíduos industriais líquidos e sólidos, na lavoura, em substituição aos dispendiosos fertilizantes minerais, que estão centrados os esforços na busca de safras mais produtivas com menor custo.

Para tanto, usinas como a Cia Albertina Mercantil e Industrial - Sertãozinho, efetuam, freqüentemente, análises de resíduos industriais como torta, vinhaça e lodo de águas de lavagens de cana-de-açúcar, buscando determinar parâmetros de interesse agrícola, visando o uso adequado desses resíduos nas lavouras de cana-de-açúcar, conforme mostra a Tabela 24.

A cana-de-açúcar ocupa 63% da área estudada destacando-se como cultura predominante. Do restante da área, 19% são ocupados por reflorestamentos, vegetação natural e campos, 9% são áreas urbanas, 9% para outros usos, incluindo as demais culturas: café, soja, amendoim, milho e algodão (PRADO, 1999).

Desta forma, considerando a cultura predominante, foi realizado levantamento dos principais defensivos agrícolas, adubos e corretivos do solo utilizados pelo setor sucroalcooleiro responsável pelo manejo agrícola de uma área com 1.565 km². O levantamento de dados foi feito junto aos setores agrícolas das usinas de açúcar e álcool, responsáveis pelos canaviais da área estudada, as quais denominam-se:

- Cia Albertina Mercantil Industrial
- Jardest S/A
- Usina Bazan S/A
- Usina Bortolo Carolo S/A
- Usina Galo Bravo S/A
- Usina Santo Antônio S/A

Os dados foram reunidos conforme mostra a Tabela 25.

TABELA 24 - Resultados de análises de resíduos orgânicos para fins agrícolas

Determinação	Vinhaça	Torta de filtro		Lodo de águas de lav. cana	
		Umidade Natural	Base seca 110 °C	Umidade Natural	Base seca 110 °C
pH em CaCl ₂	4,3	7,2	-	6,6	-
Mat. Org. Total (%)	-	13,83	38,95	13,46	38,62
Carb. Org. Total (%)	-	7,68	21,63	7,48	21,46
Nitrogênio Total (%)	-	0,48	1,35	0,25	0,72
P ₂ O ₅ Total (%)	-	1,07	3,01	0,33	0,95
K ₂ O Total (%)	-	0,06	0,17	0,11	0,33
Cálcio Total (%)	-	0,65	1,83	0,24	0,69
Magnésio Total (%)	-	0,11	0,31	0,08	0,23
Relação C/N	13/1	16/1	16/1	30/1	30/1
Cu Total (mg/kg)	1,0	42	118	35	110
Mn Total (mg/kg)	2,0	268	805	192	551
Zn Total (mg/kg)	1,0	38	107	64	184
Fe Total (mg/kg)	32,0	32.805	92.382	32.241	92.514
Na Total (mg/kg)	-	124	349	141	405

Fonte: Cia Albertina Mercantil e Industrial (1999) – Sertãozinho/SP

De posse dos dados da série histórica do monitoramento do rio Pardo, nos pontos PD 2040 e PD 2060, elaborado pela CETESB, no período de 1978 a 1997, obteve-se a concentração média anual para cada um dos metais objeto do estudo, para ambos os pontos monitorados e elaborou-se as Figuras 10 a 23, cujos valores, para cada um dos metais, podem ser comparados com os respectivos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 20/86.

TABELA 25 - Principais defensivos agrícolas, fertilizantes e corretivos do solo utilizados na cultura de cana-de-açúcar, na área estudada

CATEGORIA	NOME TÉCNICO	NOME COMERCIAL	FABRICANTE	DOSE MÉDIA ANUAL
Corretivo de Solo		Calcário	Calcário Itaú	1,5 t/ha
Fertilizantes		Gesso Agrícola		0,5 t/ha
		Uréia	Diversos /Importado	440 kg/ha
		Nitrato de Amônio	Diversos /Importado	540 kg/ha
		Sulfato de Amônio	Diversos /Importado	200 kg/ha
		Fosfato Monoamoniacoal (MAP)	Diversos	440 kg/ha
		Super Fosfato Triplo	Diversos	200 kg/ha
		Super Fosfato Simples	Diversos	200 kg/ha
		Fosfato Diamoniacoal (DAP)	Diversos	400 kg/ha
		Cloreto de Potássio	Importado	550 kg/ha
		N.P.K. 20/00/20	Heringer/Serrana	420 kg/ha
		N.P.K. 05/25/30	Heringer/Serrana	500 kg/ha
		N.P.K. 18/0/36	Diversos	400 kg/ha
		N.P.K. 5/25/25	Diversos	400 kg/ha
	Herbicidas	Ametryne	Gesapax	Novartis (ex Ciba-Geigy)
Ametryne/Clomazone		Sinerge	FMC	4 L/ha
Diuron		Karmex	Du Pont	6 kg/ha
Clomazone		Gamit	FMC	2 L/ha
Glyphosate		Rondup	Monsanto	5 L/ha
Tebuthiuron		Perflan	Dow Agrosiences	2 kg/ha
2,4 D		Aminol	Milenia (ex Herbitécnica)	1 L/ha
MSMA		Dissecan	Milenia	4 L/ha
MSMA		Volcane	FMC	3,5 L/ha
MSMA		MSMA	Dow Agrosiences	5 L/ha
Hexazinone		Velpar	Du Pont	2,5 kg/ha
Imazapyr		Contain	Cyanamid	2 L/ha
Imazapyr		Provence	Rhone-Poulenc (ex Rhodia)	0,2 kg/ha
Sulfentrazone		Boral	FMC	1 L/ha
Hisoaxaflutole		Provence	Aventis	0,2 kg/ha
Maturadores		Ethephon	Ethrel	Rhone-Poulenc (ex Rhodia)
	Ethyl-Trinexapac	Moddus	Novartis (ex Ciba-Geigy)	0,8 L/ha
	Sulfometuron methyl	Curavial	Du Pont	0,02 kg/ha
Espalhante adesivo	Alquil-fenol-poliglicoleter	Extravon	Novartis	0,4 L/ha
Formicida	Clopirifós	Lakree-Fogging	Dow Agrosiences	0,09 L/ha
Inseticidas de solo	Fipronil	Regent	Rhone-Poulenc (ex Rhodia)	0,25 kg/ha
Nematicidas	Terbufos	Counter	Cyanamid	50 kg/ha
	Terbufos	Counter	Cyanamid	5 L/ha
	Carbofuran	Furadan	FMC	60 kg/ha

Com o intuito de melhor visualizar e facilitar a comparação das concentrações de cada um dos metais estudados, agrupou-se, para cada um dos metais, as figuras correspondentes aos pontos de monitoramento.

Os gráficos de concentrações de cádmio mostram que nos anos de 1990 a 1992, (Figura 10) o limite CONAMA 20/86 não foi atendido no PD 2040, assim como no PD 2060 de 1989 a 1993 e em 1996 (Figura 11).

Já as concentrações de cobre mostraram valores acima do limite em 1988, 1990 e 1992 (Figura 12) no PD 2040 e no PD 2060, em 1981, 1982, 1988 e de 1990 a 1992 (Figura 13).

O chumbo apresentou concentrações impróprias nos anos 1987, 1989 e 1992, (Figura 14) no PD 2040 e em 1980, 1986, 1992 e 1995 (Figura 15) no PD 2060.

O manganês superou o limite no PD 2040 em 1981, 1987 e 1989 (Figura 16) e no PD 2060 somente em 1982 (Figura 17).

As concentrações de mercúrio mostram-se acima do limite em 1981 e (Figura 18) no PD 2040 e em 1981, 1984, 1996 e 1997 (Figura 19) no PD 2060.

O níquel apresentou concentrações acima do limite em 1990, 1992 e 1996 (Figura 20) no PD 2040 e em 1982, 1985, 1986, 1989 e 1990 (Figura 21) no PD 2060.

O zinco não atendeu ao limite em 1990 e 1992 (Figura 22) no PD 2040 e em 1990 e 1991 (Figura 23) no PD 2060.

Verificou-se que no PD 2060 as concentrações de todos os metais que não atenderam ao limite CONAMA 20/86, com exceção do manganês, foram maiores e ocorreram com maior frequência, em comparação ao PD 2040. Tal situação, certamente, é devida à incorporação do esgoto sanitário "in natura" da cidade de Ribeirão Preto, lançado 37 km acima do PD 2060, contudo sua presença apenas agrava uma situação que já existe à montante, embora seja uma fonte pontual considerável de metais pesados.

Assim, para uma visualização mais abrangente, foi compilado, para cada metal, as concentrações que ultrapassaram o limite, nos respectivos pontos de amostragem, conforme ilustrado na Figura 24.

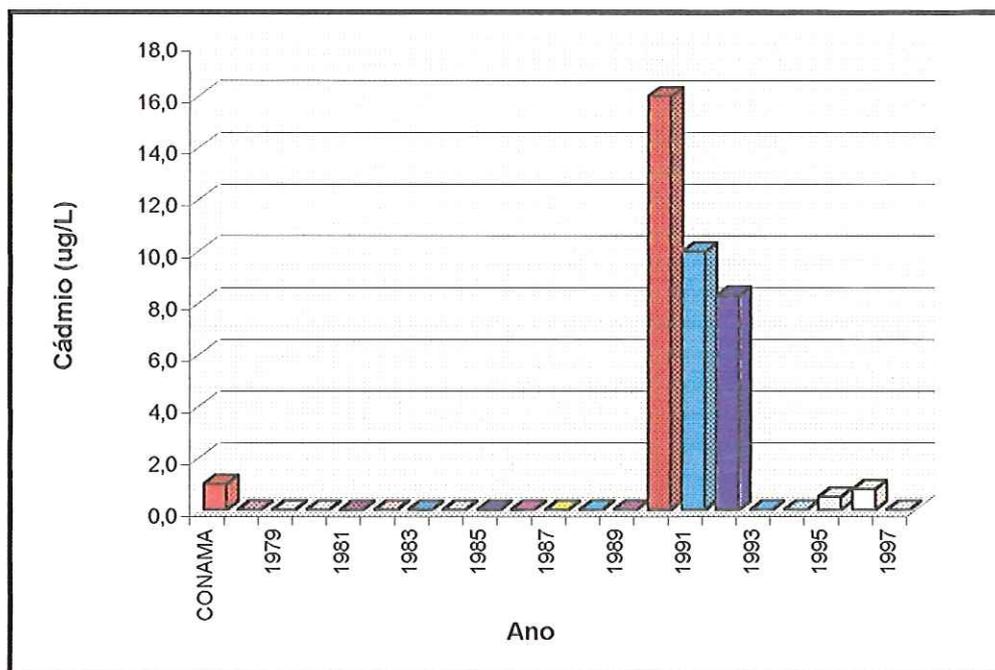


FIGURA 10 - Concentração média anual de cádmio no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

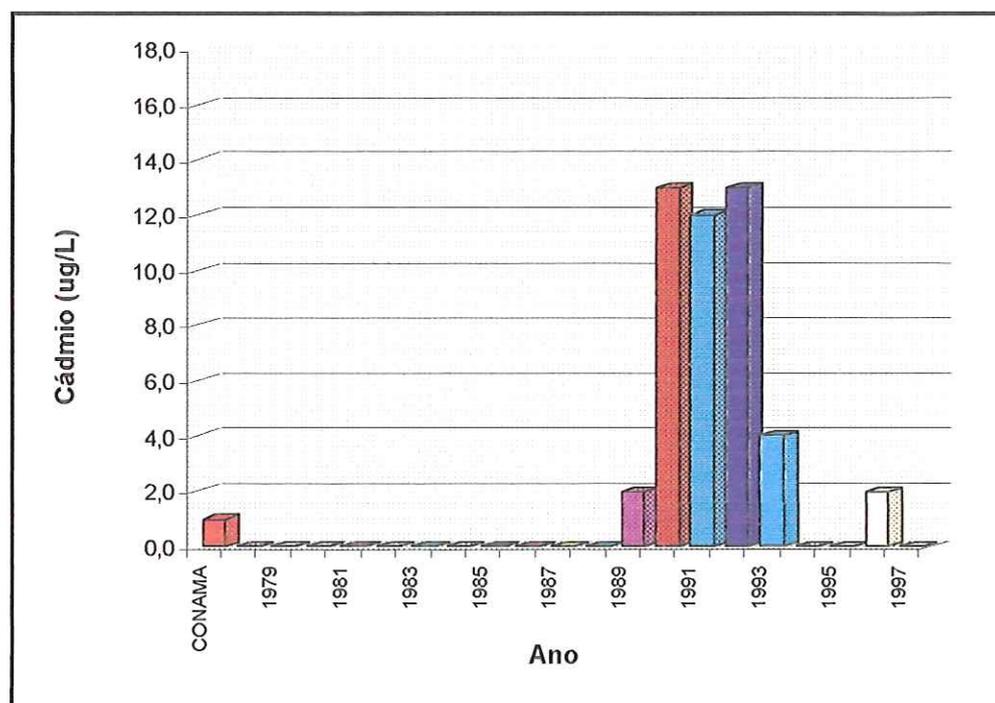


FIGURA 11 - Concentração média anual de cádmio no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

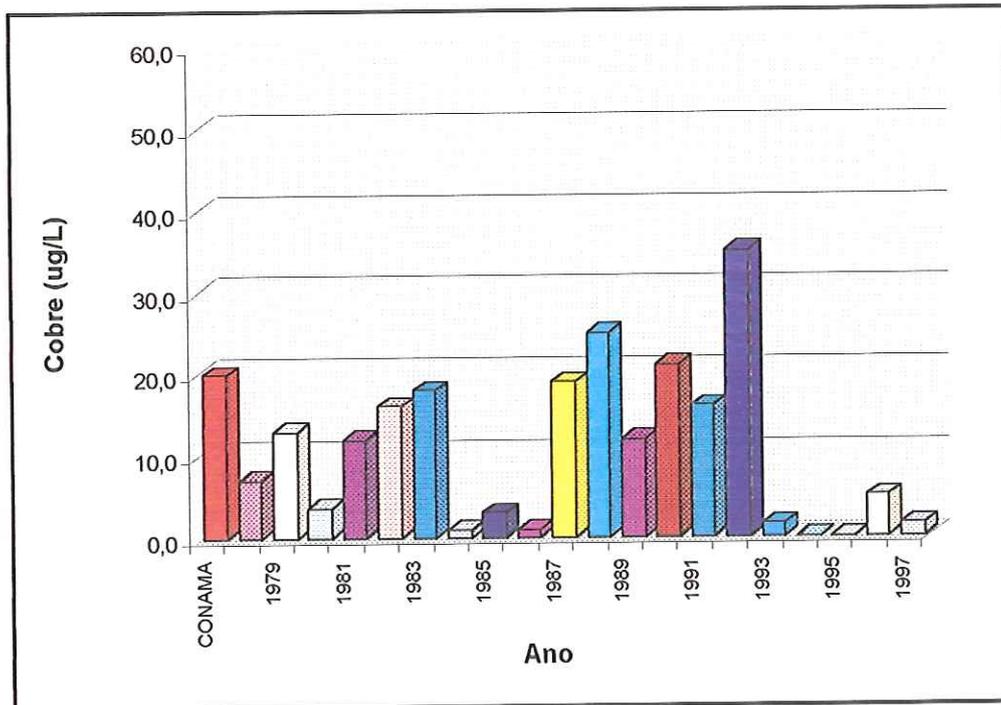


FIGURA 12 - Concentração média anual de cobre no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

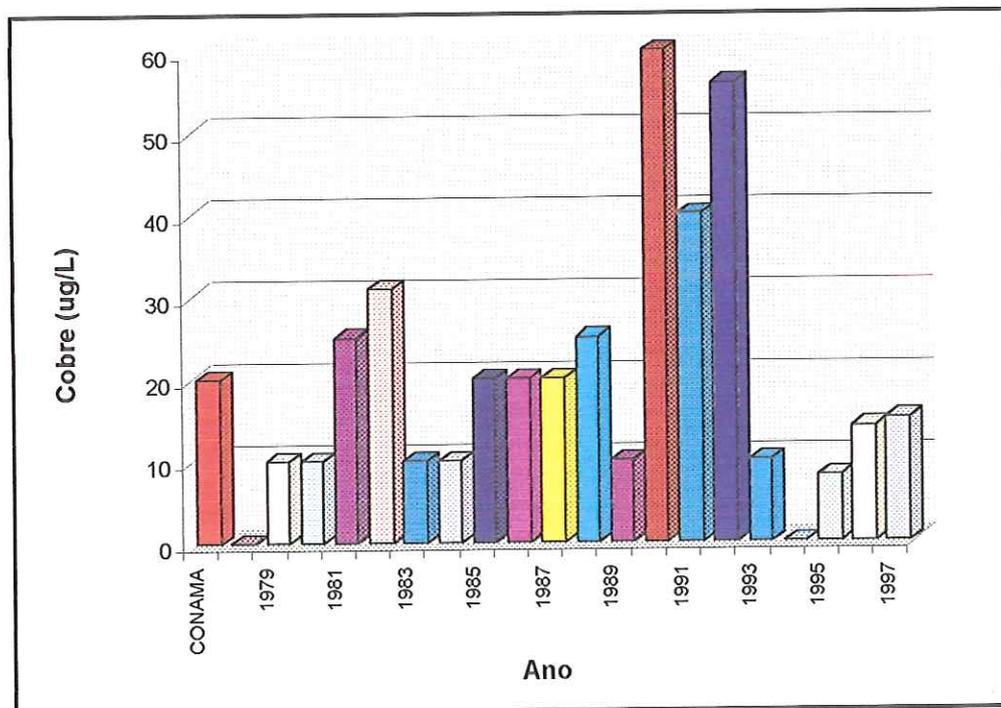


FIGURA 13 - Concentração média anual de cobre no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

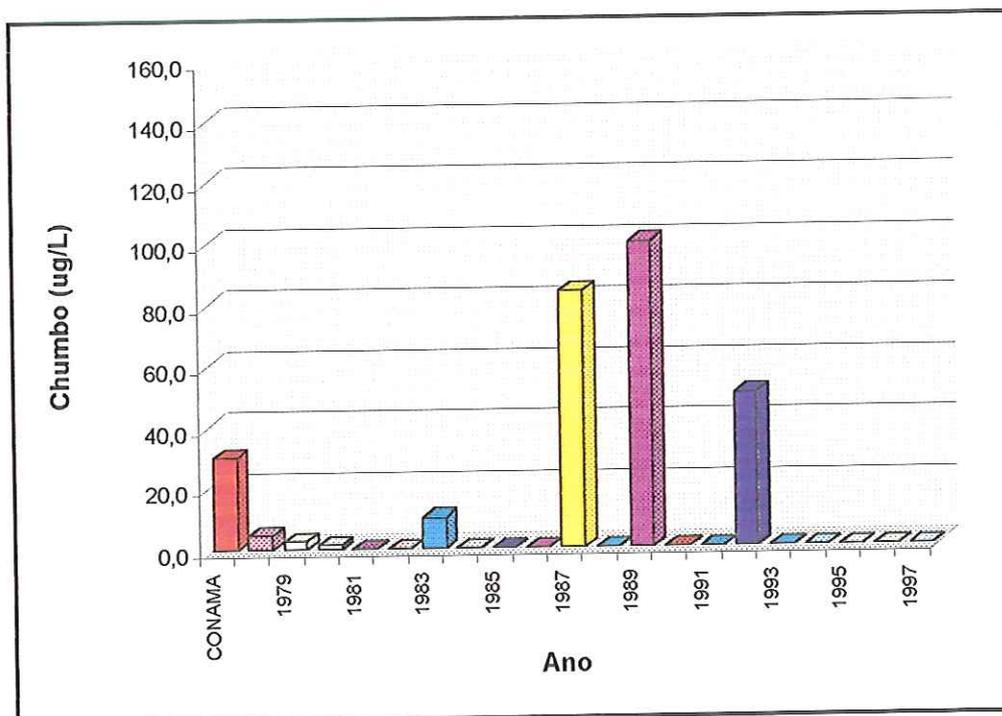


FIGURA 14 - Concentração média anual de chumbo no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

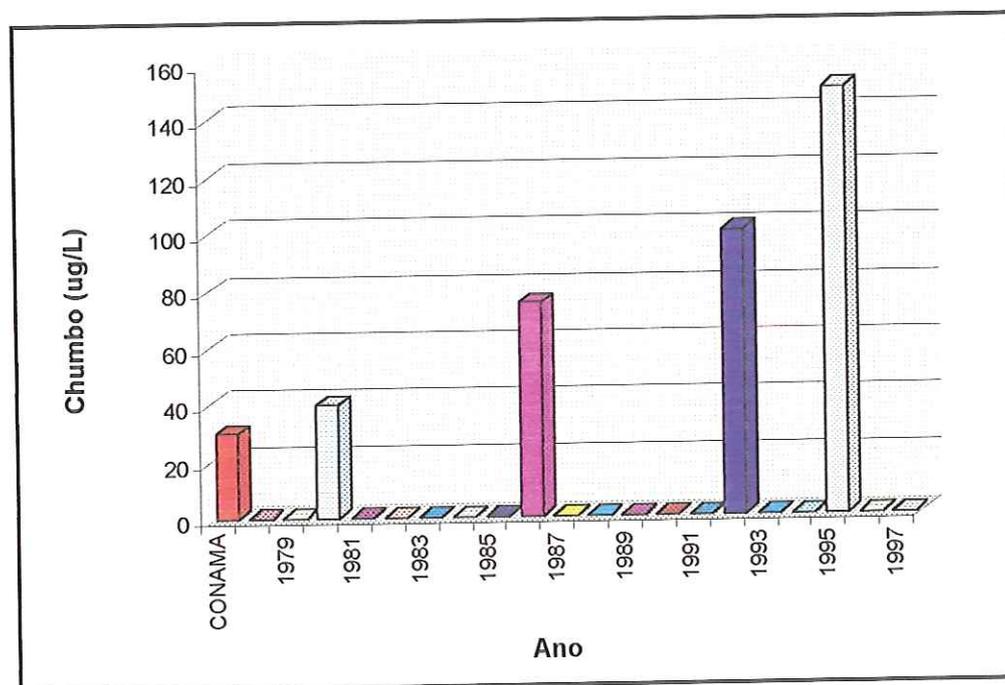


FIGURA 15 - Concentração média anual do chumbo no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

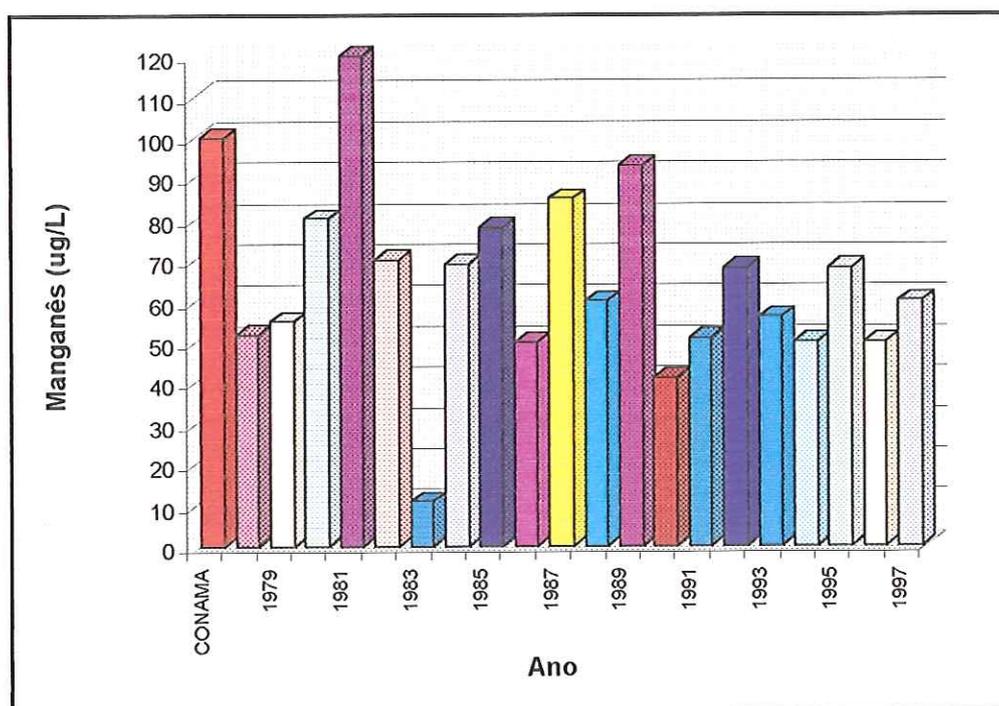


FIGURA 16 - Concentração média anual de manganês no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

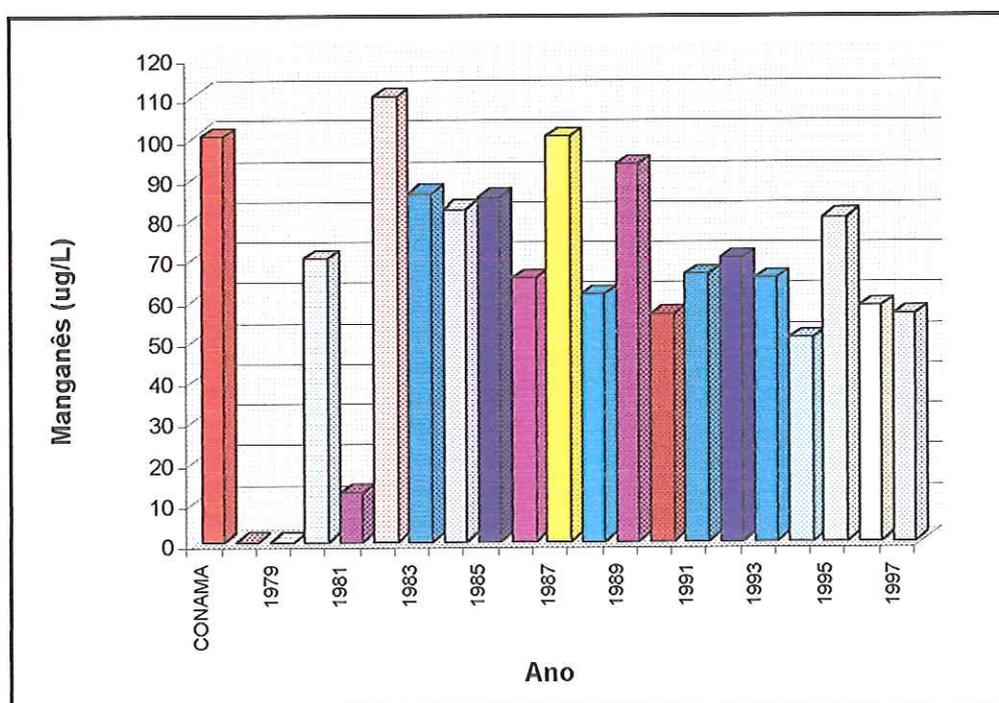


FIGURA 17 - Concentração média anual de manganês no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

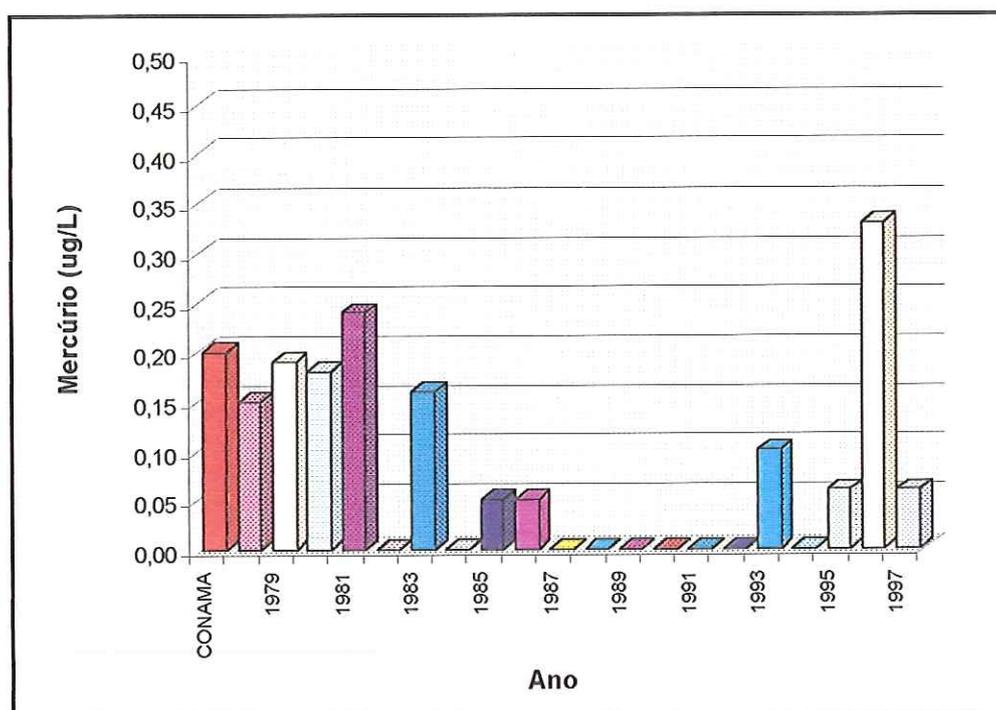


FIGURA 18 - Concentração média anual de mercúrio no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

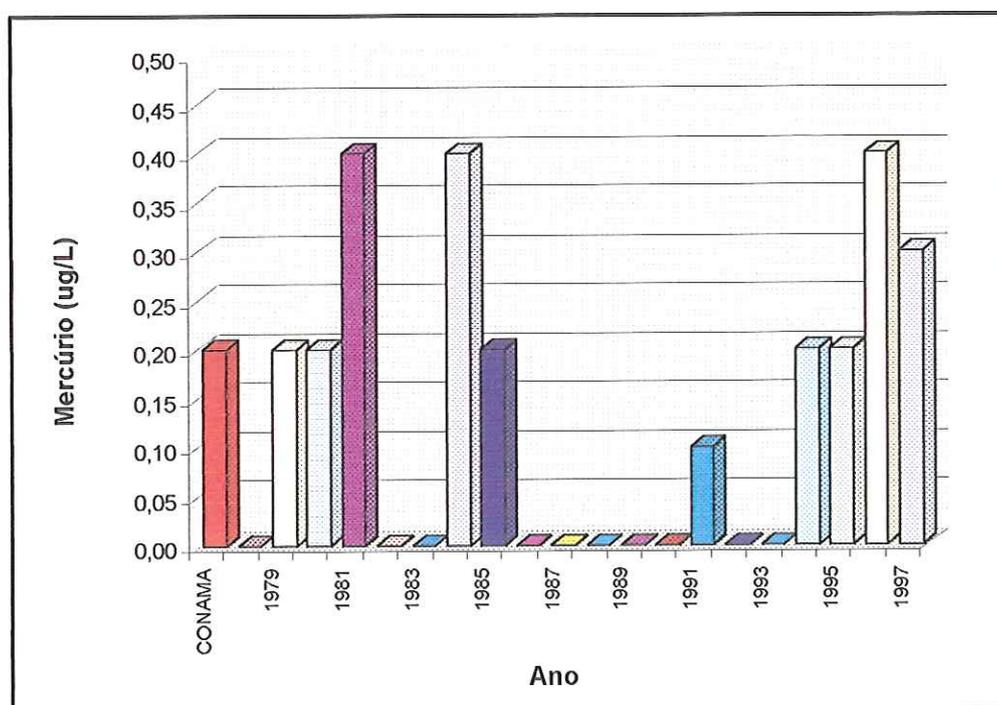


FIGURA 19 - Concentração média anual de mercúrio no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

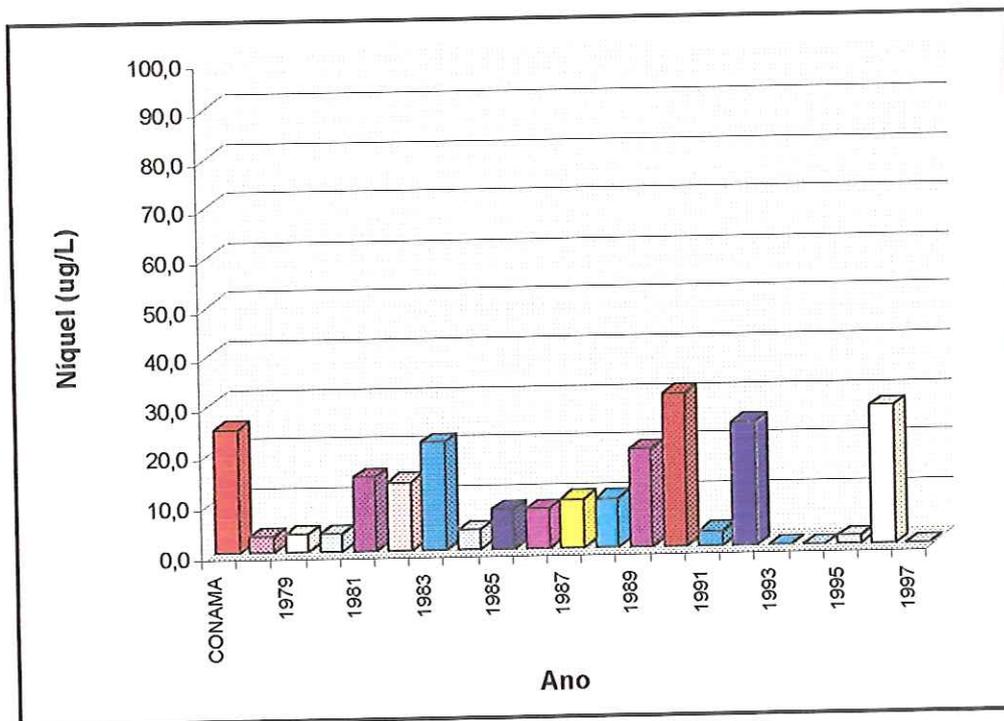


FIGURA 20 - Concentração média anual de níquel no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

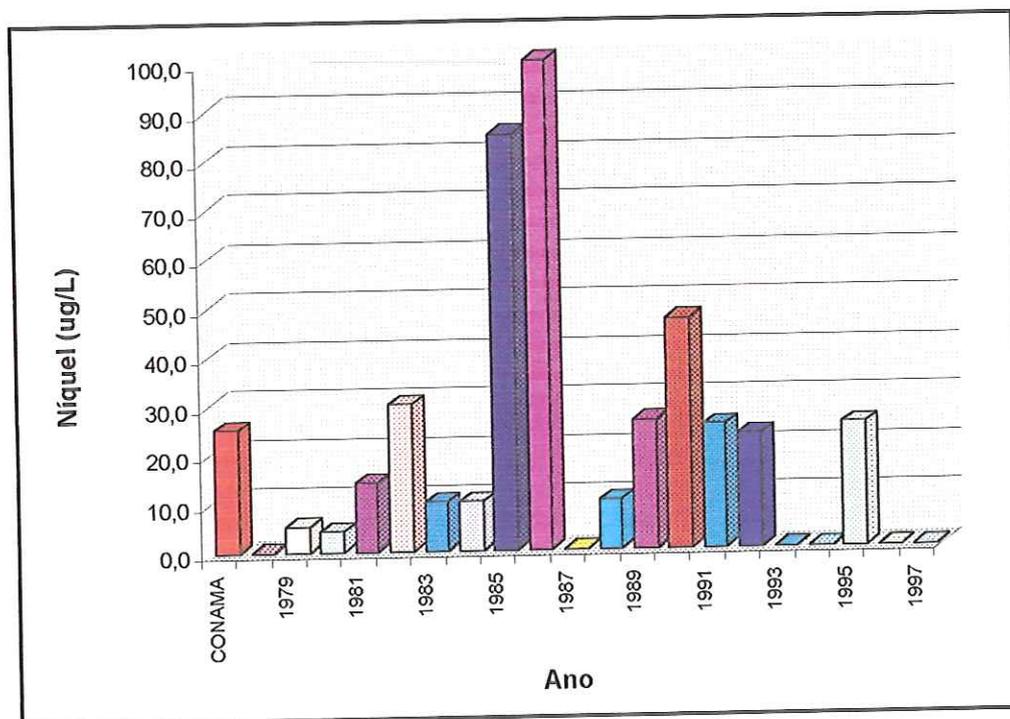


FIGURA 21 - Concentração média anual de níquel no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

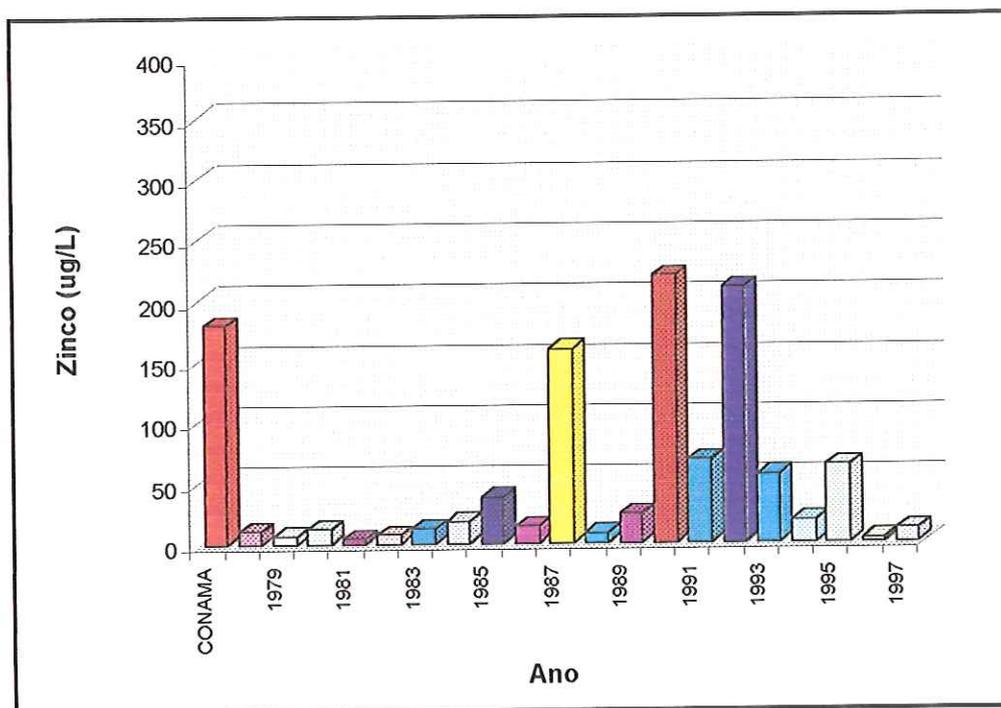


FIGURA 22 - Concentração média anual de zinco no ponto PD 2040 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

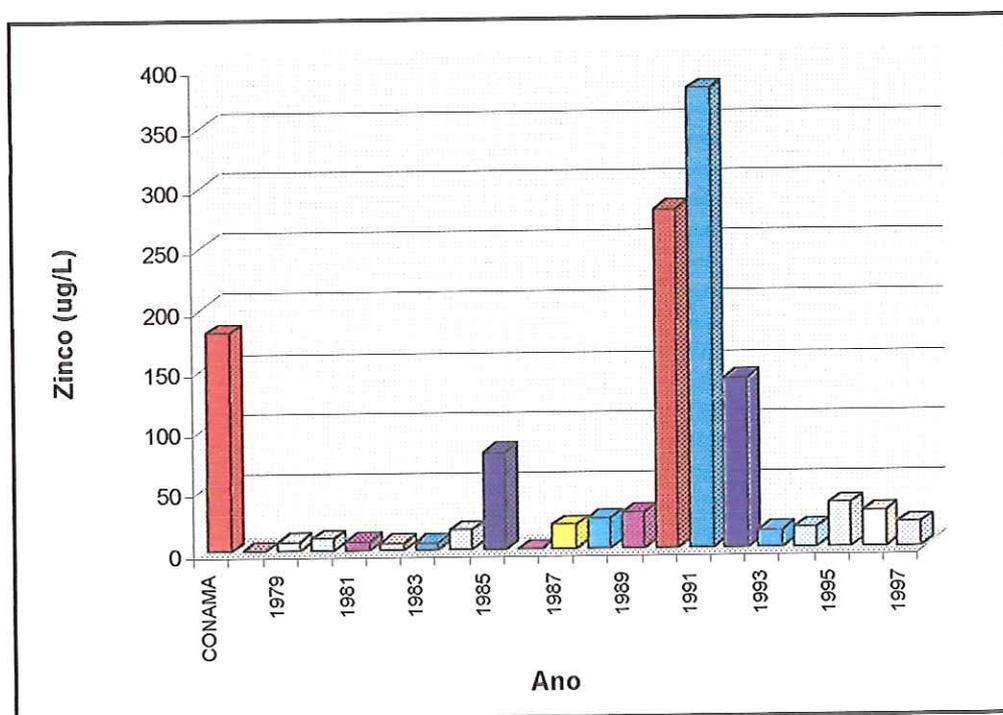


FIGURA 23 - Concentração média anual de zinco no ponto PD 2060 (monitoramento CETESB, 1978 a 1997)

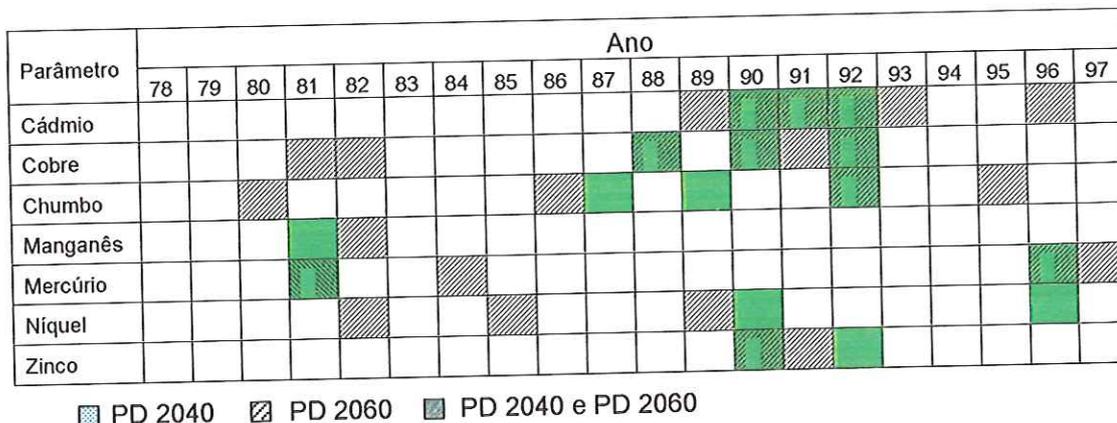


FIGURA 24 - Ocorrência de concentrações médias de metais pesados acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 20/86 no período de 1978 a 1997, nos pontos de monitoramento CETESB PD 2040 e PD 2060

Observa-se que no trecho estudado, apenas nos anos de 1978, 1979, 1983 e 1994 nenhum dos metais pesados, considerados no presente estudo, apresentou concentrações acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 20/86, nos pontos de monitoramento CETESB. Não encontrou-se informações sobre o que pode ter acontecido nesses anos que os diferenciou dos demais. De qualquer forma, verificou-se que em 80% do tempo, no período de 20 anos considerado, o rio Pardo esteve em desconformidade quanto aos limites CONAMA, nos pontos monitorados, em pelo menos um dos metais pesados estudados.

Os resultados das 17 amostras de solos agricultáveis são apresentadas na Tabela 26, onde procurou-se agrupá-los por tipo de cultura e características comuns. Os valores de referência que compõem a Tabela 26 foram obtidos por média simples de 2 amostras colhidas em diferentes áreas ocupadas por matas nativas, onde a interferência antrópica foi, provavelmente, menor. Esses valores referenciais encontram-se na Tabela 27, onde constam, também, os limites sugeridos pela literatura, para solos.

Com relação ao pH, verificou-se que os solos amostrados apresentaram caráter ácido, que é peculiar do tipo de solo local, conforme mostra o valor de referência.

TABELA 26 - Metais em solos agrícolas, área de referência e limites sugeridos

Amostra nº**	pH	Metais (µg/g)							Tipo de cultura e observações
		Cd	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn		
02	4,97	2,20	348,15	5,75	1.692,50	58,35	143,55	Cultura de tomate	
03	4,89	2,30	199,05	12,20	952,15	35,25	161,00	Cultura de café	
04	5,21	2,15	52,55	11,90	292,65	15,40	61,25	Capim	
07	4,89	3,40	391,70	6,75	747,85	68,70	275,30	Horticultura (verduras)	
08	6,69	2,60	167,90	16,30	735,00	27,50	171,50	Horticultura (verduras)	
13	7,47	1,45	36,00	<0,001	138,05	10,80	27,95	Solo nu c/ calcário p/ cultura de cana	
29	6,61	1,80	107,90	12,50	982,80	29,55	100,75	Solo nu c/ calcário p/ cultura de cana	
26	6,64	1,20	27,75	11,10	92,95	15,50	30,15	Solo nu c/ aplic. de vinhaça p/ cultura de cana	
05	4,63	1,85	235,35	1,60	1.677,65	37,00	132,10	Cultura de cana nova (planta) c/ adubo mineral	
06	4,95	1,65	202,25	0,65	1.019,65	33,45	108,05	Cultura de cana nova (soca) c/ adubo mineral	
20	6,08	1,50	40,65	18,70	112,45	14,95	20,80	Cult. de cana c/ aplic. de vinhaça	
28	5,53	1,60	81,70	13,80	265,15	26,50	51,50	Cult. de cana c/ aplic. de vinhaça	
32	5,36	1,85	117,40	18,35	501,90	36,60	75,05	Cult. de cana c/ aplic. de vinhaça	
33	4,78	2,15	83,45	17,95	462,15	37,40	114,25	Cult. de cana c/ aplic. de vinhaça	
22	6,08	2,25	78,30	25,55	402,00	31,00	46,50	Cult. de cana em ponto de corte	
31	6,25	2,10	131,45	18,05	837,65	34,80	80,85	Cult. de cana c/ aplic. de águas de lav. de pisos, equip ^{tes} e gases de usina açúcar e álcool	
24	7,34	1,60	96,20	21,75	425,65	26,65	73,40	Cult. de cana c/ herbicida e torta de filtro de usina açúcar e álcool	
Área de referência	4,68	1,82	114,47	13,37	329,72	26,67	55,00	Mata nativa	
Valores * sugeridos	6,5 ⁵	0,2 - 1 ⁴	88 - 385 ¹	10 - 30 ⁴	2.000 ²	50 ⁴	89 - 236 ³		

*Fonte: ¹ VALADARES (1975) ² CATANI & GALO (1951) ³ VALADARES & CATANI (1975) ⁴ ALLOWAY(1990) ⁵ USEPA (1989)

** pontos de coleta locados na Figura 9 valores acima do referencial

TABELA 27 - Metais em solos não agricultados - áreas testemunha

Amostra n ^{o**}	pH	Metais (µg/g)						Observações
		Cd	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	
01	4,68	1,85	137,50	7,25	499,35	22,60	61,05	Mata nativa
21	3,92	1,80	91,45	19,50	160,10	30,75	48,95	Mata nativa
Média	-	1,82	114,47	13,37	329,72	26,67	55,0	
Limites sugeridos*	-	0,01 – 0,2	6 - 60	12 – 20	-	4 – 48	7 - 125	

*Fonte: BOWEN (1979); BALSBERG PAHLSSON *et al.* (1982); KABATA PENDIAS & PENDIAS (1984); FERGUNSSON (1990); ALLOWAY (1990), BRADY (1989)

** pontos de coleta locados na Figura 9

Das amostras colidas, em apenas 5 pontos observou-se pH de caráter alcalino ou acima de 6,5, que é o limite sugerido pela USEPA (1989) para solos que recebem biossólidos. Todas as amostras na condição acima citada receberam aplicações de calcário ou de biossólidos.

KIEHL (1985) afirma que a acidez do solo ocorre devido à remoção dos constituintes alcalinos pelas plantas ou águas pluviais, permitindo que o hidrogênio iônico, por troca química, ocupe seus lugares provocando, a partir de certa concentração, o desprendimento do alumínio. Em certos solos a presença de manganês em excesso também causa acidez.

BASTA & SLOAN (1999) destacam que em solos de pH com caráter ácido a disponibilidade de metais para os vegetais é maior e que a aplicação de biossólidos em solo ácido pode aumentar a absorção de metais pelos vegetais. Desta forma, é possível que na área estudada os vegetais possam conter maiores concentrações de metais pesados pelo fato de reunir ambas as condições, ou seja: solo ácido com a aplicação de biossólidos das usinas sucroalcooleiras.

A Figura 25 mostra o pH dos solos da área estudada, comparando-os com o valor referencial .

O cádmio apresentou concentrações na faixa de 1,2 a 3,4 µg Cd/g, sendo que o valor de referência é de 1,82 µg Cd/g. As maiores concentrações foram obtidas em solos utilizados para cultura de hortaliças, que receberam adubação mineral e orgânica (esterco de galinha).

MALAVOLTA (1994) afirma que o cádmio, embora presente em baixas concentrações na crosta terrestre (0,15 µg Cd/g), é um poluente prejudicial ao meio

ambiente, na medida que é de rápida incorporação no solo, com prazo longo de persistência e com acumulação de concentrações, intoxicando plantas e animais.

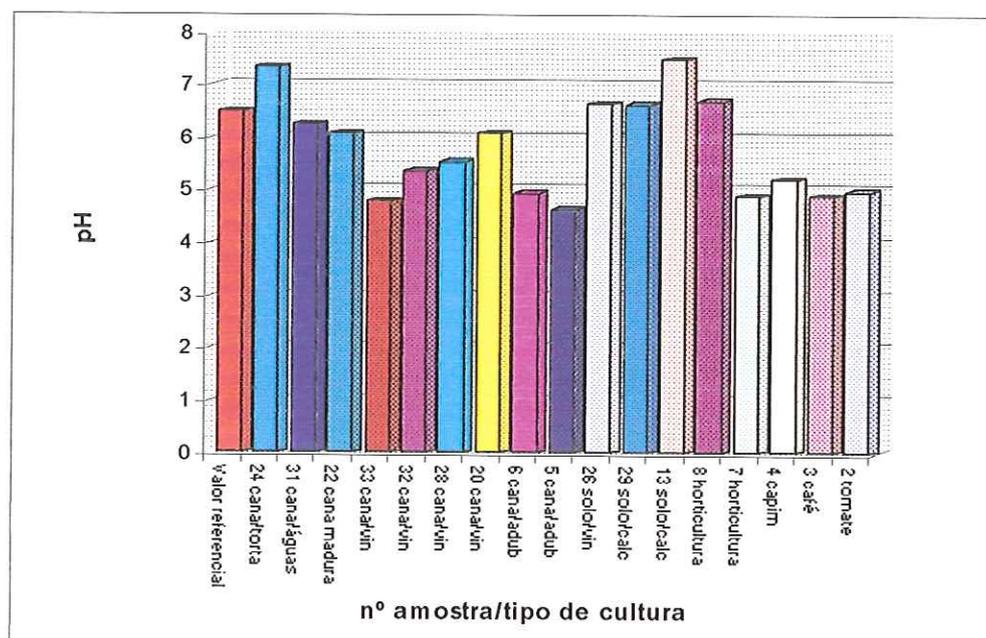


FIGURA 25 - Valores de pH dos solos da área estudada

ALLOWAY (1992) aponta que os valores comuns para o cádmio em solos agricultáveis americanos estão entre 0,2 e 1,0 $\mu\text{g Cd/g}$.

KABATA PENDIAS & PENDIAS (1984) afirmam que a persistência dos contaminantes no solo é maior que nos outros elementos da biosfera e que sua contaminação por metais pesados tende a ser virtualmente permanente. A meia-vida do cádmio no solo varia de 13 a 1.100 anos.

A Figura 26 compara os valores de cádmio encontrados com o valor referencial.

As concentrações de cobre variaram de 27,75 a 391,70 $\mu\text{g Cu/g}$, sendo o valor de referência de 114,47 $\mu\text{g Cu/g}$. Entre os maiores valores encontrados destacam-se os solos destinados à cultura de verduras, tomate e café, o que de certa forma era esperado. Nos solos destinados à cultura de cana-de-açúcar as concentrações maiores estão relacionadas com solos que receberam adubação mineral.

O cobre é um micronutriente de relevante importância para a fertilidade do solo. No entanto, é persistente por ser fortemente fixado pela matéria orgânica e

por óxidos de Fe, Al e Mn, tornando-o pouco móvel no solo. É por este motivo que concentrações elevadas, provocadas geralmente por fatores antropogênicos, podem torná-lo tóxico às plantas e animais (McBRIDE, 1994).

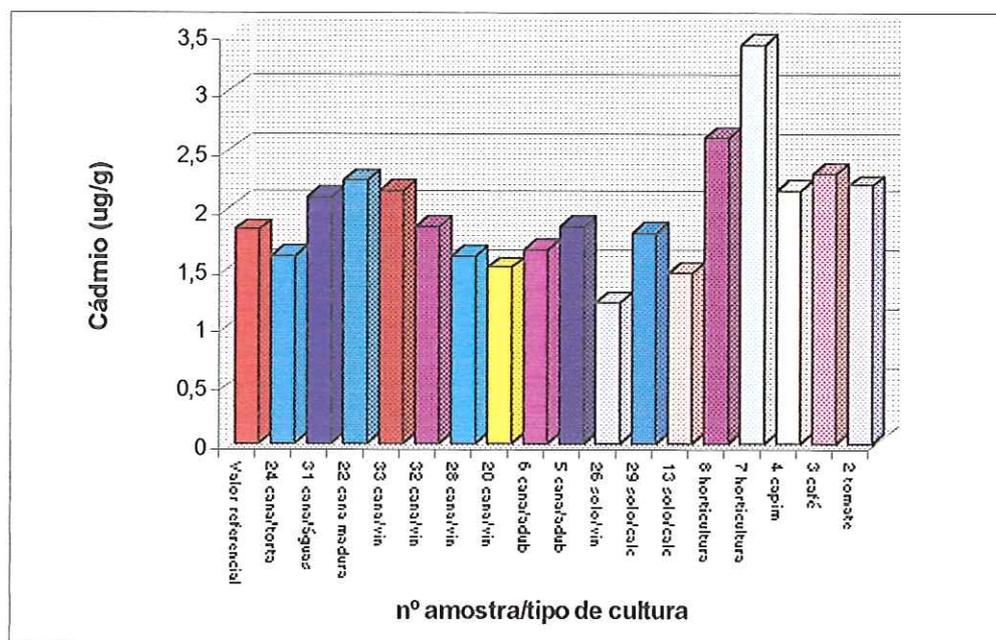


FIGURA 26 - Concentrações de cádmio dos solos da área estudada

Os limites sugeridos por VALADARES (1975) para o Latossolo Roxo, no Estado de São Paulo, variam de 88 a 385 $\mu\text{g Cu/g}$.

A meia vida do cobre no solo varia de 310 a 1.500 anos (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 1984).

A Figura 27 compara os valores de cobre encontrados com o valor referencial.

O chumbo apresentou concentrações que variam de 0,001 a 25,55 $\mu\text{g Pb/g}$ e o valor de referência é de 13,37 $\mu\text{g Pb/g}$. Verificou-se que em 7 das 12 amostras de solos destinados à cultura de cana-de-açúcar, o referencial foi ultrapassado. Cabe observar que todos receberam aplicação de vinhaça, torta de filtro ou mesmo águas de lavagens gerais de usina de açúcar e álcool, indicando que esses resíduos podem estar provocando a elevação da concentração de chumbo, para níveis superiores àqueles naturalmente encontrados no solo da área estudada.

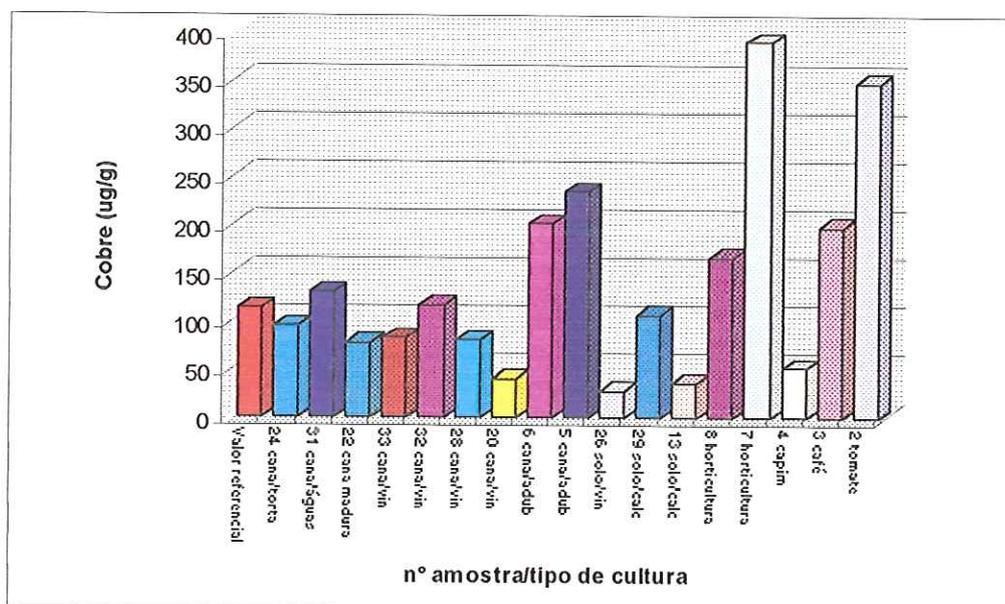


FIGURA 27 - Concentrações de cobre dos solos da área estudada

MALAVOLTA (1994) afirma que a disponibilidade de chumbo no solo é influenciada pelos seguintes fatores: textura do solo (solos mais argilosos tendem a fixar mais chumbo); pH (a disponibilidade é inversamente proporcional ao pH) e matéria orgânica (o chumbo tende a ser fixado pela matéria orgânica do solo).

ALLOWAY (1993) aponta que os valores comuns para o chumbo em solos agricultáveis americanos estão entre 10 e 30 µg Pb/g.

A meia-vida do chumbo no solo varia de 740 a 5.900 anos (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 1984).

A Figura 28 compara os valores de chumbo encontrados com o valor referencial.

O manganês apresentou concentrações que variam de 92,95 a 1.677,65 µg Mn/g, enquanto o valor de referência é de 329,72 µg Mn/g e o previsto para o Latossolo Roxo, no Estado de São Paulo, segundo CATANI & GALLO (1951) é de 2.000 µg Mn/g.

Os valores mais elevados foram encontrados em lavouras mais exigentes quanto à adubação, como tomate, verduras e café. Nas amostras de solos destinados à cana-de-açúcar destacaram-se aquelas cujos solos receberam adubação mineral. Com exceção do ferro, o manganês é o metal pesado mais abundante nas rochas da crosta terrestre (AUBERT & PINTA, 1977).

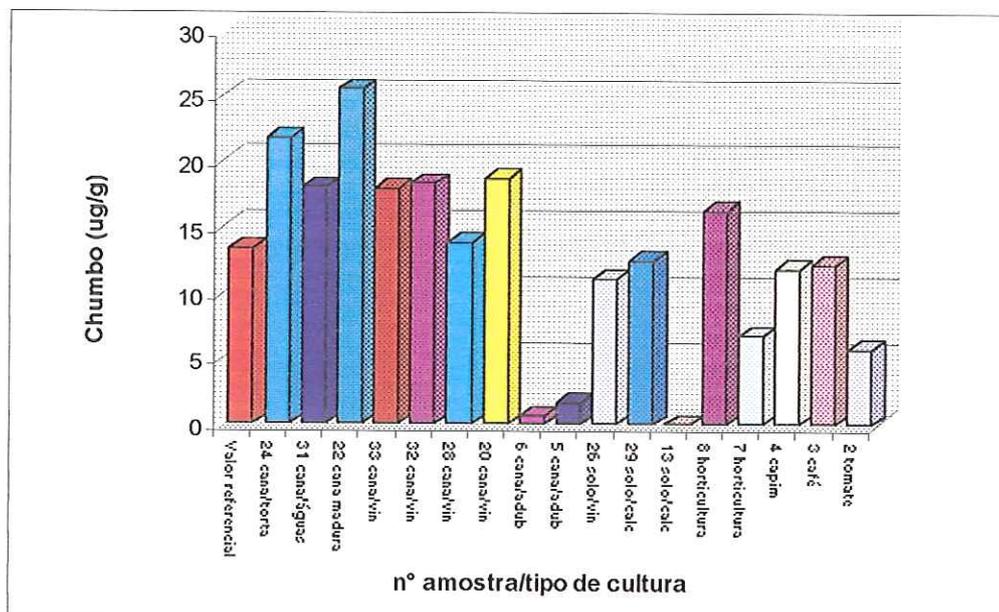


FIGURA 28 - Concentrações de chumbo dos solos da área estudada

A Figura 29 compara os valores de manganês encontrados com o valor referencial.

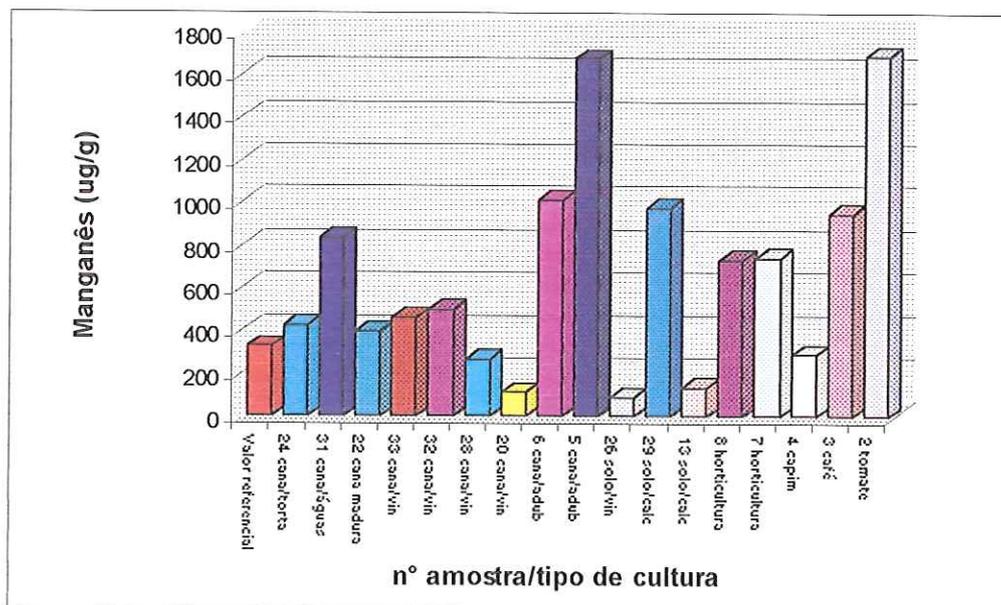


FIGURA 29 - Concentrações de manganês dos solos da área estudada

O níquel apresentou concentrações variando entre 10,80 e 68,70 $\mu\text{g Ni/g}$ e o valor de referência é de 26,65 $\mu\text{g Ni/g}$. As concentrações de Ni ultrapassaram o valor referencial na maioria das amostras de solos destinados à cultura de cana-de-açúcar, tanto nas que receberam vinhaça, águas de lavagens de usina e torta de filtro, quanto naquelas com adubo mineral. Contudo, os solos que apresentaram teores 100% maiores que valor referencial foram os das lavouras de tomate e verduras.

ALLOWAY (1990) sugere para solos agrícolas concentrações de até 50 $\mu\text{g Ni/g}$.

A Figura 30 compara os valores de níquel encontrados com o valor referencial.

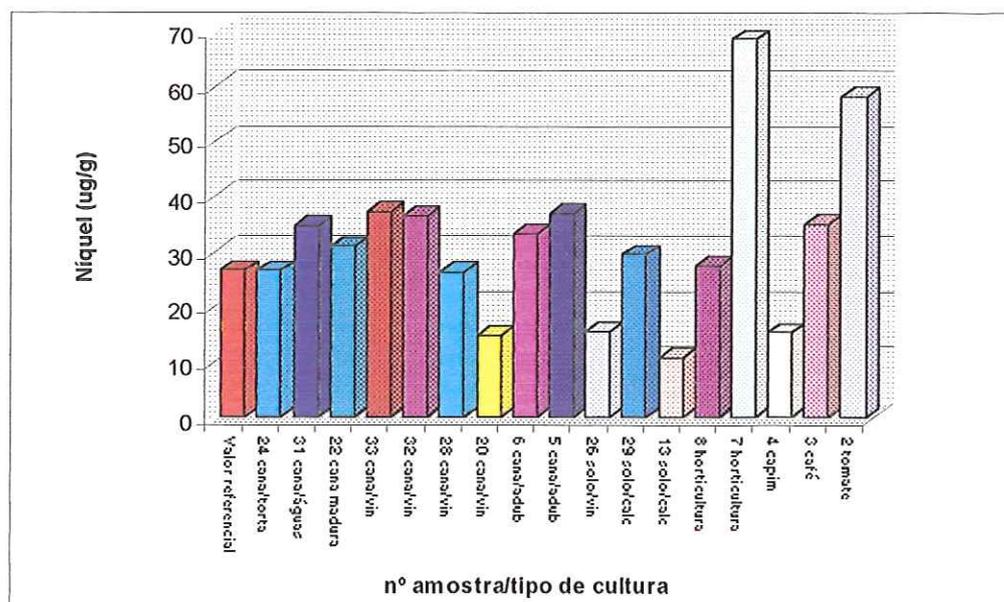


FIGURA 30 - Concentrações de níquel dos solos da área estudada

O zinco apresentou concentrações que variaram de 20,80 a 275,30 $\mu\text{g Zn/g}$ e o valor de referência é de 55,00 $\mu\text{g Zn/g}$. Verificou-se que os valores mais altos foram encontrados em solos cujas culturas são exigentes quanto à adubação, como tomate, café e verduras, bem como naqueles destinados à cultura de cana-de-açúcar que receberam adubação mineral.

Segundo VALADARES & CATANI (1975), os teores de zinco, para o Latossolo Roxo no Estado de São Paulo, variam de 89 a 236 $\mu\text{g Zn/g}$.

MALAVOLTA (1994) ressalta a importância do zinco na fertilidade do solo e que seu teor no solo é muito variável, refletindo a influência da rocha mãe, cujas concentrações podem variar de traços a 900 $\mu\text{g Zn/g}$, com uma média de 50 a 100 $\mu\text{g Zn/g}$.

A meia vida do zinco no solo varia de 70 a 150 anos (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 1984).

A Figura 31 compara os valores de zinco encontrados com o valor referencial.

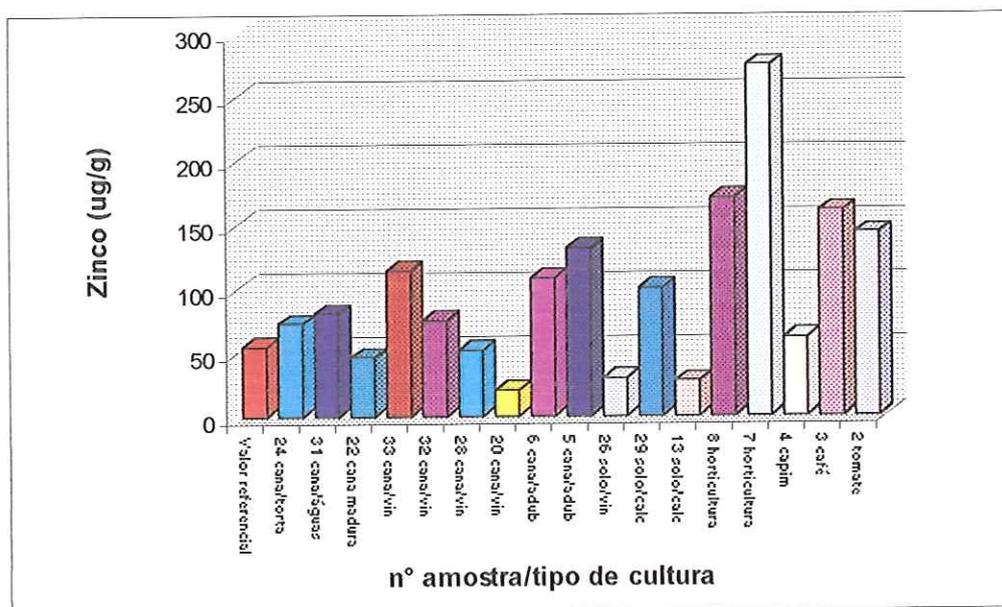


FIGURA 31 - Concentrações de zinco dos solos da área estudada

A Tabela 28 agrupa as concentrações de metais pesados das amostras colhidas em tortas de filtro e lodo de águas de lavagens gerais de usina de açúcar e álcool.

Com relação às concentrações dos metais no lodo (lavagens de cana-de-açúcar, pisos, equipamentos e de gases das caldeiras) e na torta de filtro analisadas, considerando que esses resíduos são aplicados no solo para correção orgânica, adubação de fósforo e nitrogênio, entendeu-se ser apropriado compará-las com valores de metais pesados usualmente presentes em fertilizantes minerais. Utilizou-se como referência os limites estabelecidos por GUNNARSSON (1983) e por ALLOWAY (1990).

TABELA 28 - Metais pesados em lodo de águas de lavagens de cana-de-açúcar, de pisos, equipamentos e de gases das caldeiras e em torta de filtro de usinas de açúcar e álcool

Amostra n ^{o*}	pH	Metais (µg/g)						Resíduo
		Cd	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	
23	7,86	1,45	67,00	21,90	616,35	15,20	88,95	torta
25	6,30	1,70	61,70	18,75	528,50	14,60	77,25	torta
27	7,71	1,15	70,30	15,20	422,65	13,90	72,95	torta
30	7,13	2,10	166,55	17,10	563,15	27,10	102,70	lodo
Referencial	-	0,1 - 10 ¹	4 - 38 ¹	10 - 130 ¹	40 - 2000 ²	9 - 20 ¹	22 - 350 ¹	

Fonte: ¹GUNNARSSON (1983) ²ALLOWAY (1990)

* pontos de coleta locados na Figura 9 valores acima do referencial

Desta forma, observa-se que as concentrações obtidas para a maioria dos metais estão dentro das faixas sugeridas pelos autores, exceção feita ao cobre, cujas concentrações encontradas estão cerca de 100% maiores. No entanto, essas concentrações podem ser justificadas pela presença de cobre residual no bagacilho da cana-de-açúcar e na terra integrantes da torta, além do que é incorporado pelo desgaste dos mancais das moendas, cuja liga metálica (bronze) contém cobre.

As concentrações de metais do lodo de lavagens de cana-de-açúcar, pisos, equipamentos e de gases das caldeiras (águas de lavagens gerais de usina), mostram valores maiores que os encontrados na torta de filtro, o que pode ser explicado pelo fato desse lodo concentrar resíduos de vários setores do processo produtivo.

GLÓRIA (1990) afirma que esse lodo é pobre para o uso agrícola. Contudo, os valores encontrados contrariam a afirmação do autor, na medida em que apresentam concentrações de micronutrientes como: cobre, zinco e manganês, maiores do que aquelas encontradas na torta de filtro. Semelhantemente à torta de filtro, esse lodo é utilizado para fertilização do solo nas lavouras de cultura de cana-de-açúcar, muitas vezes agregado à torta.

Com relação às 10 amostras de sedimentos colhidas, elaborou-se a Tabela 29, onde desatacou-se em vermelho os valores referenciais e em azul os valores desconformes com os de referência. Com base nos dados tabelados cabe destacar o seguinte:

TABELA 29 - Metais em sedimentos

Amostra n ^{o**}	Metais (µg/g)						Corpo d'água Localização Município
	Cd	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	
18 referencial	1,90	104,60	19,10	313,65	14,25	79,50	rib. Preto nascente Cravinhos
9	2,80	81,90	1,40	1.002,30	29,40	170,80	rib. Preto ponto médio Bonfim Paulista
17	4,00	193,10	82,35	337,00	17,20	726,00	rib. Preto foz Ribeirão Preto
19	1,45	38,05	< 0,001	730,15	11,25	62,55	rio Pardo PD 2040 Ribeirão Preto
10	1,45	18,85	< 0,001	299,85	6,20	35,40	rio Pardo ponto médio Sertãozinho
12	1,55	39,20	3,40	434,85	11,15	69,40	rio Pardo PD 2060 Pontal
15	2,30	88,95	1,45	1.845,00	18,50	81,05	rib. São Pedro ponto médio Jardinópolis
16	2,20	143,75	0,90	1.875,00	25,15	102,15	rib. São Pedro foz Jardinópolis
14	2,35	81,90	2,95	1.126,65	22,90	110,75	rib. Soledade ponto médio Jardinópolis
11	2,25	99,95	0,60	1.249,00	21,00	84,35	rib. Soledade foz Jardinópolis
Limites sugeridos*	1,00	4,00	16,00	-	13,00	41,00	

* Fonte: USEPA (1985)

** pontos de coleta locados na Figura 9 valores acima do referencial

- As amostras colhidas no ribeirão Preto mostram exatamente o que era esperado, ou seja: para a maioria dos metais houve elevação de concentração da nascente para o ponto intermediário onde há esgoto sanitário, não tratado, de Cravinhos. Deste ponto até a foz as concentrações tornam-se ainda maiores, devido à presença do esgoto sanitário, sem tratamento, de Ribeirão Preto.)
- As concentrações de metais dos 3 pontos do rio Pardo (PD 2040, ponto médio e PD 2060) crescem discretamente de montante para jusante, com exceção à do manganês que decresce. Esse quadro era esperado pela influência do esgoto

agui no/2010

- sanitário de Ribeirão Preto, presente no ponto médio e no PD 2060. Verificou-se que, com exceção do manganês, todas as demais concentrações de metais no sedimento do rio Pardo são inferiores às do valor referencial.
- Estudo efetuado pela CETESB (1980) em sedimentos nas imediações do PD 2060 revelaram valores de cobre variando entre 30,3 a 38,4 $\mu\text{g Cu/g}$, de mercúrio entre 0,25 a 0,28 $\mu\text{g Hg/g}$ e de zinco na faixa de 54,0 a 62,2 $\mu\text{g Zn/g}$. Com exceção do mercúrio, que não foi avaliado por ser uma análise dispendiosa, para o que há poucos laboratórios equipados, verificou-se que as concentrações dos outros 2 metais apresentam a mesma ordem de grandeza, indicando que as fontes de contaminação, para esses metais, persistem.
 - As amostras coletadas nos ribeirões São Pedro e Soledade mostram valores de cádmio ligeiramente inferiores nos pontos correspondentes à foz, principalmente no caso do chumbo. O cobre, o manganês, o níquel e o zinco apresentam concentrações crescentes no ribeirão São Pedro. No ribeirão Soledade crescem os valores de cobre e manganês e decrescem os de níquel e zinco.
 - Em relação ao valor referencial, as concentrações de cádmio, manganês, níquel e zinco foram superiores em todos os pontos em ambos os ribeirões, que é um forte indício de estar ocorrendo arraste destes metais, que ficam acumulados nos sedimentos.
 - Comparando com as concentrações encontradas no rio Pardo, nos 3 pontos, os valores dos sedimentos desses ribeirões são maiores, indicando a necessidade de estudo mais detalhado para identificação das causas.

Para melhor visualização e comparação das concentrações de cada um dos metais presentes nos sedimentos nos pontos amostrados em relação ao valor referencial, foram elaboradas, a partir dos dados da Tabela 29, as Figuras 32 a 37.

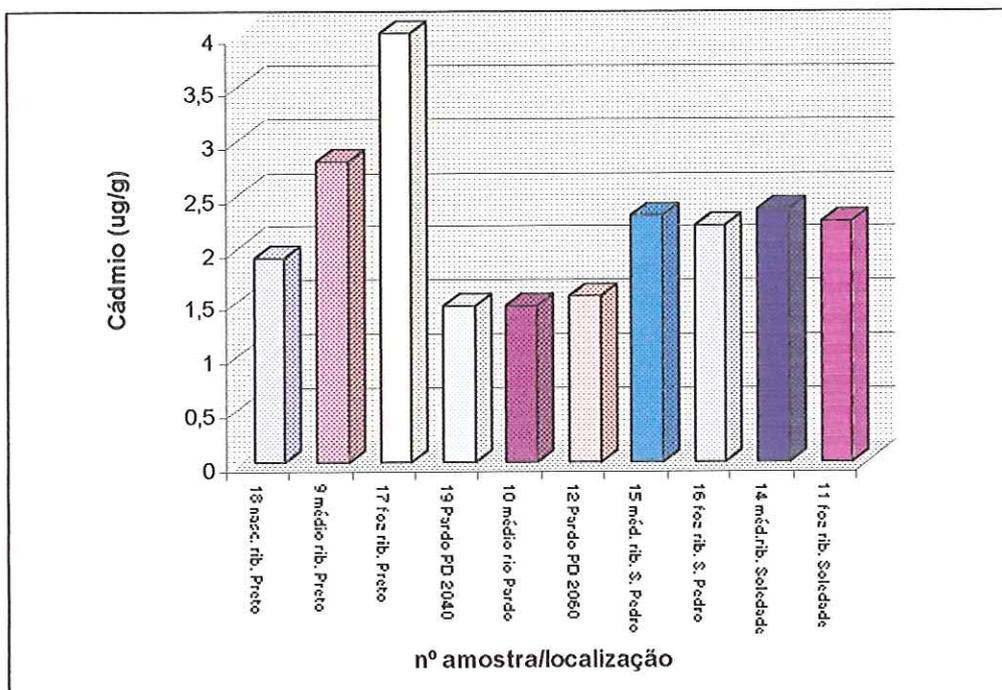


FIGURA 32 - Concentrações de cádmio em sedimentos

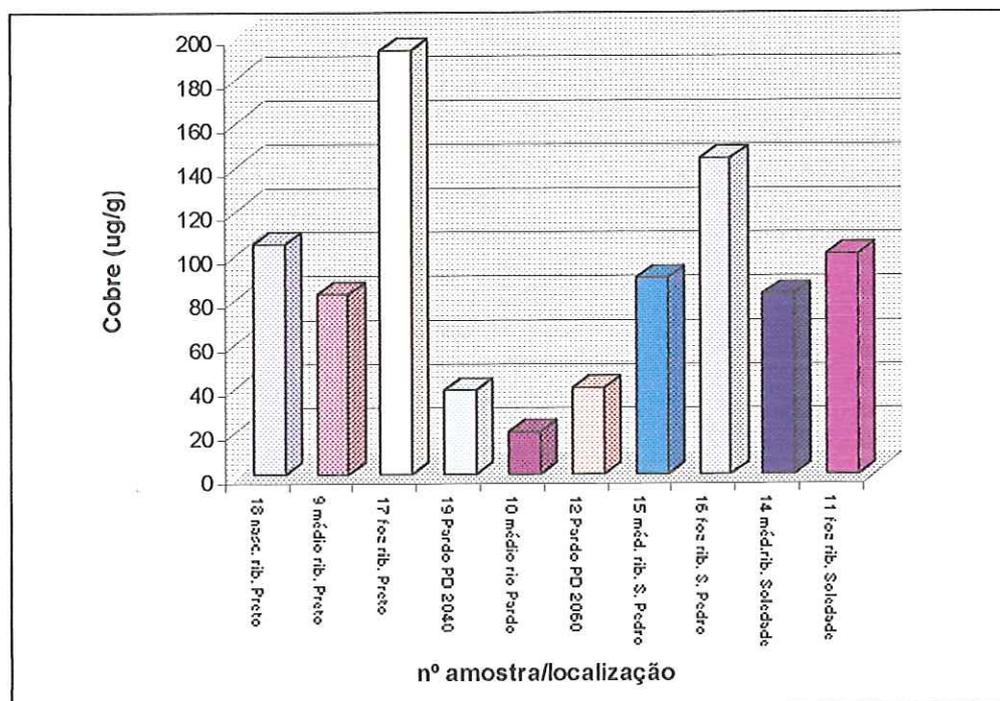


FIGURA 33 - Concentrações de cobre em sedimentos

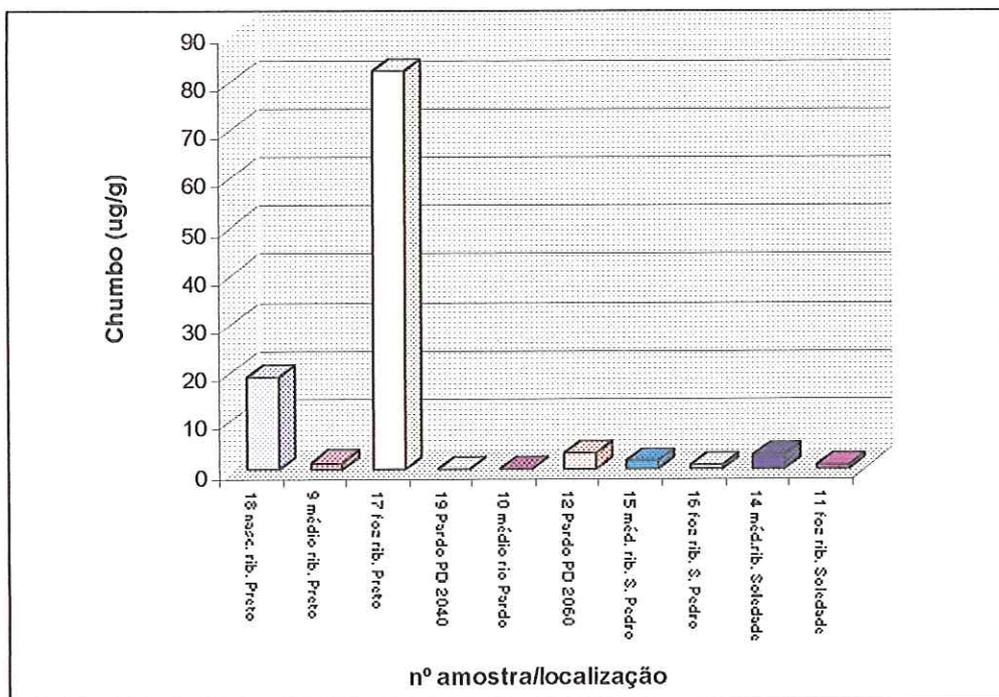


FIGURA 34 - Concentrações de chumbo em sedimentos

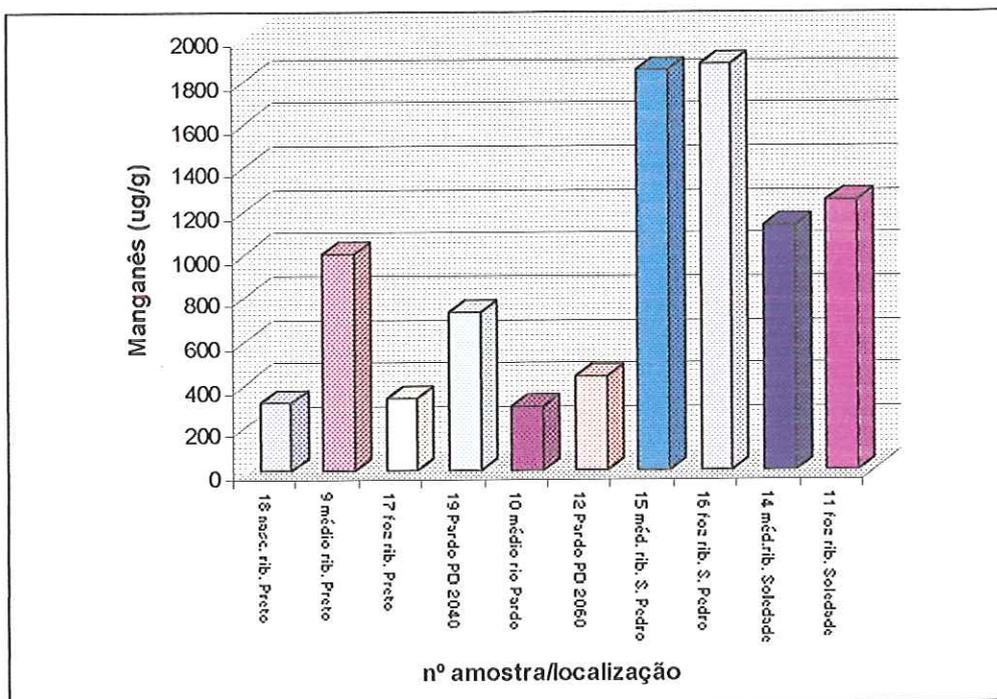


FIGURA 35 - Concentrações de manganês em sedimentos

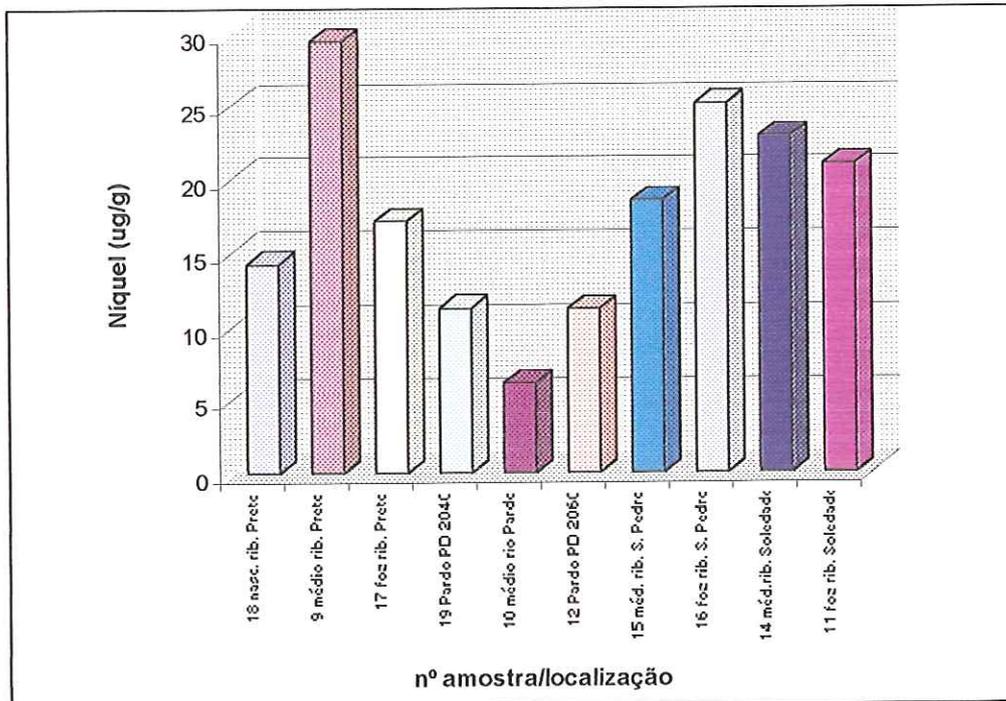


FIGURA 36 - Concentrações de níquel em sedimentos

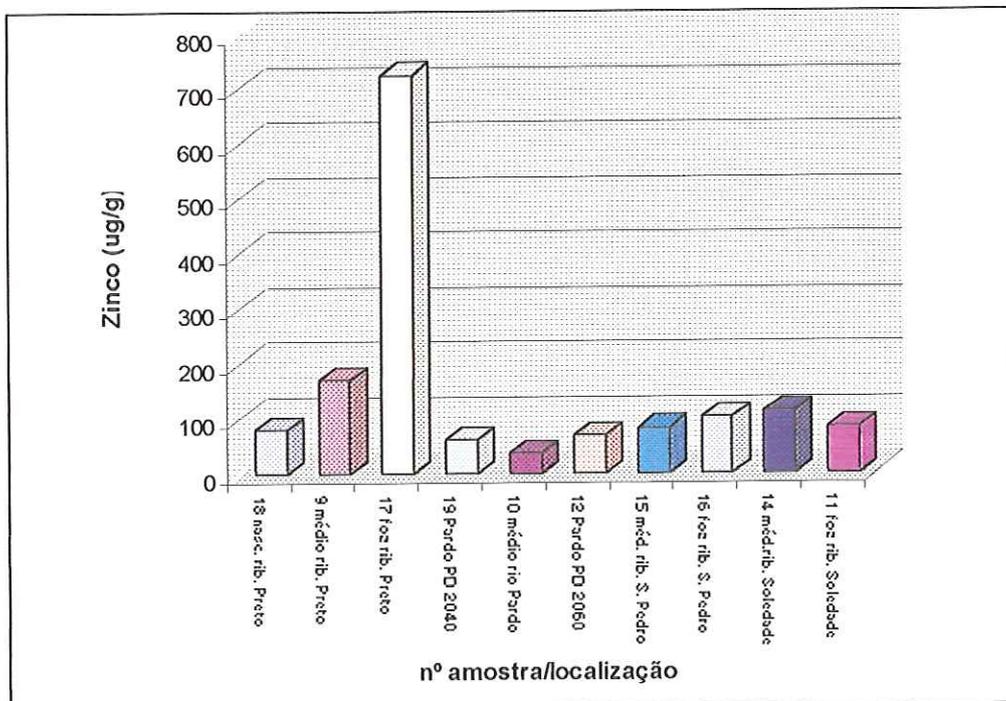


FIGURA 37 - Concentrações de zinco em sedimentos

Com o intuito de obter-se um referencial entre a concentração de cada um dos metais estudados com a vazão do rio Pardo, no trecho estudado, calculou-se a média mensal das concentrações dos metais ao longo dos 20 anos de amostragem (1978 a 1997), elaboradas pela rede de monitoramento da CETESB, em ambos os pontos considerados no presente estudo (PD 2040 e PD 2060) e comparou-se com os respectivos fluviogramas obtidos com a vazão média mensal, no mesmo período, conforme figuras 38 e 39.

Combinando-se os dados de vazão e de concentração dos metais, conforme mostram as figuras 40 a 53, observa-se que:

- para a maioria dos metais, em ambos os pontos de amostragens, verifica-se que com o aumento da vazão as concentrações dos metais apresentam nítida tendência de crescimento, mostrando que a fonte de aporte de metais não é decorrente de fontes pontuais, caso contrário o perfil gráfico apontaria as menores concentrações exatamente nos períodos de maior vazão e altas concentrações nos meses sem chuva.
- fica evidente, pelo perfil da maioria dos gráficos, que o aporte de metais está diretamente ligado às águas pluviais, configurando origem de fonte difusa. Na área de estudo a atividade agrícola é a única fonte deste tipo. Sendo assim, fica evidente que o carreamento de solo e dos respectivos insumos agrícolas, no período das chuvas, são a origem dos metais nas águas do rio Pardo.
- não é objetivo do trabalho comprovar matematicamente a relação entre a vazão do corpo hídrico estudado e as respectivas concentrações de metais pesados, bastando, para o escopo do estudo, a evidência de que não ocorre diluição das concentrações de metais, nos períodos de maior vazão do rio.

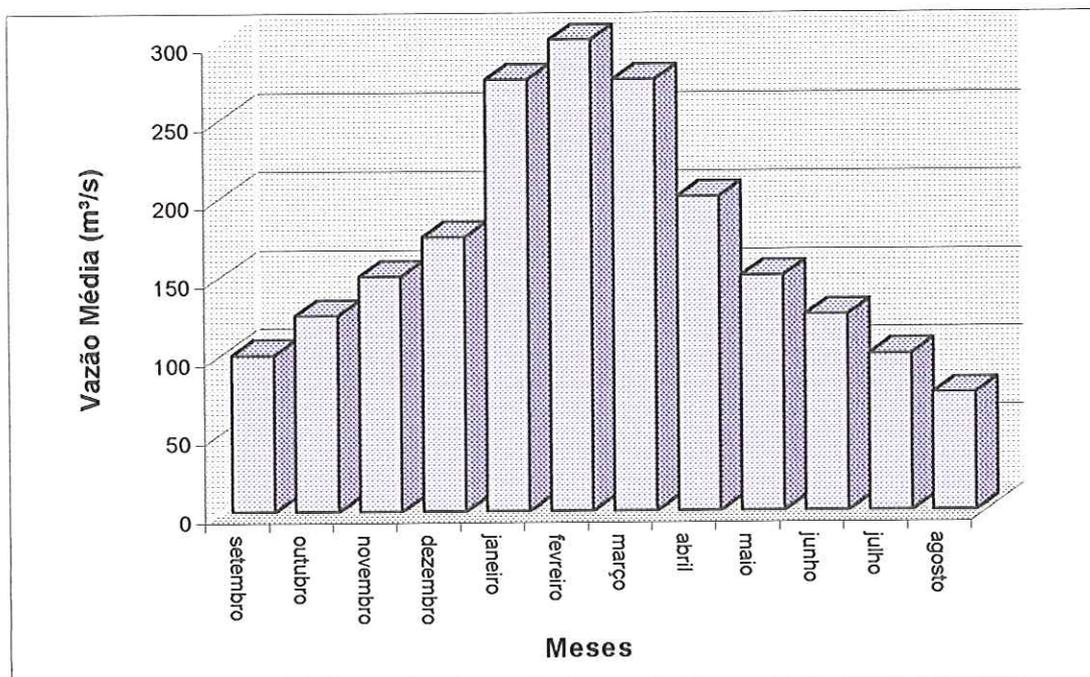


FIGURA 38 - Fluviograma com vazões médias mensais de 1978 a 1997 no PD 2040 (DAEE, 1997)

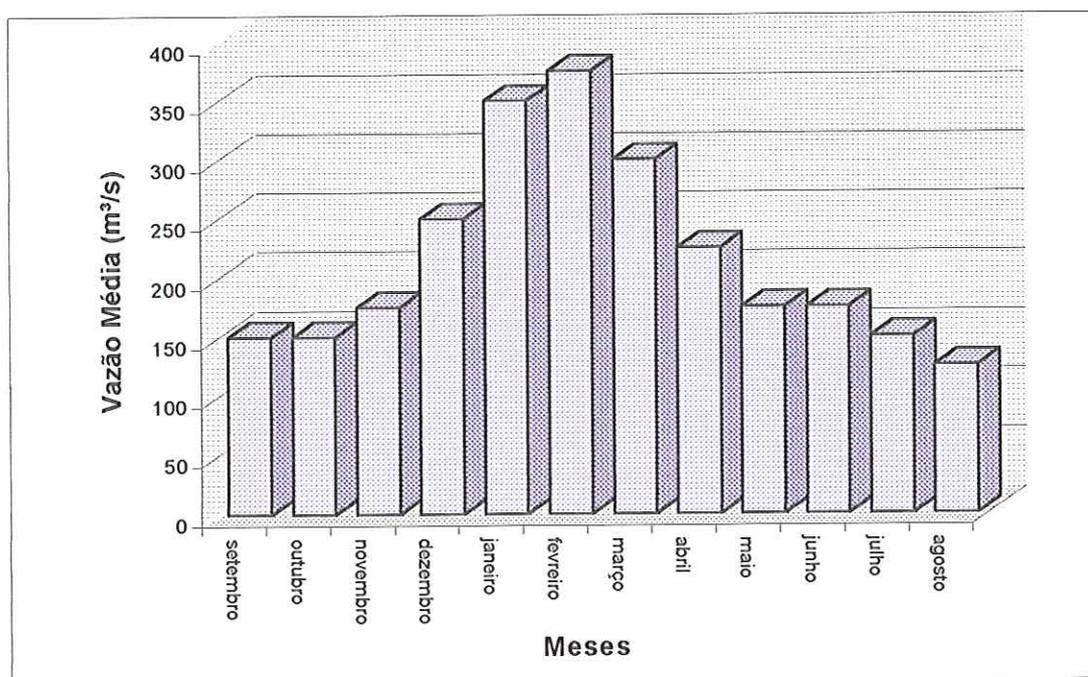


FIGURA 39 - Fluviograma com vazões médias mensais de 1978 a 1997 no PD 2060 (DAEE, 1997)

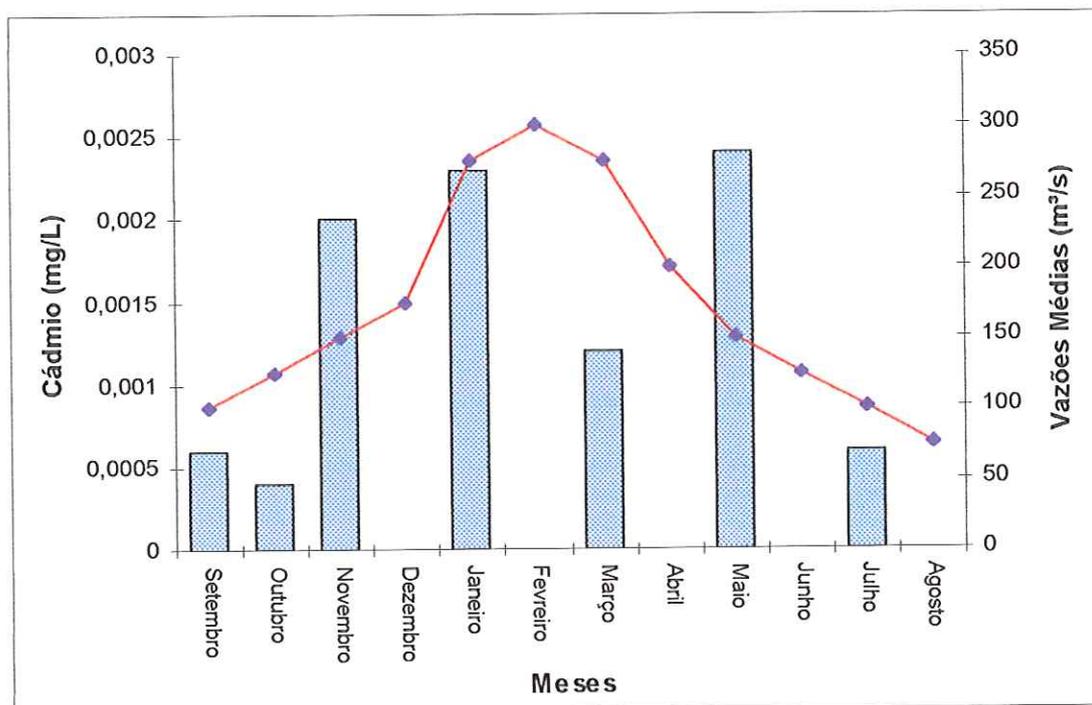


FIGURA 40 - Concentrações médias mensais de cádmio e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)

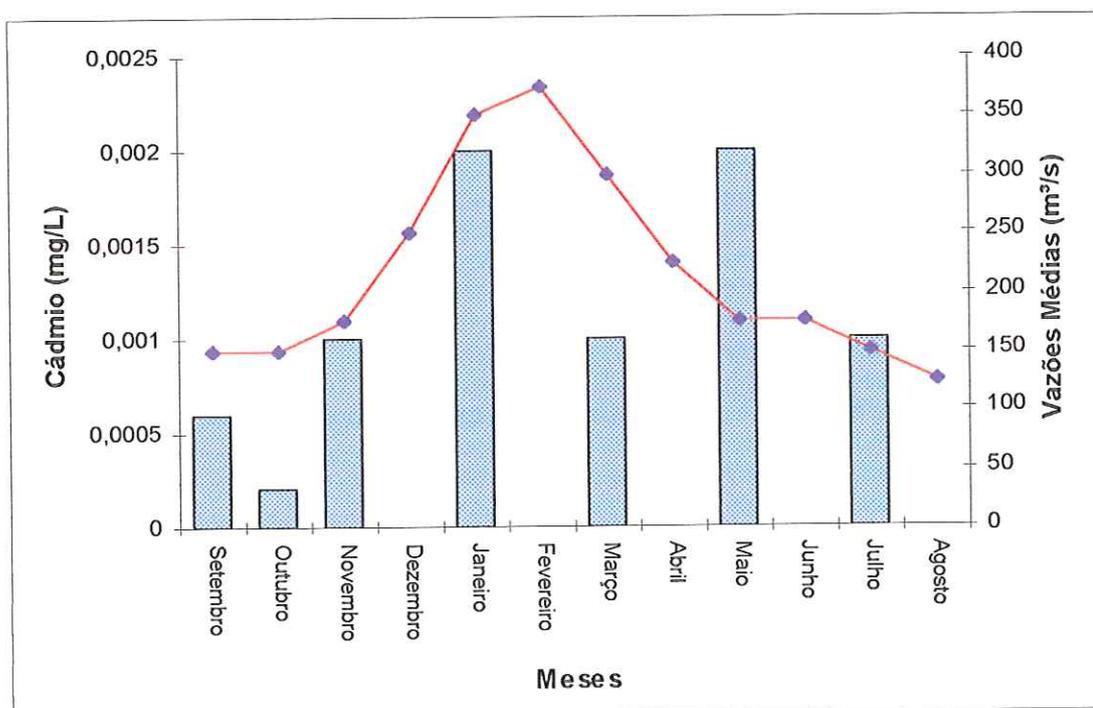


FIGURA 41 - Concentrações médias mensais de cádmio e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)

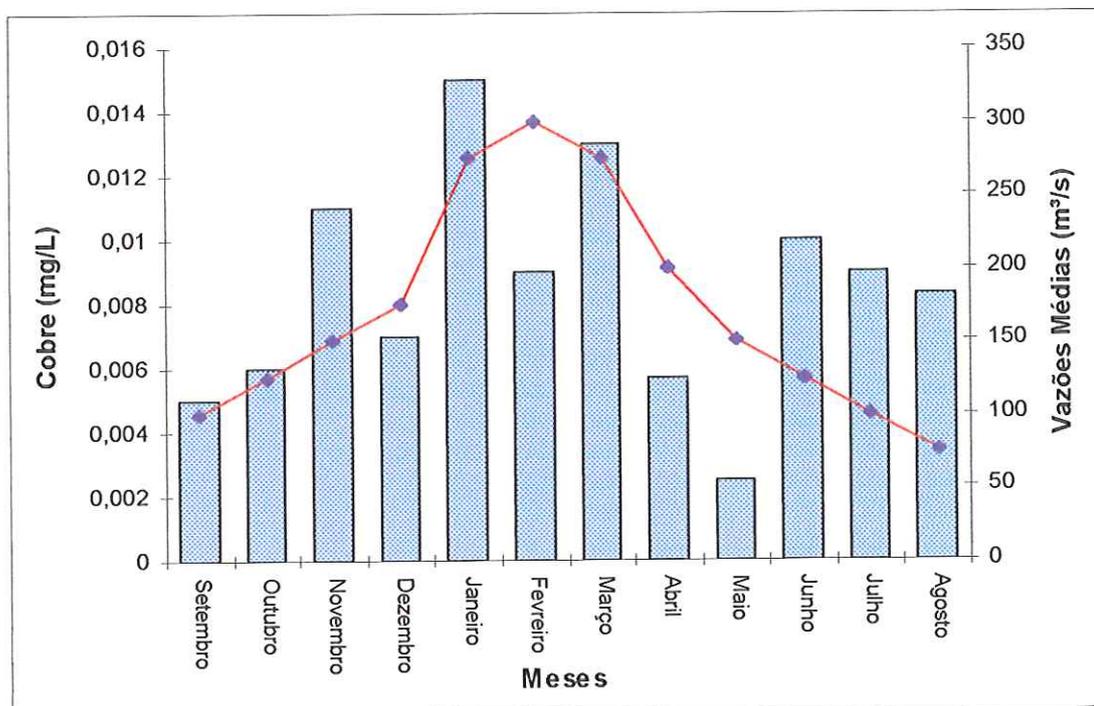


FIGURA 42 - Concentrações médias mensais de cobre e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)

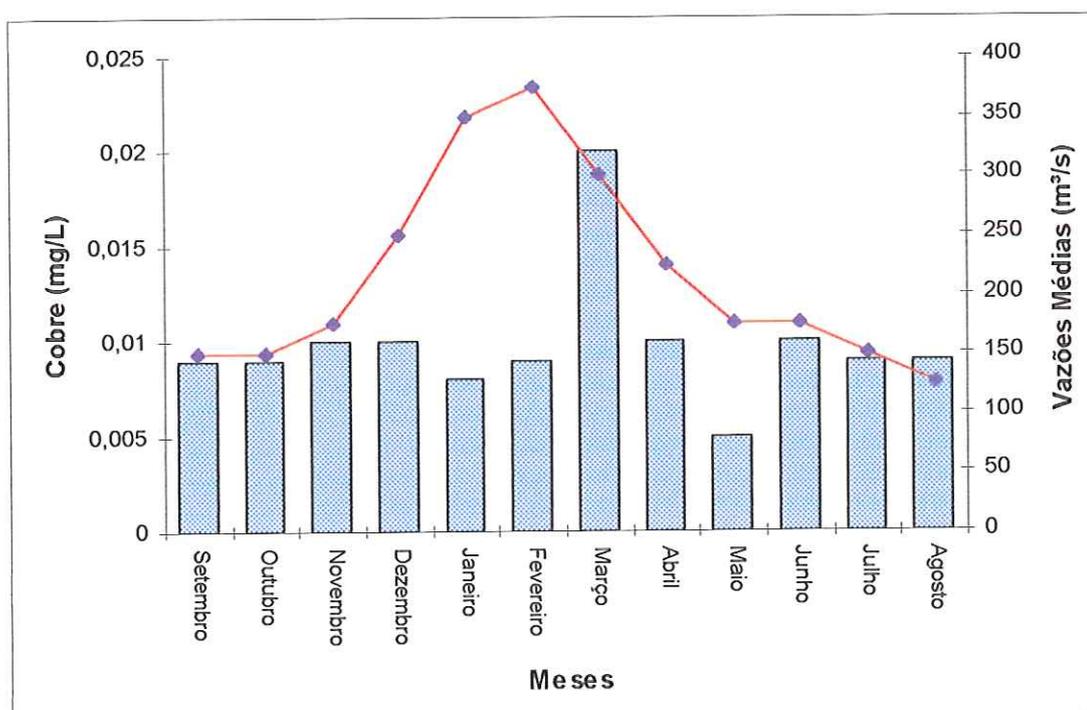


FIGURA 43 - Concentrações médias mensais de cobre e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)

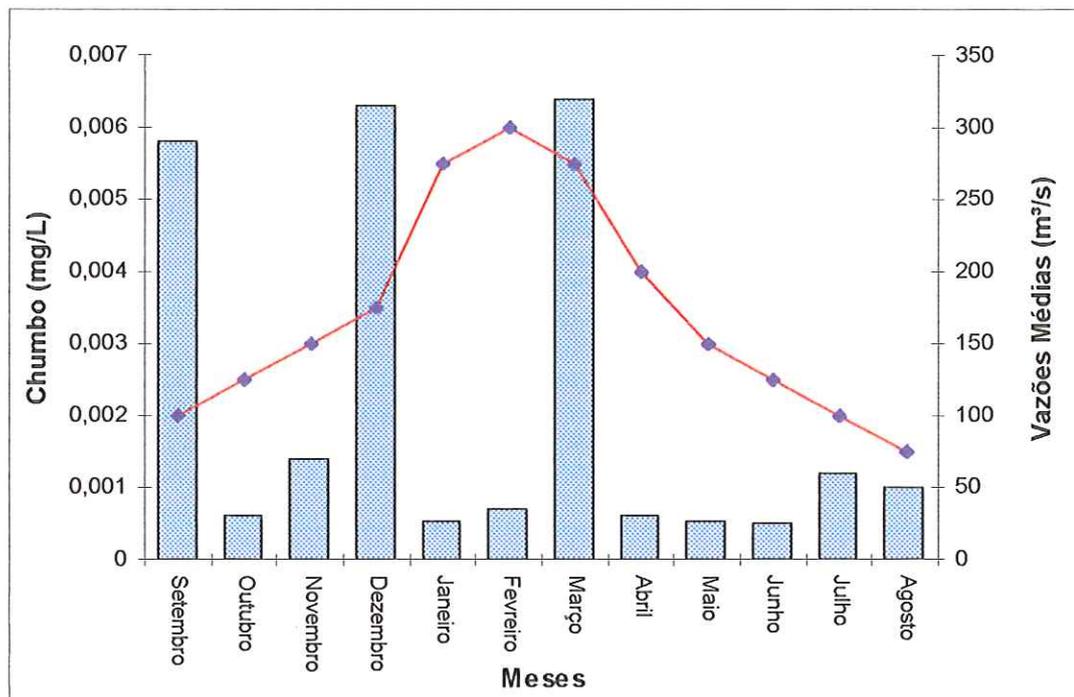


FIGURA 44 - Concentrações médias mensais de chumbo e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)

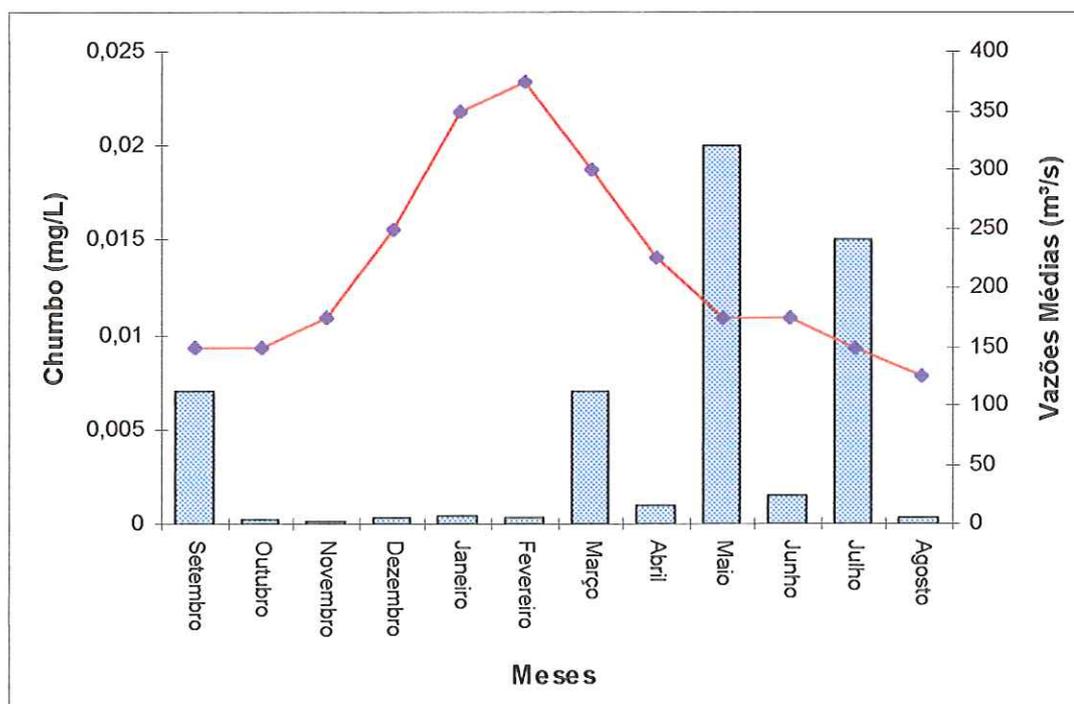


FIGURA 45 - Concentrações médias mensais de chumbo e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)

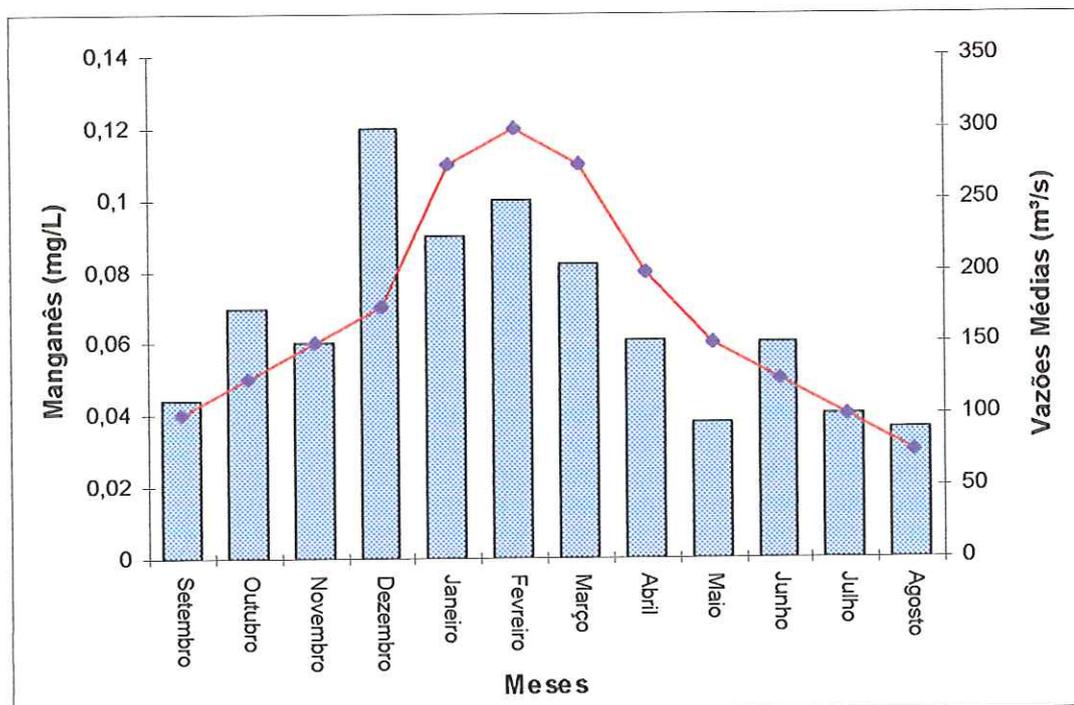


FIGURA 46 - Concentrações médias mensais de manganês e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)

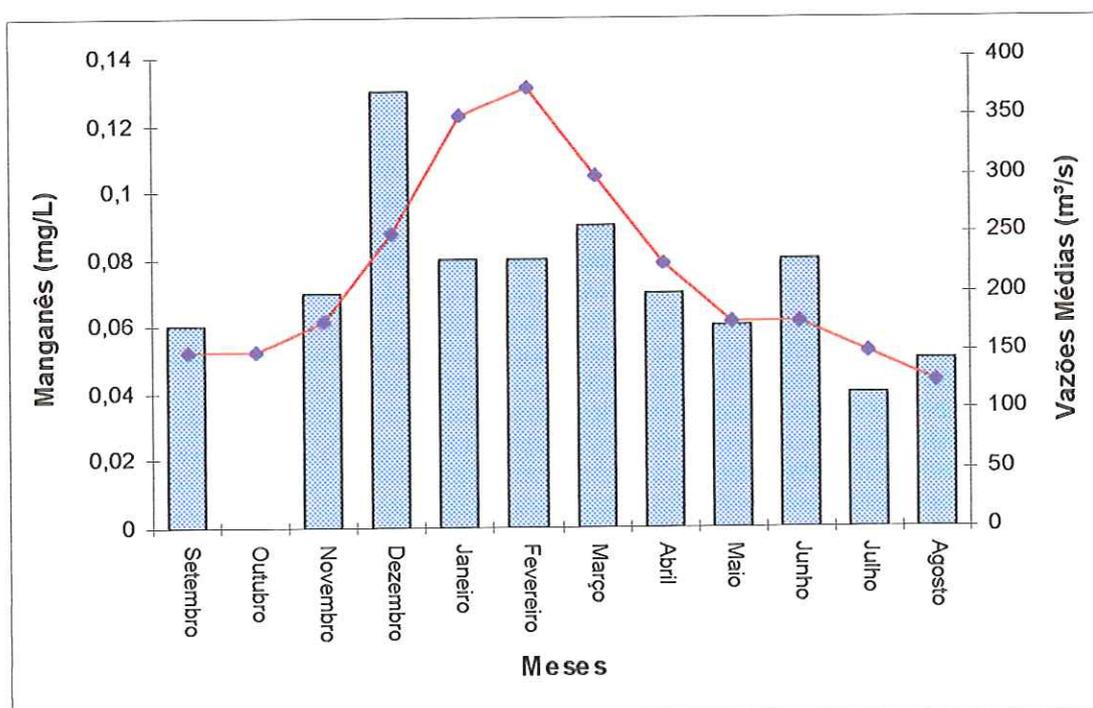


FIGURA 47 - Concentrações médias mensais de manganês e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)

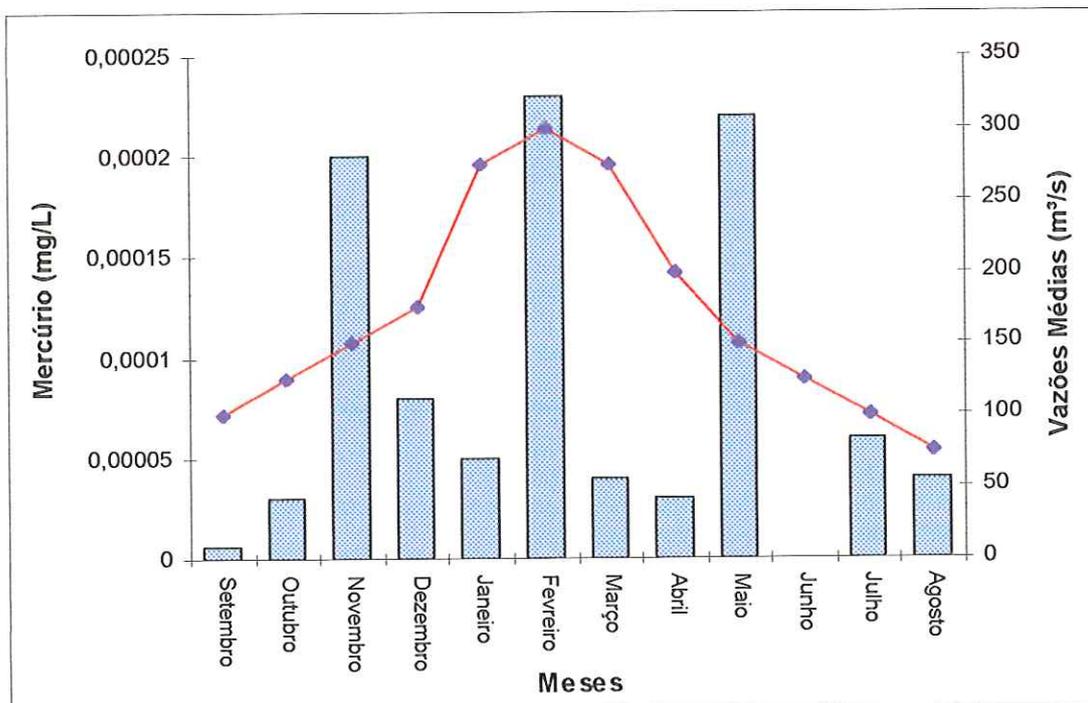


FIGURA 48 - Concentrações médias mensais de mercúrio e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)

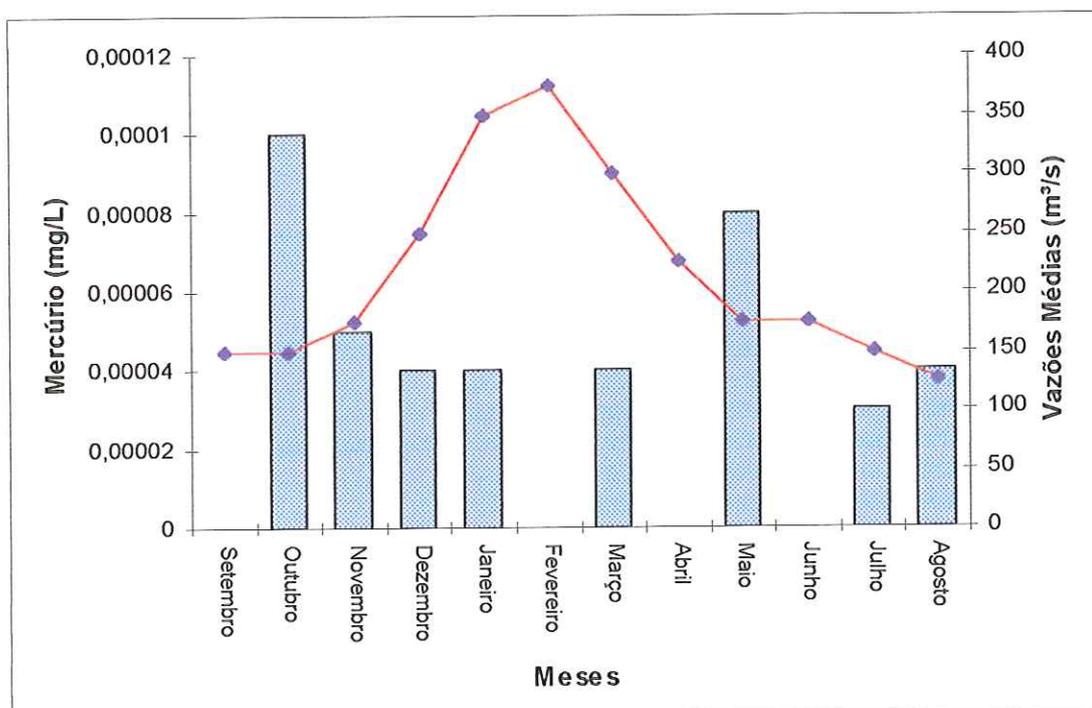


FIGURA 49 - Concentrações médias mensais de mercúrio e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)

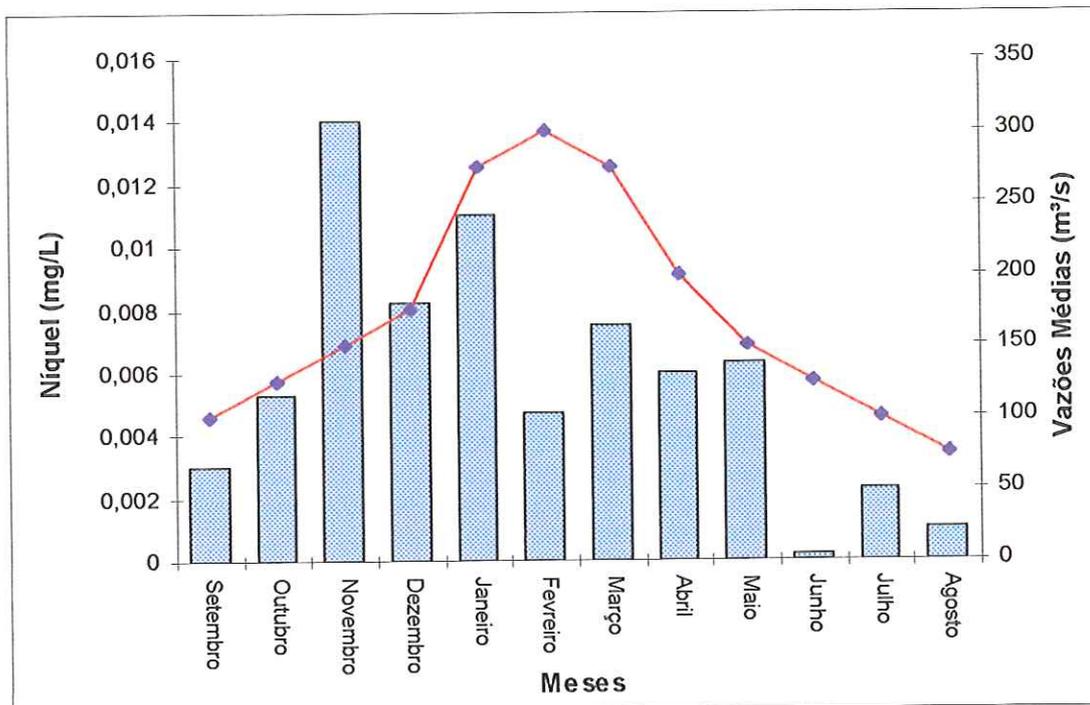


FIGURA 50 - Concentrações médias mensais de níquel e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)

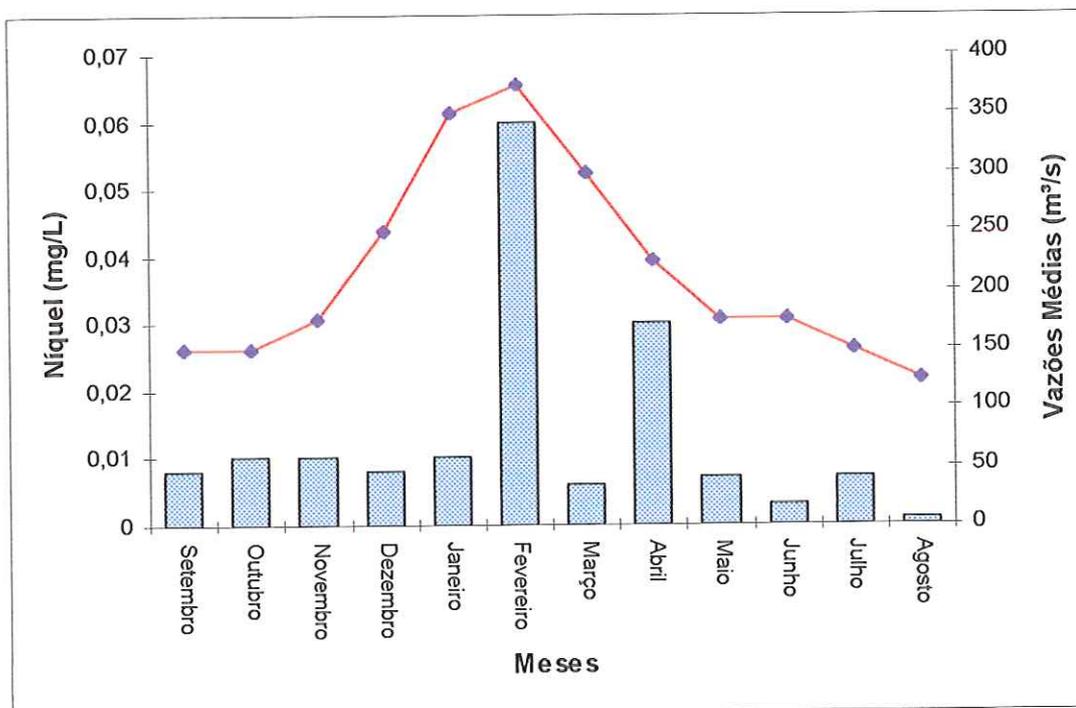


FIGURA 51 - Concentrações médias mensais de níquel e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)

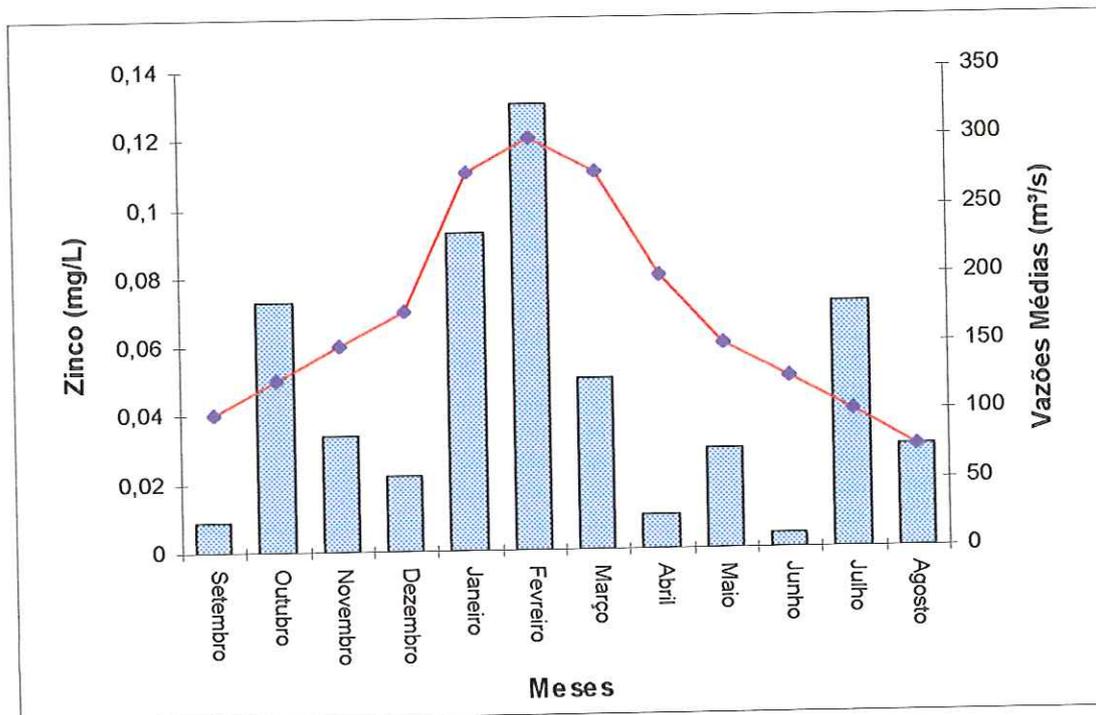


FIGURA 52 - Concentrações médias mensais de zinco e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2040)

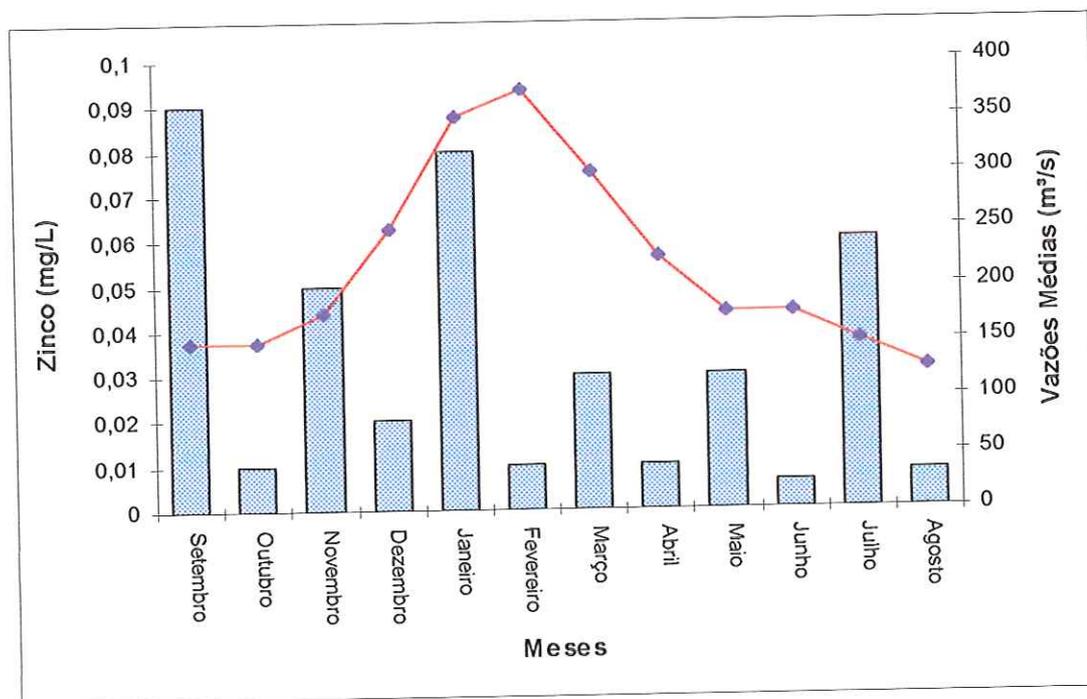


FIGURA 53 - Concentrações médias mensais de zinco e vazões médias mensais do rio Pardo (PD 2060)



9 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no resultado das análises de solo, resíduos e sedimentos efetuadas, nas informações colhidas em campo e na literatura consultada, elaborou-se as seguintes conclusões e recomendações:

9.1 Conclusões

- A acidez do solo da área estudada, aliada à presença de metais pesados favorece sua absorção pela vegetação.
- Os resultados da maioria dos solos destinados à cultura de cana-de-açúcar que recebem aplicação de resíduos orgânicos líquidos e sólidos oriundos da fabricação de açúcar e álcool, evidenciam concentrações elevadas de chumbo, manganês, níquel e zinco.
- O resultado das análises dos solos agrícolas apresentam concentrações de metais superiores às encontradas em áreas não agricultadas, tornando evidente que isto se deve à atividade agrícola desenvolvida na área, provavelmente pelo uso freqüente de insumos minerais e orgânicos de origem industrial, tornando as concentrações de metais pesados maiores que as naturalmente encontradas no solo não agricultado da área estudada.
- Os resíduos sólidos das usinas de açúcar e álcool (torta de filtro e lodo de águas de lavagens gerais) apresentam altos valores de cobre. Para a maioria dos metais, exceto chumbo, as concentrações são mais elevadas no lodo do que nas tortas de filtro.
- Quanto à presença dos metais estudados em sedimentos, constatou-se concentrações de cádmio, manganês, níquel e zinco acima do valor referencial, cabendo destacar que são metais comumente encontrados em fertilizantes e que as concentrações se mostram maiores nos sedimentos dos tributários que nos sedimentos do rio Pardo.

- ◉ As concentrações médias mensais dos metais estudados, presentes nas águas do rio Pardo, quando comparadas com suas vazões médias mensais, mostram em sua maioria, não estar ocorrendo diluição, mesmo nos períodos de maior vazão, evidenciando que os metais não são provenientes de fonte pontual, mas sim de fonte difusa, tendo nas águas pluviais o meio de transporte dos poluentes metálicos para o corpo hídrico.
- Verificou-se que as concentrações médias mensais ou mesmo anuais, para os metais estudados, nas águas do rio Pardo em ambos os pontos de monitoramento da CETESB (PD 2040 e PD 2060), apresentam concentrações elevadas dos mesmos metais. Desta forma, o esgoto sanitário da cidade de Ribeirão Preto, presente apenas no PD 2060, apenas agrava uma situação que já existente à montante, embora seja uma fonte pontual considerável de metais pesados.
- ◉ Os resultados obtidos mostram que o solo agricultado contém metais pesados acima dos valores recomendados. Nos sedimentos encontrou-se valores elevados de metais usualmente presentes em insumos agrícolas. As concentrações médias mensais dos metais estudados, presentes nas águas do rio Pardo, mostram que o aporte de metais provém de fonte difusa. Estas evidências permitem concluir com suficiência que a presença de metais pesados nas águas do rio Pardo é proveniente da atividade agrícola, que é a única fonte difusa existente na área estudada.

9.2 Recomendações

- Elaborar estudo comparativo do teor de metais presente na vegetação produzida em solos ácidos que recebem biossólidos, em relação àquelas enriquecidas com biossólidos em solos com pH corrigido, não somente para conhecimento dos teores transferidos aos vegetais, mas também para controle, visando impedir o repasse ao Homem através dos alimentos, de forma direta ou indireta.
- Buscar a origem da presença de chumbo e níquel nos solos destinados à cultura de cana-de-açúcar, que recebem a aplicação de resíduos orgânicos da fabricação de açúcar e álcool.
- Devido à alta toxicidade e à bioacumulação, decorrentes da presença de mercúrio nas águas do rio Pardo, este metal pesado deve ser objeto de estudo,

envolvendo análises de água, solo, vegetais, sedimentos, insumos agrícolas e de peixes.

- Avaliar quantitativamente os corretivos de solo, adubos orgânicos e minerais, resíduos industriais e defensivos, regularmente utilizados nas lavouras da área de estudo para determinação dos metais pesados estudados.
- Identificar a origem das elevadas concentrações de metais no lodo de águas de lavagens gerais, das usinas da área de estudo e de cobre na torta de filtro, buscando avaliar o desgaste de componentes metálicos, cujas ligas contém cobre, bem como determinar as concentrações de cobre na cana-de-açúcar.
- Com relação aos sedimentos, elaborar amostragem com maior número de pontos, avaliar a biodisponibilidade dos metais pesados e a interferência das comunidades aquáticas, procurando relacionar os resultados com as atividades antrópicas desenvolvidas na área.
- Realizar análises para a determinação de metais nas águas pluviais, avaliar a percentagem de solo fértil carregado e a partir de resultados de análises de metais pesados dos principais insumos agrícolas utilizados, estabelecer a provável relação da interferência da agricultura na presença de metais pesados nas águas do rio Pardo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDER, F.W. (1973). Symposium on Environmental Health Aspects of Lead. Amsterdam.
- ALLOWAY, B.J. & AIRES, D.C. (1992). *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic & Professional.
- ALLOWAY, B.J. (1990). The Origins of Heavy Metals in Soil. *Heavy Metals in Soils*. New York, John Willey.
- ALMEIDA, F.F.M. de (1964). Fundamentos geológicos do relevo paulista. *Boletim do Instituto de Geografia*, USP São Paulo, 41 p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X (1992). Metais Pesados em Alguns Fertilizantes e Corretivos Comissão IX – Poluição do Solo e Qualidade do Ambiente. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, Campinas, 16: 271 – 276.
- AMARANTE, A. (1997). Comportamento Geoquímico de Metais Pesados em sedimentos argilosos da Bacia de São Paulo, Suzano – SP Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. 98 p.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). (1964). *Água Tratamento e Qualidade* - Missão Norte Americana de Cooperação Econômica e Técnica no Brasil - USAID - Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1987). Amostragem de resíduo, NBR nº 10.007.
- AUBERT, H.; & PINTA, M. (1977). Trace Elements in soil. Oxford, Elsevier Scientific Publ. Co, 395 p.
- AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DA APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO NA CANA-DE-AÇÚCAR: METAIS PESADOS E CARGA ORGÂNICA NO SOLO. http://www.fis-rio.br/persons/tabares/Publications/EMBRAPA_2.
- BALSBERG-PÅHLSSON, A.M.; G, LIHNER; G, TYLER (1992) Krom i miljon, Statens Naturvårdsverk Rapport SNV pm 1570, Solna, Sweden.

- BASTA, N.T. & SLOAN, J.J. (1999). Bioavailability of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids. *Journal of Environmental Quality*. 28(2): 633-638.
- BOLDRINI, C.V.; PADUA, H.B. de.; PEREIRA, D.N.; RESENDE, E.K.; JURAS, A.A. (1983). Contaminação por Mercúrio nos Rios Mogi-Guaçu e Pardo - *Revista DAE N.º 135* - DEZ 1983. p. 106-117.
- BOWEN, H.J.M. (1979). *The Environmental Chemistry of Elements*. Academic Press., Troy, MO.
- BRADY, N.C. (1989). *Natureza e Propriedades dos Solos*. Freitas Bastos. Rio de Janeiro. 7ª ed.
- BRANCO, S.M. (1986). *Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária*. CETESB/ASCETESB. São Paulo. 3ª ed.
- BRANCO, S.M. & ROCHA, A.A. (1987). *Elementos de Ciência do Ambiente* - São Paulo - CETESB/ASCETESB. 2ª ed.
- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.; GERALDI, R.N. (1983). Características Químicas e Físicas de Solo que Recebeu Vinhaça por Longo Tempo – *Boletim Técnico 76*, Instituto Agrônomo. Campinas. São Paulo
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF ENVIRONMENT INTERIM CANADIAN ENVIRONMENT QUALITY. (1991). *Criteria for Contaminated Sites*. Report CCME EPC-C534, Winnipeg, Manitoba.
- CATANI, R.A.; GALLO, J.R. (1951) A Extração de Manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do Estado de São Paulo. *Campinas, Bragantia* 6 (4), p. 147 – 163.
- CERRI, C.C.; POLO, A.; ANDREAU, F.; LOBO, M.C.; EDUARDO, B.P. (1988). *Resíduos Orgânicos da Agro-Indústria Canavieira/ Características Físicas e Químicas*, STAB, Piracicaba, Jan/Fev.
- CHLOPECKA, A.; BACON, R.J.; WILSON, J.M.; KAY, J. (1996). Heavy Metals in the Environment. *Journal of Environmental Quality*. 25:69-79.
- COELHO, R.M.P & GRECO, M.K.B. (1998). Serviço geológico do Brasil - Teores de Metais Pesados em Organismos Zooplancônicos e na Macrófita *Eichhornia crassipes* no Reservatório da Pampulha, Belo Horizonte, MG - *Revista Técnica* nº 10.
- COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DOS RIOS SOROCABA E MÉDIO TIETÊ (CBH-SMT). (1995). *Relatório de Situação dos recursos Hídricos (Minuta)* - São Paulo.

- COMPANHIA ALBERTINA MERCANTIL E INDUSTRIAL (1999). Boletins de avaliação de resíduos da produção sucroalcooleira para fins agrícolas.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1978). *Normalização Técnica L 5 310 - Determinação de "Causa Mortis" em Peixes* – CETESB. São Paulo.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1980.) *Avaliação da Situação Atual de Contaminação dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo e Seus Reflexos Sobre As Comunidades Biológicas*. São Paulo.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1985). *Ação Integrada de Controle da Poluição na Bacia do Rio Piracicaba - Relatório Anual*. São Paulo.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1986). *Desenvolvimento de Métodos para o Estabelecimento de Critérios Ecotoxicológicos- vol. I* - São Paulo.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1988). *Avaliação do Quadro Atual de Contaminação por Mercúrio Nos Rios Mogi Guaçu e Pardo*. São Paulo.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1978 a 1997). *Relatório da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1992). *Relatório da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1993). *Relatório da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1994) *Diagnóstico da Bacia do rio Pardo*. Ribeirão Preto.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1995). *Relatório de Qualidade das águas Interiores do Estado de São Paulo*.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1997). *Relatório da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (1999). *Relatório de Qualidade das águas Interiores do Estado de São Paulo*.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). (2000). *Situação de Indústrias Prioritárias* – Gerência Ambiental de Ribeirão Preto. São Paulo.

- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. (1986). Resolução N.º 20/86. Brasil.
- COOPERATIVA CENTRAL DOS PRODUTORES DE AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO (COPERSUCAR). (1983). 1º Seminário de Tecnologia Industrial. Centro de Tecnologia Copersucar. Piracicaba. São Paulo.
- COOPERATIVA CENTRAL DOS PRODUTORES DE AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO (COPERSUCAR). (1988). Recomendações de Adubação para a Cultura de Cana-de-Açúcar. Cadernos Copersucar. Série Agronômica, 17. São Paulo.
- COOPERATIVA CENTRAL DOS PRODUTORES DE AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO (COPERSUCAR). (1979). Aproveitamento da Vinhaça: Viabilidade Técnico-Econômica – 2ª ed. Revista Atualizada.
- CUNHA, G.M. (1980). Bacia do Rio Itapemirim: O Solo, Sua Utilização e o Risco Para o Ambiente. Revista Técnica e informativa da CPRN n.º 10.
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (DAEE). (1997). Banco de Dados Pluviométricos do Estado de São Paulo - meio digital.
- FERGUSON, J.E. (1990). The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, New York.
- FERREIRA, E.; MONTEIRO, A. (1987). Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo - Copersucar. Boletim Técnico nº 36
- FRIED, J.J. (1975). Ground Water Pollution. Elsevier, Amsterdam, 330 pp.
- FUNDAÇÃO DE AMPARO À TECNOLOGIA DO MEIO AMBIENTE (FATMA). (1981). Presença de Metais Pesados na Bacia de Babitonga. Diagnóstico Preliminar. Santa Catarina.
- GAGLIANONE, S. (1974). Aspectos Físicos e Químicos da Poluição CETESB, São Paulo.
- GALBRAITH, H.; LEJEUNE, K.; LIPTON, J. (1995). Metal and Arsenic impacts to soils, vegetation communities and wildlife habitat in Southern Montana uplands contaminated by smelter emissions I. field evaluation. *Environ. Toxicol. Chem.* 14(11):1895 – 1903.
- GLÓRIA, N.A. (1990). Utilização Racional dos Resíduos da Agro-Indústria Sucroalcooleira e seus efeitos na Produtividade da Cana-de-Açúcar ESALQ/USP.
- GRIFFIN, A.E. (1960). Significance and removal of manganese in water supplies.

- Jour. Amer. Water Works Assn.* 52: 1326. USA.
- GUNNARSSON, O. (1983). Heavy metals in fertilizers: Do they cause environmental and health problems. *Fertilizers and Agriculture*. 85:27 - 42.
- HANNERS, L. (1968). Experimental investigations on accumulation of mercury in water organisms. Sweden.
- HART, B.T. (1982). Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. *Hidrobiologia*. 91: 299-313.
- HARTE, J.; HOLDREN, C.; SCHNEIDER, R.; SUIRLEY, C. (1991). *Toxics A to Z*. University of California Press. California. 497 p.
- HASSUDA, S. (1989). Impactos da Infiltração da Vinhaça de Cana-de-Açúcar no Aquífero Bauru. Dissertação (Mestrado) Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. 90 p.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). (1981). Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. IPT. São Paulo. 2 vol.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). (1999). Diagnóstico da Bacia do Rio Pardo (minuta).
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). (2000). Diagnóstico da Bacia do Rio Pardo (versão preliminar).
- KABATA PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1984). *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton Florida. CRC Press.
- KIEHL, J.E. (1985). *Fertilizantes Orgânicos* – Editora Agronômica “Ceres”. São Paulo.
- KORNDÖRFER, G.H.; ANDERSON, D.L. (1997). Use and Impact of Sugar-Alcohol Residues Vinasse and Filter Cake on Sugarcane Production in Brazil.
- LANGENBACH, T. & SERPA, M. (1985) Teor de cádmio nos fertilizantes fosfatados brasileiros. *Rev. Bras. Ciências do Solo*. 9: 179 - 181. Campinas.
- LEITE, J.C. (1995). Metodologia para Elaboração da Carta de Susceptibilidade à Contaminação e Poluição das Águas Superficiais. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos. USP.
- LENA, Q.M.; TAN, F.; HARRIS, W.G. (1997). Concentrations and Distributions of Eleven Metals in Florida Soils. *Journal of Environmental Quality*. 26:769-775.
- LOAGUE, K.; CORWIN, D.L.; ELLSWORTH, T.R. (1998). The challenge of predicting nonpoint source pollution. *Environmental Science & Technology*. p. 130 – 133.

- LOMBARDI NETO, F. & BERTONI, J. (1975). Tolerância de perdas de terra para solos do Estado de São Paulo. Campinas. Instituto Agrônomo. *Boletim Técnico* 28. 12 p.
- MALAVOLTA, E; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. (1989). Avaliação do Estado Nutricional das Plantas - Princípios e Aplicações. Piracicaba - SP, T 3.1.2 , p.138, Brasil.
- MALAVOLTA, E. (1994). Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo, *Produquímica*, 153 p.
- MASON, C.F. (1996). *Biology of Freshwater Pollution*. Addison Wesley Longman Limited. England. 3^a ed.
- McBRIDE, M.B. (1994). *Environmental Geochemistry of Soils*. New York, Oxford University Press, 406 p.
- MACKEE, J.E.; WOLF, H.W. (1963). *Water quality criteria*. State Water Quality Control Board Sacramento. California. USA.
- MERMUT, A.R.; JAIN, J.C.; SONG, L.; KERRICH, R.; KOZAK, L.; JANA, S. (1996). Trace Element Concentrations of Soils in Canada. *Journal of Environmental Quality*. 25: 845-853. July-August.
- MILLIONI, S.V.; SILVA, C.F.; NUNES, A.R.; TABARES, H.R.; BUNKIN, A.; PERSHIN, S.; BOARETTO, A.E.; CARVALHO, I.M.; RAMALHO, A.L. (1999). Avaliação dos Impactos Ambientais da Aplicação de Lodo de Esgoto na Cana-de-Açúcar: Metais Pesados e Carga Orgânica do Solo. EMBRAPA/CNPS, CENA/USP e DCMM/PUC. Rio de Janeiro.
- MONTEIRO, C.A. de F. (1973). A dinâmica climática e as chuvas do estado de São Paulo. Estudo em forma de Atlas. São Paulo. IGEOG-USP.
- MORAES, R.P. (1997). Transporte de Chumbo e Metais Associados no rio Ribeira de Iguape, Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências. Universidade de Campinas. São Paulo. 94 p.
- OLIVEIRA, J.B.; CAMARGO, M.N.; ROSSI, M.; CALDERANO FILHO, B. (1999). Mapa Pedológico do Estado de São Paulo. IAC/EMBRAPA. Campinas, São Paulo.
- PÁDUA, H.B.; JURAS, A.A.; BOLDRINI, C.V.; PING, C.Y.; RESENDE, E.K.; JOHNSCHER, G.L.; PIVA, S.A.E. (1980). Avaliação da situação atual de contaminação dos rios Mogi-Guaçu e Pardo e seus reflexos sobre as comunidades biológicas. CETESB. São Paulo.
- PEPIN, R.G. & COLEMAN, P. (1984). Paper mill sludge and ash as soil conditioner.

- Biocycle. *Journal of Waste Recycling*. Emmaus. 25(4):52-5.
- PORTARIA MINTER 158 (1980)
- PORTMAN, J.E. (1970). Possible Dangers of Marine Pollution as a Result of Mining. Technical Conference on marine Pollution and its effects on Living Resources and Fishing, Rome. FAO.
- PRADO, R B. (1999). Influência do Uso e Ocupação do Solo na Qualidade da Água: estudo no Médio Rio Pardo/SP, Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Paulo. 209 p.
- RAMADE, F. (1974). Elements d'Écologie appliquée. Paris. Ediscience/McGraw-Hill.
- RAMOS, L.; HERNANDEZ, L.M.; GONZALEZ, M.J. (1994). Sequential Fractionation of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Soils from or near Doñana National Park Published in *Journal of Environmental Quality*. 23:50-57.
- SAMUELS, G. (1982). Possible Agricultural and Industrial Uses of Distillery Waste in Puerto Rico. *J. Am. Soc. Sugar Cane Tech.* 1:62-67.
- SHUMAN, L.M. (1999). Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. *Journal of Environmental Quality*, 28(5): 1442-1447.
- SINGH, B.R. & STEINNES, E. (1995). Soil Processes and Water Quality – Soil and Water Contamination by Heavy Metals, Edited by R. Lal & B. A. Stewart. Boca Raton, Florida. USA.
- SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE/SECRETARIA DA AGRICULTURA E ABASTECIMENTO/SECRETARIA DE PLANEJAMENTO (SMA/SAA/SEPLAN). (1995). Projeto de Macrozoneamento das Bacias dos Rios Mogi-Guaçu, Pardo e Médio Grande. São Paulo.
- SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS (SMA/SRH) (1998). Gestão das Águas. São Paulo.
- SOBRAL, F.A. (1983). Nutrição Mineral da Cana-de-Açúcar (Micronutrientes) – Nutrição e Adubação da Cana-de-Açúcar no Brasil - IAA/ PLANALSUCAR.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). (1976). - Quality Criteria for Water.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). (1989) Standards for the disposal of sewage-sludge: Part 2 – Proposed rules. *40 CFR parts 257*.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). (1985). Contaminated Sediment Management Strategy Research Strategy.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). (1998).

- National Primary Drinking Water Regulations.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). (1999). Contaminant Specific Fact Sheets for Consumers. United States Office of Water Drinking water and Health.
- VALADARES, J.M.A.S. (1975). Cobre em solos do Estados de São Paulo. I Cobre Total. Campinas, *Bragantia*, 34, p. 125 – 132.
- VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. (1975). Zinco em solos do Estado de São Paulo. I Zinco Total. Campinas, *Bragantia*, 34(5): 133 – 139.
- WEBER, H. (1983). Nutrição Mineral da Cana-de-Açúcar (Micronutrientes) – Nutrição e Adubação da Cana-de-Açúcar no Brasil - IAA/ PLANALSUCAR.
- ZUÑINO, H.& MARTIN, J.P. (1977). Metal – binding organic macromolecules in soil. *Soil Science*: 123: 65-67.