

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PATRÍCIA SUELI DE REZENDE**

**ESTUDO AMBIENTAL NO MUNICÍPIO DE PARACATU, MG:**

**QUANTIFICAÇÃO, ESPECIAÇÃO E TRANSPORTE DE**

**ELEMENTOS TÓXICOS**

**BELO HORIZONTE**

**2013**

ESTUDO AMBIENTAL NO MUNICÍPIO DE PARACATU, MG:  
QUANTIFICAÇÃO, ESPECIAÇÃO E TRANSPORTE DE  
ELEMENTOS TÓXICOS

**PATRÍCIA SUELI DE REZENDE**

**UFMG – ICEx/DQ 983<sup>a</sup>**

**T. 445<sup>a</sup>**

**PATRÍCIA SUELI DE REZENDE**

**ESTUDO AMBIENTAL NO MUNICÍPIO DE PARACATU, MG:  
QUANTIFICAÇÃO, ESPECIAÇÃO E TRANSPORTE DE  
ELEMENTOS TÓXICOS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

**BELO HORIZONTE**

**2013**

T266d            Rezende, Patrícia Sueli de  
2013            Estudo ambiental no município de Paracatu, MG :  
T            quantificação, especiação e transporte de elementos  
             tóxicos [manuscrito] / Patrícia Sueli de Rezende.  
             2013.  
             xv, 139 f. : il.

             Orientadora: Cláudia Carvalhinho Windmöller.  
             Coorientadora: Letícia Malta Costa.

             Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
             Gerais. Departamento de Química.  
             Inclui bibliografia e anexos.

             1. Química analítica - Teses 2. Química Ambiental -  
             Teses - Paracatu, MG 3. Arsênio - Teses 4. Mercúrio -  
             Teses I. Windmöller, Cláudia Carvalhinho, Orientadora  
             II. Costa, Letícia Malta, Coorientadora III. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@.qui.ufmg.br



"Estudo Ambiental no Município de Paracatu, MG: Quantificação, Especificação e Transporte de Elementos Tóxicos"

Patricia Sueli de Rezende

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Cláudia Carvalhinho Windmöller - Orientadora  
UFMG

Profa. Leticia Malta Costa - Coorientadora  
UFMG

Profa. Solange Cadore  
UNICAMP

Prof. Marco Tadeu Grassi  
UFPR

Profa. Clésia Cristina Nascentes  
UFMG

Prof. Marcelo Martins de Sena  
UFMG

Belo Horizonte, 09 de agosto de 2013.

Dedico este trabalho  
À minha mãe,  
Ao meu pai,  
À minha família.

## AGRADECIMENTOS

---

Agradeço primeiramente a Deus por me fortalecer em todos os momentos e permitir a concretização deste desafio.

À Universidade Federal de Minas Gerais, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À minha orientadora Cláudia Carvalhinho Windmöller, pela orientação, pela oportunidade e ensinamentos.

À minha coorientadora Letícia Malta Costa, pela orientação, pela atenção e pelos conhecimentos transmitidos.

Aos professores Clésia Nascentes, Marcelo Sena e Zenilda Cardeal pelas sugestões e contribuições na etapa de qualificação.

Aos professores Dra. Solange Cadore, Dr. Marco Tadeu Grassi, Dra. Clésia Nascentes e Dr. Marcelo Sena, pela participação na banca de defesa e suas relevantes contribuições para a conclusão deste trabalho.

À professora Maria José, pela orientação no treinamento em docência, por sua atenção e contribuição para minha formação.

Às alunas de iniciação científica, Aline Oliveira, Lílian, Nayara e Val, e, também, Fabiana e Karina, pela ajuda na realização dos trabalhos experimentais.

Aos queridos amigos Aline Rodrigues, Joane, Leila, Luciano, Priscila, Reginaldo, Rita e Walter pela amizade, solidariedade, paciência e apoio constante, por terem proporcionado uma convivência sempre muito agradável.

Em especial, gostaria de agradecer aos amigos queridos Deyse, Frank, Leonel e Silvéria, sem dúvida alguma, sem a amizade, o incentivo e a compreensão de vocês, eu não teria concluído esse trabalho.

A todos os amigos da UFMG pelo carinho e pelo apoio.

À Renata, Luciana e Marina, pela paciência, amizade e incentivo.

À minha família pelo apoio e compreensão em todos os momentos.

Ao Laboratório de Análise de Elementos Traço do CDTN (em especial, Helena Palmieri e Eliana Knupp) e ao Laboratório de Traços Metálicos do CETEC (em especial, Olguita, Andréia e Renata) pelas análises das amostras de água; aos laboratórios de infra-estrutura do DQ/UFMG de análise elementar e de absorção atômica por serviços prestados.

Ao Antônio Reis Giancesini e ao Eustáquio Ferreira do Nascimento, pela colaboração nas coletas das amostras.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro concedido.

Às secretárias da Pós-graduação pela atenção, paciência e pelos serviços prestados.

Enfim, agradeço a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.



“Somos feitos da mesma matéria dos nossos sonhos.”

**William Shakespeare**

“Andei por esta terra durante trinta anos e, por gratidão,  
quero deixar alguma lembrança.”

**Vincent Van Gogh**

## RESUMO

---

O Rio Paracatu é o maior afluente em área drenada do Rio São Francisco, cuja bacia está localizada predominantemente no noroeste do Estado de Minas Gerais. Essa região possui consideráveis reservas de ouro (Morro do Ouro – Paracatu), chumbo e zinco (Vazante), as quais são exploradas por mineradoras e representam as principais atividades econômicas da região, juntamente com a agricultura e a pecuária. Devido aos elevados teores de alguns elementos tóxicos na região, estudos que contribuem na avaliação do impacto ambiental causado por atividades de mineração, garimpo e agricultura irrigada são de grande relevância local. Neste trabalho foram determinados 14 elementos, dentre eles, As, Cd, Hg, Pb e Zn em águas superficiais e subterrâneas, e em sedimentos coletados em diversos pontos do município de Paracatu. Foram conduzidos também estudos de especiação de As em águas e Hg em sedimentos, visto que as espécies podem diferir em toxicidade, solubilidade e disponibilidade para o meio ambiente. Também foram determinados As e Hg em hortaliças consumidas na cidade. Observou-se que aproximadamente 13% das determinações em água superficial e 6% das determinações em água subterrânea encontram-se acima dos limites de qualidade estabelecidos pelo CONAMA. Cerca de 75% das determinações realizadas em sedimento para elementos que têm valor de referência pelo CONAMA, também apresentaram valores superiores ao nível 1. A maioria das amostras de hortaliças apresentou concentração de As e Hg dentro do intervalo normal para plantas e não oferecem riscos de intoxicação. Embora, as concentrações sejam baixas, verifica-se que há correlação entre as concentrações nas amostras de água, sedimento e hortaliça. A metodologia proposta para especiação de arsênio baseou-se na geração seletiva de hidreto, empregando ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) na determinação da espécie trivalente. Para a determinação de As total, as amostras foram pré-reduzidas com tioureia e submetidas à quantificação por HG AAS, diferenciando-se apenas o ácido carregador, que neste caso, foi HCl 10% v/v. A concentração de arsenato foi calculada como a diferença entre arsênio total e arsenito. Esta metodologia foi validada e mostrou-se adequada para determinação de As total e arsenito em águas. As amostras de água apresentaram concentrações de arsênio variando de  $< 1,3 \mu g L^{-1}$  a  $113 \mu g L^{-1}$ . Destaca-se que houve redução da concentração total de As em todas as amostras de águas superficiais e subterrâneas na 2ª coleta. Na 1ª coleta, observou-se predominância da espécie pentavalente, menos tóxica, porém na 2ª coleta, houve predomínio da espécie trivalente para a maioria das amostras. Apesar de alguns elementos terem sido encontrados em concentrações elevadas nos sedimentos, os resultados sugerem que, exceto para Zn, os demais apresentam baixa mobilidade devido principalmente à retenção junto aos óxidos de Al, Fe e Mn presentes em grandes quantidades na região.

## ABSTRACT

---

Paracatu River, whose basin is predominantly located in the northwest of Minas Gerais State, is the largest tributary in the drainage area of the San Francisco River. This region has considerable gold (Morro do Ouro - Paracatu), lead and zinc reserves (Vazante), which are exploited by mining companies and represent the main economic activity in this region, along with agriculture and livestock. Due to high levels of toxic elements in this region, studies aiming to assess the environmental impact caused by mining activities, prospecting and irrigated agriculture have great local relevancy. This work determined 14 elements, including As, Cd, Cr, Hg, Pb and Zn, in surface water, groundwater and sediment samples from various parts of Paracatu city. Besides that, were conducted studies of speciation of As in waters and Hg in sediments, since species may differ in toxicity, solubility and availability to the environment. Additionally, As and Hg were determined in vegetables consumed by inhabitants. It was observed that approximately 13% of the determinations in surface waters and 6% of the determinations in groundwaters are above the limits for human consumption established by CONAMA. About 75% of concentrations in sediments for elements that have a reference value established by CONAMA had exceeded level 1. Most vegetables samples presented As and Hg concentrations within the normal range for plants and do not offer risks of intoxication. Although, the concentrations are low, there is a correlation among concentrations in water, sediment and leaves. The proposed methodology for speciation of arsenic was based on selective hydride generation, using citric acid ( $C_6H_8O_7$ ) for arsenite determination. For total As determination, the samples were pre-reduced with thiourea and quantified by HG AAS, in this case, using 10% HCl v/v as carrier acid. The arsenate concentration was calculated as the difference between total arsenic and arsenite. This methodology was validated and considered adequate for analysis of the total As and arsenite in waters. Water samples showed arsenic concentrations ranging from  $< 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $113 \mu\text{g L}^{-1}$ . It must be emphasized that there was a reduction of the total As concentration in all surface water and groundwater samples from the 2<sup>nd</sup> collection. In the 1<sup>st</sup> sampling, it was observed a predominance of pentavalent species, less toxic. But, in the 2<sup>nd</sup> sampling, trivalent species predominated in most samples. However, some elements have been found in high concentrations in the sediments, the results suggest that, except for Zn, other elements have low mobility mainly due to the retention together with Al, Fe and Mn oxides in elevated contents in this region.

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>FIGURA 1 –</b>	Diagrama Esquemático do Sistema HG AAS FIAS ..	14
<b>FIGURA 2 –</b>	Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio .....	18
<b>FIGURA 3 –</b>	Diagrama Esquemático de um DMA-80 .....	20
<b>FIGURA 4 –</b>	Diagrama Esquemático do Sistema TDAAS .....	22
<b>FIGURA 5 –</b>	Frequência de ocorrência trimestral do IQA no ano de 2009 na Bacia do Rio Paracatu conforme dados de monitoramento do IGAM .....	30
<b>FIGURA 6 –</b>	Frequência de ocorrência trimestral da contaminação por tóxicos no ano de 2009 na Bacia do Rio Paracatu conforme dados de monitoramento do IGAM.....	31
<b>FIGURA 7 –</b>	Mapa de Paracatu – Localização, área urbana, área de mineração e território quilombola .....	45
<b>FIGURA 8 –</b>	Concentrações de As, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni e Zn nas amostras de sedimentos das 2 coletas (Novembro/2010 e Outubro/2011) .....	77
<b>FIGURA 9 –</b>	Concentrações de Al, Ba, Co, Fe e Mn nas amostras de sedimentos das 2 coletas (Novembro/2010 e Outubro/2011) .....	78
<b>FIGURA 10 –</b>	Gráfico Box-plot: a) As em sedimentos; b) As em águas; c) As em hortaliças .....	85
<b>FIGURA 11 –</b>	Gráfico Box-plot: a) Hg em sedimentos; b) Hg em hortaliças .....	86
<b>FIGURA 12 –</b>	Comparação de intensidade do sinal de absorbância a partir da atomização dos hidretos de As, Sb e Se em diferentes concentrações. a) Comparação em função do tempo. b) Comparação em função da altura do pico para As. c) Comparação em função da altura do pico para Sb .....	88

<b>FIGURA 13 –</b>	Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial $2^3$ com ponto central para As total por HG AAS em soluções aquosas empregando L-cisteína como agente pré-redutor .....	91
<b>FIGURA 14 –</b>	Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial $2^3$ com ponto central para As total por HG AAS em soluções aquosas empregando tioureia como agente pré-redutor .....	91
<b>FIGURA 15 –</b>	Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial $2^3$ com ponto central para As total por HG AAS em soluções aquosas empregando KI/Ácido Ascórbico como agente pré-redutor .....	92
<b>FIGURA 16 –</b>	(a) Efeito do pH da amostra na geração seletiva de hidretos das espécies arsenito e arsenato. b) Efeito da concentração de ácido cítrico na geração seletiva de hidretos das espécies arsenito e arsenato .....	94
<b>FIGURA 17 –</b>	Curvas analíticas construídas em tampão citrato pH 5,0 a 50% v/v para determinação de arsênio a partir de padrão de As(III) e As(V), e mistura em concentração igual das duas espécies empregando ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como ácido carreador .....	95
<b>FIGURA 18 –</b>	Diagrama Eh/pH para as várias formas de As em meio aquoso .....	101
<b>FIGURA 19 –</b>	Termogramas experimentais de padrões de Hg .....	103
<b>FIGURA 20 –</b>	Termogramas de amostras de sedimento do ponto SED 01 (Outubro/2010 e Novembro/2011) .....	104
<b>FIGURA 21 –</b>	Termogramas de componentes-modelo dopados com $\text{Hg}^{2+}$ .....	105
<b>FIGURA 22 –</b>	Separações obtidas por HCA e PCA para as amostras de sedimento do município de Paracatu nas duas coletas .....	110
<b>FIGURA 23 –</b>	Separações obtidas por HCA e PCA para as amostras de águas superficiais e subterrâneas do município de Paracatu nas duas coletas .....	111

<b>FIGURA 24 –</b>	Separações obtidas por HCA e PCA para as amostras de águas superficiais e sedimentos do município de Paracatu nas duas coletas .....	112
<b>FIGURA 25 –</b>	a) Correlação entre as concentrações de arsenito em água e medidas de Eh. b) Correlação entre as concentrações de As Total em água e medidas de Eh .....	117
<b>FIGURA 26 –</b>	Separações obtidas por HCA e PCA para 17 amostras de hortaliças do município de Paracatu nas duas coletas .....	120
<b>FIGURA A1 –</b>	Mapa Hidrográfico da Bacia do Rio Paracatu .....	141
<b>FIGURA A2 –</b>	Mapa Urbano do município de Paracatu: Pontos de coleta de água superficial e sedimento .....	142
<b>FIGURA A3 –</b>	Mapa Urbano do município de Paracatu: Pontos de coleta de água subterrânea e de “bica” .....	142
<b>ANEXO B</b>	Fotos dos pontos de coleta de água superficial e de sedimento .....	144-153
<b>ANEXO C</b>	Termogramas de amostras de sedimento de todos os pontos (Outubro/2010 e Novembro/2011) .....	155-156

## LISTA DE TABELAS

---

<b>TABELA 1 –</b>	Limites estabelecidos para alguns elementos em água doce e limites máximos para lançamento de efluentes conforme Resoluções 357/2005, 397/2008 e 430/2011 do CONAMA .....	36
<b>TABELA 2 –</b>	Limites estabelecidos para alguns elementos em águas subterrâneas pela Resolução 396/2008 do CONAMA .....	37
<b>TABELA 3 –</b>	Limites estabelecidos para alguns elementos em sedimentos de água doce pelo CONAMA (2004) e pelo CCME (1999) .....	38
<b>TABELA 4 –</b>	Valores máximos de ingestão semanal para alguns contaminantes inorgânicos segundo o Codex Alimentarius .....	39
<b>TABELA 5 –</b>	Descrição dos pontos de amostragem de água subterrânea, água superficial e sedimento .....	42
<b>TABELA 6 –</b>	Descrição da coleta de amostras de hortaliças .....	43
<b>TABELA 7 –</b>	Condições de operação do FAAS .....	47
<b>TABELA 8 –</b>	Condições de operação do HG AAS FIAS 100 .....	47
<b>TABELA 9 –</b>	Condições de operação do ICP-MS Elan DRC-e .....	48
<b>TABELA 10 –</b>	Programa do forno de micro-ondas para digestão das amostras de sedimento .....	51
<b>TABELA 11 –</b>	Programa do forno de micro-ondas para digestão das amostras de hortaliças .....	52
<b>TABELA 12 –</b>	Parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de água do município de Paracatu .....	56
<b>TABELA 13 –</b>	Percentual por fração granulométrica das amostras de sedimento .....	59
<b>TABELA 14 –</b>	Valores de pH das amostras de sedimento em água deionizada e solução de KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	60

<b>TABELA 15 –</b>	Percentuais de matéria orgânica nas amostras de sedimento por análise elementar .....	61
<b>TABELA 16 –</b>	Teor de umidade das hortaliças estudadas .....	62
<b>TABELA 17 –</b>	Concentração de Al, As, Ba, Cd, Co e Cr em amostras de água superficial e subterrânea coletadas em outubro/2010 no município de Paracatu e em material de referência certificado NIST 1643e. ....	64
<b>TABELA 18 –</b>	Concentração de Cu, Mn, Ni, Pb, Se e Zn em amostras de água superficial e subterrânea coletadas em outubro/2010 no município de Paracatu e em material de referência certificado NIST 1643e. ....	65
<b>TABELA 19 –</b>	Concentração de Fe e Hg em amostras de água amostras de água superficial e subterrânea coletadas em outubro/2010 no município de Paracatu e em material de referência certificado NIST 1643e. ....	66
<b>TABELA 20 –</b>	Concentração de Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn obtidas por ICP OES em amostras de água superficial e subterrânea coletadas em novembro/2011 no município de Paracatu .....	68
<b>TABELA 21 –</b>	Concentração de As, Cd, Ni, Pb e Se obtidas por ICP-MS em amostras de água superficial e subterrânea coletadas em novembro/2011 no município de Paracatu .....	69
<b>TABELA 22 –</b>	Concentração de Al, As, Au e Ba nas amostras de sedimento de córregos e rios de Paracatu e nos materiais de referência certificados NIST 2711 e GBW 8301, e respectivos valores de LD e LQ nas condições empregadas .....	73
<b>TABELA 23 –</b>	Concentração de Cd, Co, Cr e Cu nas amostras de sedimento de córregos e rios de Paracatu e nos materiais de referência certificados NIST 2711 e GBW 8301, e respectivos valores de LD e LQ nas condições empregadas .....	74



<b>TABELA 24 –</b>	Concentração de Fe, Hg e Mn nas amostras de sedimento de córregos e rios de Paracatu e nos materiais de referência certificados NIST 2711 e GBW 8301, e respectivos valores de LD e LQ nas condições empregadas .....	75
<b>TABELA 25 –</b>	Concentração de Ni, Pb e Zn nas amostras de sedimento de córregos e rios de Paracatu e nos materiais de referência certificados NIST 2711 e GBW 8301, e respectivos valores de LD e LQ nas condições empregadas .....	76
<b>TABELA 26 –</b>	Concentração de As e Hg em amostras de hortaliças coletadas no município de Paracatu .....	82
<b>TABELA 27 –</b>	Intervalo normal de concentração e concentração crítica de As e Hg em plantas (massa úmida) .....	83
<b>TABELA 28 –</b>	Matriz de experimentos do primeiro planejamento fatorial $2^3$ com ponto central para análise de arsênio total por HG AAS .....	89
<b>TABELA 29 –</b>	Matriz de experimentos do segundo planejamento fatorial $2^3$ com ponto central para análise de arsênio total por HG AAS .....	90
<b>TABELA 30 –</b>	Avaliação da intensidade do sinal de solução padrão de arsênio $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes condições ..	93
<b>TABELA 31 –</b>	Níveis avaliados em otimização univariada para determinação de As(III) em amostras de água .....	94
<b>TABELA 32 –</b>	Parâmetros de mérito obtidos para os métodos de análise de arsênio. ....	96
<b>TABELA 33 –</b>	Porcentagem de recuperação de As total e As(III) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de possíveis íons interferentes ..	98
<b>TABELA 34 –</b>	Comparação das concentrações totais de arsênio obtidas por ICP-MS e por HG AAS, e, concentrações das espécies trivalente e pentavalente obtidas por HG AAS .....	100
<b>TABELA D1 –</b>	Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados em amostras de sedimentos	

	de nove pontos do município de Paracatu .....	158
<b>TABELA D2 –</b>	Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados em amostras de águas superficiais e subterrâneas coletadas no município de Paracatu .....	159
<b>TABELA D3 –</b>	Coeficientes de correlação de Pearson para todos os parâmetros determinados em amostras de sedimentos e alguns parâmetros de água superficial de nove pontos do município de Paracatu .....	160
<b>TABELA D4 –</b>	Coeficientes de correlação de Pearson para todos os parâmetros determinados em amostras de água superficial e alguns parâmetros de sedimentos de nove pontos do município de Paracatu .....	162
<b>TABELA D5 –</b>	Coeficientes de correlação de Pearson para As e Hg em amostras de águas superficiais e subterrâneas, sedimentos e hortaliças coletadas no município de Paracatu .....	164

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

<b>AAS –</b>	Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês, <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>ABNT –</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>APDC –</b>	Pirrolidino-ditiocarbamato de amônio (do inglês, <i>ammonium pyrrolidine-dithiocarbamate</i> )
<b>ASE –</b>	Área superficial específica
<b>CCME –</b>	Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (do inglês, <i>Canadian Council of Minister of the Environment</i> )
<b>CDTN –</b>	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
<b>CE –</b>	Eletroforese Capilar (do inglês, <i>Capillary Electrophoresis</i> )
<b>CETEC –</b>	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
<b>CETESB –</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
<b>CONAMA –</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CT –</b>	Contaminação por tóxicos
<b>CTC –</b>	Capacidade de troca de cátions
<b>CV AAS –</b>	Espectrometria de Absorção Atômica com vapor frio (do inglês, <i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>DLLME –</b>	Micro-extração dispersiva líquido-líquido (do inglês, <i>Dispersive liquid-liquid microextraction</i> )
<b>DMA –</b>	Analisador direto de mercúrio (do inglês, <i>Direct Mercury Analyzer</i> )
<b>DNPM –</b>	Departamento Nacional de Produção Mineral
<b>DP –</b>	Desvio padrão
<b>DPR –</b>	Desvio padrão relativo
<b>EDTA –</b>	Ácido etilenodiaminotetraacético
<b>Eh –</b>	Potencial Redox
<b>EMBRAPA –</b>	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
<b>EPA –</b>	Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês, <i>Environmental Protection Agency</i> )
<b>EPN –</b>	Extração em ponto nuvem

<b>ET AAS –</b>	Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica (do inglês, <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>FAAS –</b>	Espectrometria de Absorção Atômica com chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>FAO –</b>	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (do inglês, <i>Food and Agriculture Organization</i> )
<b>FEAM –</b>	Fundação Estadual do Meio Ambiente (MG)
<b>FIAS –</b>	Sistema de injeção automática e fluxo contínuo (do inglês, <i>Flow Injection Automatic System</i> )
<b>GC –</b>	Cromatografia Gasosa (do inglês, <i>Gas Chromatography</i> )
<b>GC-MS –</b>	Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês, <i>Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry</i> )
<b>GF AAS –</b>	Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>GPS –</b>	Sistema de Posicionamento Global (do inglês, <i>Global Positioning System</i> )
<b>HCA –</b>	Análise de Agrupamentos Hierárquicos (do inglês, <i>Hierarchical Cluster Analysis</i> )
<b>HDPE –</b>	Polietileno de alta densidade (do inglês, <i>High density polyethylene</i> )
<b>HG AAS –</b>	Espectrometria de Absorção Atômica com geração de hidretos (do inglês, <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>HPLC –</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
<b>IBGE –</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>IBRAM –</b>	Instituto Brasileiro de Mineração
<b>ICP OES –</b>	Espectrometria de Emissão Óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )

<b>ICP-MS –</b>	Espectrometria de Massas com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> )
<b>IGAM –</b>	Instituto Mineiro de Gestão das Águas
<b>IQA –</b>	Índice de Qualidade da Água
<b>INMETRO –</b>	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
<b>IUPAC –</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
<b>JECFA –</b>	Comitê FAO/WHO de Aditivos Alimentares (do inglês, <i>The Joint FAO/WHO Comitee on Food Aditives</i> )
<b>LD –</b>	Limite de detecção
<b>LQ –</b>	Limite de quantificação
<b>MAPA –</b>	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
<b>MG –</b>	Minas Gerais
<b>MHS –</b>	Sistema de aquecimento com manta (do inglês, <i>Mantle Heating System</i> )
<b>MO –</b>	Matéria orgânica
<b>MRC –</b>	Material de Referência Certificado
<b>MW –</b>	Micro-ondas (do inglês, <i>microwave</i> )
<b>NBR –</b>	Norma Brasileira Regulamentadora
<b>OD –</b>	Oxigênio dissolvido
<b>ORP –</b>	Potencial Redox (do inglês, <i>Oxidation Reduction Potential</i> )
<b>PC –</b>	Componente Principal (do inglês, <i>Principal Component</i> )
<b>PCA –</b>	Análise de Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Component Analysis</i> )
<b>PEL –</b>	Nível de Efeitos Prováveis de Toxicidade (do inglês, <i>Probable Effects Level</i> )
<b>pH –</b>	potencial hidrogeniônico
<b>PIB –</b>	Produto Interno Bruto
<b>PNMA –</b>	Política Nacional do Meio Ambiente
<b>PTWI –</b>	Valor de ingestão semanal provisório tolerável (do inglês, <i>Provisional Tolerable Weekly Intake</i> )
<b>RPPN –</b>	Reserva Particular de Preservação Natural

<b>SBME –</b>	Micro-extração com solvente em barra (do inglês, <i>Solvent bar microextraction</i> )
<b>SPME –</b>	Micro-extração em fase sólida (do inglês, <i>Solid phase microextraction</i> )
<b>SVA –</b>	Sulfetos volatilizáveis por acidificação
<b>TAR –</b>	Toxicologia Ambiental Regulatória
<b>TDA AAS –</b>	Decomposição Térmica e Amalgamação acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês, <i>Thermal Decomposition, Amalgamation Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>TDAAS –</b>	Termodesorção acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês, <i>Thermodesorption Atomic Absorption Spectrometry</i> )
<b>TEL –</b>	Nível de Efeitos Limiares de Toxicidade (do inglês, <i>Threshold Effects Level</i> )
<b>VMP –</b>	Valores de concentração máxima permitida
<b>VGQS –</b>	Valores guia de qualidade de sedimento
<b>WHO –</b>	Organização Mundial de Saúde (do inglês, <i>World Health Organization</i> )

## LISTA DE UNIDADES E SÍMBOLOS

---

<b>%</b> –	porcentagem
<b>‰</b> –	partes por mil
<b>°C</b> –	grau Celsius
<b>A</b> –	Ampére (unidade de medida de corrente)
<b>amu</b> –	unidade de massa atômica
<b>cm</b> –	centímetro
<b>g</b> –	grama
<b>h</b> –	hora
<b>km</b> –	quilômetro
<b>L.min<sup>-1</sup></b> –	litro por minuto
<b>m</b> –	metro
<b>MΩ.cm</b> –	Mega Ohm – centímetros (unidade de medida de resistividade)
<b>m/m</b> –	razão massa do soluto por massa do solvente
<b>m/v</b> –	razão massa do soluto por volume do solvente
<b>mA</b> –	miliampére (unidade de medida de corrente)
<b>µg.g<sup>-1</sup> = ppm</b> –	micrograma por grama
<b>µg kg<sup>-1</sup> = ppb</b> –	micrograma por quilograma
<b>µg L<sup>-1</sup> = ppb</b> –	micrograma por litro (quando densidade = 1,0 g.cm <sup>-3</sup> )
<b>µL</b> –	microlitro
<b>µm</b> –	micrômetro
<b>mg</b> –	miligrama
<b>mg kg<sup>-1</sup> = ppm</b> –	miligrama por quilograma
<b>mg L<sup>-1</sup> = ppm</b> –	miligrama por litro (quando densidade = 1,0 g.cm <sup>-3</sup> )
<b>min</b> –	minuto
<b>mL</b> –	mililitro
<b>mL.min<sup>-1</sup></b> –	mililitro por minuto
<b>mm</b> –	milímetro
<b>mol L<sup>-1</sup></b> –	mol por litro
<b>mV</b> –	milivolt (unidade de medida de tensão)

<b>nm</b> –	nanômetro
<b>Pa</b> –	Pascal (unidade de pressão)
<b>ppb</b> –	partes por bilhão
<b>ppm</b> –	partes por milhão
<b>r</b> –	coeficiente de correlação linear
<b><math>\rho</math></b> –	coeficiente de correlação (Pearson)
<b><math>R^2</math></b> –	coeficiente de determinação
<b>rpm</b> –	rotações por minuto
<b>s</b> –	segundo
<b>V</b> –	Volt (unidade de medida de tensão)
<b>v/v</b> –	razão volume do soluto por volume do solvente
<b>W</b> –	Watt (unidade de medida de potência)
<b><math>\lambda</math></b> –	lambda - comprimento de onda



# SUMÁRIO

---

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
LISTA DE FIGURAS .....	iii
LISTA DE TABELAS .....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	x
LISTA DE UNIDADES E SÍMBOLOS .....	xiv
1 – INTRODUÇÃO .....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Arsênio .....	6
2.1.1 Ocorrência e Toxicidade .....	7
2.1.2 Técnicas Analíticas para Quantificação e Especificação de Arsênio .....	12
2.2 Mercúrio .....	16
2.2.1 Ocorrência e Toxicidade .....	16
2.2.2 Técnicas Analíticas para Quantificação e Especificação de Mercúrio .....	18
2.3 Estudos Ambientais .....	23
2.3.1 Importância da Análise de Água .....	23
2.3.2 Importância da Análise de Sedimento .....	25
2.3.3 Sistema Solo – Planta .....	26
2.3.4 Estudos Ambientais na Bacia do Rio Paracatu .....	29
2.4 Aspectos Legais .....	35
3 – OBJETIVOS .....	40
4 – PARTE EXPERIMENTAL .....	41
4.1 Amostras .....	41
4.2 Instrumentação .....	46
4.3 Reagentes .....	49
4.4 Procedimentos Experimentais .....	49
4.4.1 Caracterização Físico-Química das Amostras de Água .....	49
4.4.2 Caracterização Físico-Química das Amostras de Sedimento ....	50
4.4.2.1 Análise Granulométrica .....	50

4.4.2.2 Determinação de pH .....	50
4.4.2.3 Determinação do teor de matéria orgânica .....	50
4.4.3 Determinação do teor de umidade nas Hortaliças .....	51
4.4.4 Digestão das Amostras de Sedimento .....	51
4.4.5 Digestão das Amostras de Hortaliças .....	52
4.4.6 Determinação de Arsênio .....	53
4.4.6.1 Determinação de Arsênio Total .....	53
4.4.6.2 Especificação de Arsênio em Água .....	53
4.4.7 Determinação de Mercúrio .....	54
4.4.7.1 Análise Quantitativa .....	54
4.4.7.2 Especificação de Mercúrio em Sedimentos por Termodessorção .	54
4.5 Tratamento Estatístico dos dados .....	55
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>5.1 Caracterização Físico-Química das Amostras .....</b>	<b>56</b>
5.1.1 Caracterização Físico-Química das Amostras de Água .....	56
5.1.2 Caracterização Físico-Química das Amostras de Sedimento ....	59
5.1.3 Teor de Umidade das Hortaliças .....	62
<b>5.2 Análises Quantitativas .....</b>	<b>63</b>
5.2.1 Concentração Total .....	63
5.2.1.1 Análise de Água .....	63
5.2.1.2 Análise de Sedimento .....	72
5.2.1.4 Análise de Hortaliças .....	81
5.2.2 Especificação de Arsênio .....	87
5.2.2.1 Otimização da Determinação da Concentração Total de Arsênio em Amostras Líquidas .....	87
5.2.2.2 Otimização da Determinação da Concentração de Arsênio Trivalente em Amostras de Água .....	93
5.2.2.3 Validação dos Métodos de Análise de Arsênio Total em Soluções Aquosas e de Arsênio Trivalente em águas .....	95
5.2.2.3.1 Parâmetros de Validação .....	96
5.2.2.3.2 Seletividade .....	98
5.2.2.4 Análise de Arsênio Total e Arsênio Trivalente em Amostras de Água .....	99
<b>5.3 Análises Qualitativas .....</b>	<b>103</b>

<b>5.3.1 Especificação de Mercúrio .....</b>	<b>103</b>
<b>5.4 Transporte e mobilidade de elementos traço em Paracatu .....</b>	<b>106</b>
<b>6 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>122</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS .....</b>	<b>124</b>
<b>8 –PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>139</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>140</b>
<b>ANEXO A – Mapas .....</b>	<b>140</b>
<b>ANEXO B – Fotos .....</b>	<b>143</b>
<b>ANEXO C – Termogramas .....</b>	<b>154</b>
<b>ANEXO D – Tabelas de Correlação de Pearson .....</b>	<b>157</b>
<b>ANEXO E – Artigos .....</b>	<b>165</b>

# 1 – INTRODUÇÃO

O Rio Paracatu, cujo significado em tupi-guarani é “rio bom”, é o maior afluente em área drenada do Rio São Francisco. Ele possui 485 km de extensão e é responsável pela drenagem de uma bacia de cerca de 45000 km<sup>2</sup>, respondendo por aproximadamente 24% da vazão total do Rio São Francisco. A Bacia do Rio Paracatu equivale a cerca de 10% da área total da Bacia do Rio São Francisco e está localizada predominantemente no noroeste do Estado de Minas Gerais (19 municípios – 92%), incluindo ainda três municípios do Estado de Goiás e uma pequena área do Distrito Federal. (MELO & ASSUNÇÃO, 2008; IGAM)

A ocupação da Bacia do Rio Paracatu foi iniciada por bandeirantes e aventureiros no período colonial, sendo que a descoberta de ouro na região ocorreu no século XVIII e foi responsável pela aceleração do povoamento nesse território. As águas onde o ouro foi encontrado foram batizadas de “Córrego Rico” e a área das jazidas recebeu o nome de “Morro do Ouro”, ambos localizados no município de Paracatu. Após o declínio da produção de ouro, a população começou a dedicar-se a atividades agropecuárias. Embora a exploração de ouro em Paracatu tenha iniciado no século XVIII, em meados da década de 1980 ocorreu intensa atividade garimpeira com uso de mercúrio de forma indiscriminada e consequente degradação da área. (TANNÚS *et al.*, 2001; GURGEL, 2007; ALMEIDA, 2009; MULHOLLAND, 2009) Os pontos mais importantes de exploração garimpeira localizavam-se no Córrego Rico (SANTOS, 2012), o qual tem sua nascente próxima à área da lavra no Morro do Ouro. Após drenar a cidade, o córrego percorre uma distância de aproximadamente 60 km e deságua na margem esquerda do Rio Paracatu (TANNÚS *et al.*, 2001; GURGEL, 2007). Ressalta-se ainda na região a ocorrência de arsenopirita (FeAsS), um mineral que geralmente ocorre associado a mineralizações de ouro, e que, de fato, é encontrado em teores elevados no Morro do Ouro (ALLOWAY, 1990; DESCHAMPS & MATSCHULLAT, 2007). Outro fator que afeta negativamente a qualidade das

águas do Córrego Rico é o lançamento direto de todo o esgoto municipal no sistema hídrico (GURGEL, 2007).

Atualmente, as principais atividades econômicas dos municípios que constituem a Bacia do Rio Paracatu são a agricultura, a pecuária e a exploração mineral. A região possui extensas áreas irrigadas, com destaque para as culturas de soja, feijão e milho, e, também são encontradas áreas com plantio de eucalipto e pinheiros. Devido à existência de depósitos minerais de ouro (Morro do Ouro – Paracatu), chumbo e zinco (Morro Agudo – Paracatu, e Vazante) e calcário dolomítico (Lagamar), instalaram-se na região mineradoras de grande porte. (MULHOLLAND, 2009; IGAM; ANA, 2004; IBGE)

A área compreendida entre os municípios de Vazante e Paracatu (grupo Vazante ou Formação Vazante) abriga a maior área de mineração Zn-Pb da América Latina. Os depósitos de Vazante são de mineral oxidado, willemita,  $Zn_2SiO_4$ , e hemimorfita,  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$ , com teores de zinco variando entre 16% e 39%. As reservas de Paracatu, mina de Morro Agudo, são de minério sulfetado, esfarelita,  $ZnFeS$ , com cerca de 5% de Zn. Normalmente, como subproduto da obtenção de Zn, obtém-se o metal Cd, pois é comum encontrá-lo associado aos minérios de Zn devido a características químicas semelhantes. (BURAK, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2006; BORGES *et al.*, 2008a; BORGES *et al.*, 2008b; MULHOLLAND *et al.*, 2010) A produção das minas de Morro Agudo e Vazante correspondeu a 91% da produção brasileira de Zn em 2010 (DNPM, IBRAM). A participação da atividade mineira na região corresponde a aproximadamente 25% e 39% do PIB total dos municípios de Paracatu e Vazante, respectivamente. A economia desses dois municípios é baseada predominantemente nas atividades de mineração. (BURAK, 2008; IBGE)

A mineração é considerada uma atividade poluidora do meio ambiente, produzindo impactos ambientais significativos em todas as suas etapas: prospecção e pesquisa, extração, beneficiamento, refino e fechamento de mina (FIGUEIREDO, 2010). Os principais impactos são: alteração do lençol freático, poluição visual e sonora, contaminação da água, ar e solo, impactos sobre a fauna e a flora, assoreamento, erosão, disposição de pilhas de rejeitos, mobilização de terra e instabilidade de terrenos em geral, e liberação de substâncias tóxicas por drenagens, a partir das minas (BURAK, 2008;

FIGUEIREDO, 2010). Segundo estudos anteriores (TANNÚS *et al.*, 2001; GURGEL, 2007; MULHOLLAND, 2009; MULHOLLAND, 2012; ANA, 2004; BURAK, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2006; BORGES *et al.*, 2008a; BORGES *et al.*, 2008b; ANDRADE, 2007; REZENDE, 2009) na região de Paracatu e Vazante, observa-se uma elevação da concentração de alguns metais, em áreas próximas às minas, em solos, sedimentos e água, em níveis superiores aos estabelecidos pela legislação vigente.

As atividades mineradoras nesta região são realizadas em minas a céu aberto. Embora o garimpo tenha sido proibido, ainda na década de 1980, pelos órgãos oficiais de controle e fiscalização ambiental, é possível que a atividade garimpeira ainda esteja sendo desenvolvida de forma clandestina na cidade de Paracatu. (GURGEL, 2007)

A cidade de Paracatu fica na Região Noroeste do Estado de Minas Gerais, a 488 km de Belo Horizonte e a 234 km de Brasília. O município de Paracatu é cortado, a leste, pelo Rio Paracatu e seus afluentes, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, e a oeste, pelo Rio São Marcos, afluente da Bacia do Rio Paraná, delimitando a divisa entre os estados de Minas Gerais e Goiás. Essa região destaca-se pela extração de ouro e por ser a maior produtora de grãos de Minas Gerais, com o maior número de pivôs instalados e em funcionamento. (IBGE; EMBRAPA, 2011)

Considerando a ocorrência natural de elevados teores de As, Cd, Pb e Zn na região e a existência de atividade mineradora de extração de Au, Pb e Zn há várias décadas, é relevante que seja feito um estudo não apenas de monitoramento desses elementos, mas que traga maiores informações de impacto ambiental.

A região foi objeto de alguns estudos envolvendo amostras de solos e rochas, principalmente para identificação de composição mineralógica. Mas há uma carência de informações acerca de outras amostras ambientais e principalmente sobre mobilidade e transferência destes elementos químicos entre os diferentes compartimentos. Os dados de monitoramento de águas do IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas – (2008) e de metais em sedimentos da bacia (REZENDE, 2009) apontam para a importância de estudos que elucidem o comportamento dos elementos anteriormente citados.

Este estudo pretende contribuir com informações sobre concentrações de As, Cd, Hg, Pb, Zn e outros elementos em águas superficiais e subterrâneas, sedimentos e hortaliças coletados em pontos do município de Paracatu. Com a análise em conjunto de todos os dados objetivou-se avaliar como e em que proporções esses elementos são transportados entre os compartimentos estudados e se há riscos de aumento dos teores em alimentos consumidos ou produzidos na região. Espera-se com esses dados contribuir para uma visualização ampla sobre a qualidade dos recursos naturais da região e os impactos a que estão sujeitos, oferecendo suporte a projetos de recuperação de áreas contaminadas, com ênfase na preservação do meio ambiente e da saúde da população local.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os metais são utilizados pelo homem desde a Pré-História e, após a descoberta do fogo, ocorreram emissões de vapores de metais para a atmosfera, caracterizando-se como as primeiras contribuições antrópicas de poluição atmosférica. A Revolução Industrial, iniciada em meados do século XVIII, provocou um aumento da demanda por metais e, conseqüentemente, um aumento da poluição dos recursos naturais. (SEVÁ-FILHO & RICK, 2003)

A liberação de metais para o ambiente é consequência de processos pedogenéticos, como intemperismo de rochas, mas a intervenção humana tem contribuído enormemente para o aumento destes teores. As principais contribuições antrópicas para a elevação dos teores de metais no meio ambiente decorrem de efluentes industriais, atividades mineradoras, esgotos domésticos, disposição incorreta de resíduos, incineradores de lixo, uso de fertilizantes e defensivos agrícolas. (ALLOWAY, 1990; DUFFUS, 1983)

É importante monitorar os teores de metais nos compartimentos ambientais, uma vez que não são degradáveis e podem sofrer enriquecimento por biomagnificação na cadeia alimentar, desde plantas aquáticas e invertebrados até níveis tróficos mais elevados, podendo apresentar manifestações tóxicas.

Conhecer a concentração total de um elemento é muito útil, porém em muitos casos, a determinação das espécies químicas nas quais o elemento está distribuído torna-se desejável. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente. Para estimar o risco envolvido, é preciso considerar a variação na toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade, que são dependentes das formas químicas na qual o elemento está presente. Por exemplo, no caso do cromo, conseguir determinar a concentração das espécies Cr(III) e Cr(VI) é de extrema importância, uma vez que o Cr(III) é essencial e o Cr(VI) é tóxico. Por essa razão, há necessidade de utilizar métodos analíticos que ajudem a diferenciar essas formas. (GONZALVEZ *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2009)



Alguns elementos químicos desempenham funções essenciais para micro-organismos, plantas e animais. Porém, até mesmo elementos essenciais podem apresentar efeitos tóxicos para os organismos vivos. Muitas vezes, a manifestação da toxicidade de um elemento químico está associada à dose e/ou à forma química absorvida. Os metais que apresentam toxicidade para os seres vivos são comumente chamados de “metais pesados”. O uso desse termo geralmente deve-se à densidade ou ao número atômico do elemento como parâmetro para classificação. Segundo Duffus (2002), o uso deste termo é inadequado, pois as propriedades citadas não podem ser diretamente relacionadas com as propriedades biológicas e toxicológicas dos metais, e, como dito anteriormente, um mesmo elemento pode apresentar formas essenciais ou tóxicas. Devido à falta de uniformidade em relação à nomenclatura, neste trabalho será utilizado o termo elemento traço. Este termo será empregado para se referir aos elementos presentes em baixas concentrações na crosta terrestre, sem distinção entre metais e não-metais, independente do caráter essencial ou tóxico.

Considerando a ocorrência natural de arsenopirita na região de estudo e que houve/há atividades de garimpo para extração de ouro nesta área, os elementos que requisitaram maior atenção neste estudo foram o arsênio (As) e o mercúrio (Hg), cujas propriedades, distribuição, toxicologia e relevância são abordadas a seguir.

## **2.1 Arsênio**

A Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças do Departamento de Saúde dos Estados Unidos (ATSDR) classifica, a cada dois anos, as substâncias mais perigosas para a saúde humana, e, desde 1997, o arsênio (As) é o primeiro da lista. A definição de substância de risco é baseada em sua capacidade de: causar ou contribuir para o aumento da mortalidade ou de doenças irreversíveis ou incapacitantes; impor risco à saúde humana ou ao ambiente quando tratada, armazenada, transportada, disposta ou gerenciada inadequadamente; e, apresentar características como inflamável, corrosiva, reativa e/ou tóxica. Ressalta-se que a frequência e o risco de exposição são também considerados para que se estabeleça a classificação de

periculosidade de tais substâncias. (CPRM, 2003; SOUSA, 2006; ASSIS, 2010; ATSDR, 2011).

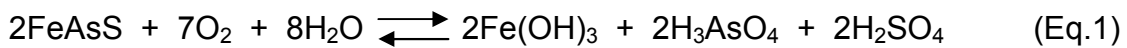
### 2.1.1 Ocorrência e Toxicidade

O As pode ser encontrado em águas superficiais, águas subterrâneas, sedimentos, solos e poeira, bem como em plantas e animais (MAITY *et al.*, 2004; ASSIS, R., 2006; BAIG *et al.*, 2009; TUZEN *et al.*, 2010). Ele está distribuído em uma grande variedade de formas químicas, podendo sofrer transformação por ação de micro-organismos, por mudanças nas condições geoquímicas ou envolver-se em outros equilíbrios influenciados pela presença de outros íons ou compostos (tais como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , oxi-hidróxidos de ferro) no meio ambiente (ASSIS, I., 2006). Sabe-se que a toxicidade do As depende de sua forma química, as formas inorgânicas são mais tóxicas do que as espécies orgânicas de As, sendo que a forma trivalente (arsenito) é cerca de 100 vezes mais tóxica que a pentavalente (arsenato) (TUZEN *et al.*, 2010).

O arsênio pode ser introduzido no meio ambiente por fontes naturais e antrópicas. As principais fontes antrópicas são: atividades mineradoras, de fabricação de vidro e de pesticidas, usos como conservante de madeira e de couro. As duas principais fontes naturais desse elemento no ambiente são a sua volatilização e as atividades vulcânicas, correspondendo a cerca de metade da liberação total deste metaloide. O arsênio é um dos elementos frequentemente associado a minérios, particularmente minérios de ouro e prata, sendo o mais comum, a arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), que é o principal minério de As. (MANDAL & SUZUKI, 2002; DESCHAMPS & MATSCHULLAT, 2007)

Aproximadamente 99% do As no ambiente está associado a rochas e minerais. Ele está presente em mais de 200 minerais, sendo que cerca de 60% na forma de arsenato, 20% na forma de arsenossulfetos com metais como Fe, Pb, Cu, Ag e Tl e o restante na forma de arsenitos, arsenetos, óxidos e arsênio elementar (MANDAL & SUZUKI, 2002; ASSIS, R., 2006). Ele é um elemento que apresenta alta afinidade pelo enxofre, resultando em uma baixa mobilidade para outros compartimentos ambientais quando como constituinte de minerais sulfetados (MANDAL & SUZUKI, 2002; FIGUEIREDO, 2010). A liberação do As a partir das rochas mineralizadas ocorre por oxidação da

arsenopirita por O<sub>2</sub> ou por Fe<sup>3+</sup>, por meio de processos bióticos ou abióticos (RODRIGUES, 2008). As atividades de mineração constituem uma das principais fontes antrópicas de disponibilização de arsênio para o meio ambiente (ASSIS, I., 2006). Com a exposição do material de origem, o processo de intemperismo é favorecido, levando à oxidação dos sulfetos, que por uma série de reações pode até gerar ácido sulfúrico (drenagem ácida de mina) (FIGUEIREDO, 2010; ANDRADE *et al.*, 2012a). Alguns fatores como baixa porcentagem de granulometria fina do substrato, baixos valores de pH, calor e exposição à água e ao oxigênio podem favorecer a oxidação do mineral (ANDRADE *et al.*, 2008), com consequente liberação de As para a solução do solo e para os cursos d'água, como mostra a Equação 1 (WELCH *et al.*, 2000):



A oxidação da arsenopirita dá origem a oxianions de As que, em solução, são encontrados na forma de ácidos arsenioso (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) e arsênico (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>) e suas espécies desprotonadas, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (íon arsenato); e H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (íon arsenito), as formas predominantes variam em função do pH e do Eh do meio (RODRIGUES, 2008). A liberação do As para as águas superficiais e subterrâneas ocorre por etapas, podendo sofrer diversas influências devido às condições do meio e outros íons e compostos presentes. Em águas naturais superficiais e subterrâneas, geralmente, as formas inorgânicas sobressaem (VIEIRA *et al.*, 2009). Desta forma, verifica-se que o transporte de As entre os compartimentos ambientais e a assimilação por organismos vivos também é dependente de seu estado de oxidação e condições redox do meio (MANDAL & SUZUKI, 2002; WELCH *et al.*, 2000).

Durante a oxidação da arsenopirita, parte do As é solubilizado e outra parte participa da formação de arsenatos de ferro, cálcio ou magnésio (o principal mineral é o arsenato hidratado de ferro, conhecido como escorodita, FeAsO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O). Durante a dissolução total ou parcial dos minerais secundários de As pode ocorrer a retenção de uma parte desse As solúvel por adsorção em óxidos de Fe, Al e Mn presentes no solo ou no sedimento. A presença de carbonatos nos minérios sulfetados também pode interferir nesses processos,

pois os carbonatos podem neutralizar a drenagem ácida. Entretanto, no caso do As, valores de pH variando de neutro a alcalino induzem a liberação do As em solução através da dissolução dos arsenatos de ferro e da escorodita, aumentando sua mobilidade em ambiente superficial. Porém, em condições de valores de pH de neutro a levemente ácido o As solubilizado, preferencialmente o íon arsenato, pode ser retido no solo ou em rochas intemperizadas através da adsorção em óxidos de ferro e argilominerais ou por coprecipitação com óxidos de ferro. Destaca-se, ainda, que a influência do pH no processo de mobilização do arsênio varia de uma região para outra, pois é dependente da mineralogia local. (WELCH *et al.*, 2000; MANDAL & SUZUKI, 2002; RODRIGUES, 2008; FIGUEIREDO, 2010)

Outro fator relevante na disponibilização e especiação de arsênio em ambientes aquáticos é o potencial redox do meio. As formas inorgânicas, arsenato e arsenito, são as principais espécies de arsênio nos compartimentos ambientais. Arsenato é a forma dominante em ambientes oxidantes, já em águas com redutores anóxicos, em especial, H<sub>2</sub>S e metano, predomina a espécie arsenito. Porém, as espécies inorgânicas podem sofrer metilação por ações de micro-organismos, em meios oxidantes levando à formação de ácido monometilarsônico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA) e trimetilarsina (TMAO). Já sob condições redutoras, eles podem ser reduzidos e volatilizados na forma de metilarsina. Ambientes oxidantes contribuem para aumentar a solubilidade de As em solos e sedimentos. (MANDAL & SUZUKI, 2002) Porém, quando óxi-hidróxidos de ferro estão presentes, mesmo em superfícies óxicas ou em água do solo a concentração de arsênio dissolvido é baixa, e também geralmente baixa quando sulfetos de ferro estão presentes. (FIGUEIREDO, 2010; SUN *et al.*; 2012) Em ambos estados de oxidação, arsenato e arsenito, podem ser adsorvidos em óxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, evidenciando um papel importante destes elementos no controle da mobilidade do arsênio (DESCHAMPS & MATSCHULLAT, 2007; MELLO *et al.*; 2006; MELLO *et al.*; 2007; SILVA *et al.*; 2010; SILVA *et al.*; 2012). Porém, o arsenito é mais móvel, mais tóxico e mais solúvel que o arsenato. A maior mobilidade da espécie trivalente pode ser explicada pela natureza da interação desta com a superfície do sólido presente no solo, realizando complexação superficial, enquanto o arsenato faz troca de ligante. (RODRIGUES, 2008; LADEIRA &

CIMINELLI, 2000; LADEIRA & CIMINELLI, 2004) Em solos ácidos e redutores são mais comuns os óxidos de As e sulfetos de arsênio. Em solos alcalinos e bem oxidados o arsenato é mais comum, geralmente associado a Ca ou Mn. Quando o arsênio se encontra sob condições moderadamente oxidantes, e ácidas (pH < 3), ele se torna móvel. Quando em pH > 5 e em ambientes ricos em partículas contendo ferro, o arsênio fica praticamente imóvel. (RODRIGUES, 2008; NRIAGU, 1994)

No ar, geralmente, as concentrações de arsênio são baixas, observando-se valores maiores em áreas mais povoadas e/ou industrializadas. O As, geralmente, entra na atmosfera através da erosão causada pelos ventos, das emissões vulcânicas, da volatilização a partir de solos, dos aerossóis marinhos e da poluição. Ele é encontrado predominantemente na forma inorgânica, adsorvido ao material particulado, na maioria das vezes de tamanho < 2,5 µm. A poeira é o principal meio de transporte para as emissões de arsênio na atmosfera. Entretanto, vale ressaltar que em áreas onde se faz uso de pesticidas contendo arsênio, também é possível encontrar espécies orgânicas de As no ar, na forma de vapor ou em material particulado. Essas partículas são dispersadas por ação dos ventos e retornam ao solos e aos corpos d'água por deposição seca ou úmida. (MANDAL & SUZUKI, 2002; CARABANTES & FERNICOLA, 2003; PALMIERI, 2006; CSAVINA *et al.*, 2012)

Quando assimilado por organismos vivos, o arsênio é biotransformado, ou seja, sofre reações de metilação, tornando-o menos tóxico, processo de detoxificação. No corpo humano, esse processo ocorre nos rins, reduzindo a afinidade do composto para com o tecido. As etapas de metilação são: As(V) → As(III) → MMA(V) → MMA(III) → DMA(V), sendo a urina, a principal via de eliminação de seus metabólitos do organismo. É um elemento bioacumulativo, e tóxico, nos mamíferos, em nível celular, pode interferir na atividade de metiltransferases, na fosforilação oxidativa e competir com o fósforo nas reações metabólicas. A intoxicação por arsênio pode provocar graves lesões na pele, taquicardia, arritmia ventricular, hipotensão severa, disfunção miocárdica, náusea, vômitos, dor abdominal, hemorragia gastrointestinal, lesões hepáticas, falência renal, renites, asma, má-formação em fetos, fortes dores de cabeça, encefalopatia grave, câncer de pele, câncer de pulmão, provocar abortos, convulsões, coma, e, até mesmo a morte. (GOERING *et al.*,

1999; BARRA *et al.*, 2000; VAHTER, 2002; CARABANTES & FERNICOLA, 2003; ASSIS, R., 2006; PALMIERI, 2006; DESCHAMPS & MATSCHULLAT, 2007; LOMAX *et al.*, 2012)

Vários estudos demonstram que a principal via de contaminação humana por As é a ingestão de água (MANDAL & SUZUKI, 2002; CARABANTES & FERNICOLA, 2003; BUNDSCHUH *et al.*, 2012). Casos de exposição crônica por concentrações elevadas de As em água são relatados em vários países, dentre os mais graves, pode-se destacar as contaminações ocorridas em Bangladesh (NICKSON *et al.*, 1998; NICKSON *et al.*, 2000; ANAWAR *et al.*, 2011), Índia (NICKSON *et al.*, 2000; CHAKRABORTY & SAHA, 1987), Taiwan (TSENG *et al.*, 1968; CHEN *et al.*, 1994; LIAO *et al.*, 2011), Vietnã (NGUYEN, K. & ITOI, 2009; NGUYEN, V. *et al.*, 2009; PHUONG *et al.*, 2012), México (CEBRIAN *et al.*, 1983), Argentina (SMITH *et al.*, 1992; HOPENHAYN-RICH *et al.*, 1996; HOPENHAYN-RICH *et al.*, 1998; FARÍAS *et al.*, 2003; BUNDSCHUH *et al.*, 2012) e Chile (CARABANTES & FERNICOLA, 2003; BUNDSCHUH *et al.*, 2012).

No Brasil, uma das áreas mais problemáticas é a região do Quadrilátero Ferrífero (MG) (MATSCHULLAT *et al.*, 2000; DESCHAMPS *et al.*, 2002; BORBA *et al.*, 2003; BORBA *et al.*, 2004; MELLO *et al.*, 2006; MELLO *et al.*, 2007; DESCHAMPS & MATSCHULLAT, 2007; BUNDSCHUH *et al.*, 2012), onde o incremento das concentrações de As em águas e sedimentos relaciona-se com a disponibilização do elemento devido a atividades de mineração. Além dessa região, outras áreas têm apresentado concentrações elevadas de As em águas e/ou sedimentos, como Vale do Ribeira (SP) (CPRM, 2003; RODRIGUES, 2008), Santana (AP) (CPRM, 2003) e Paracatu (MG) (MELLO *et al.*, 2006; MELLO *et al.*, 2007; ANDRADE, 2007; ANDRADE *et al.*, 2008; ANDRADE *et al.*, 2012a; REZENDE, 2009).

Na área conhecida como “Morro do Ouro”, localizada no município de Paracatu, há ocorrência natural de arsenopirita (FeAsS) (MELLO *et al.*, 2006; MONTEIRO *et al.*, 2006; ANDRADE *et al.*, 2008). O início da exploração de ouro em Paracatu data do século XVIII, de forma artesanal, com declínio da produção de ouro por volta de 1820. Mas só em 1987 é que se iniciou a extração mineral de forma industrial, devolvendo à atividade extrativa lugar de destaque na economia local. (TANNÚS *et al.*, 2001; GURGEL, 2007;

ALMEIDA, 2009; MULHOLLAND, 2009; KINROSS, 2011) Em trabalho anterior (REZENDE, 2009) nesta área foram encontradas concentrações elevadas de As e Hg em sedimentos, demonstrando que a exploração de ouro ainda afeta a qualidade dos recursos naturais da região e que estudos mais detalhados sobre os reais impactos se fazem necessários.

### 2.1.2 Técnicas Analíticas para Quantificação e Especificação de Arsênio

Devido à sua toxicidade, o arsênio é muito estudado por vários pesquisadores. No que se refere a investigações em especificação, o arsênio é provavelmente um dos elementos mais estudados (POPP *et al.*, 2004). Técnicas de separação como cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e eletroforese capilar (CE) são muito eficazes em estudos de especificação. Desta forma, é comum o uso de técnicas hífenadas para análise de especificação (LEERMARKERS *et al.*, 2006).

Os métodos não cromatográficos de especificação elementar têm sido preferidos porque são mais baratos, mais simples, mais rápidos e mais sensíveis do que os processos cromatográficos. Alguns métodos envolvem a extração seletiva ou redução seletiva, uma vez que, as espécies de arsênio são dependentes do pH do meio. (GONZALVEZ *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2009)

Reyes *et al.* (2008) determinaram As(III), As(V), ácido monometilarsônico e ácido dimetilarsínico em amostras de vegetais com quantificação por geração de hidretos acoplado à espectrometria de fluorescência atômica. Foram testadas quatro diferentes condições de análise, variando concentração de HCl e de NaBH<sub>4</sub>, usados para a geração do hidreto para soluções padrão das quatro espécies a serem determinadas. Os autores propuseram equações matemáticas para explicar os sinais analíticos observados, e, a partir delas, estimaram as concentrações de cada espécie nas amostras reais.

Rivas *et al.* (2009) desenvolveram uma metodologia para especificação de As e de Sb inorgânico em água empregando uma micro-extração líquido-líquido dispersiva (DLLME) com detecção por ET AAS (Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica). A extração foi realizada utilizando o agente complexante APDC (pirrolidino-ditiocarbamato de amônio), o qual forma complexos estáveis com As(III) e Sb(III), que são isolados na fase

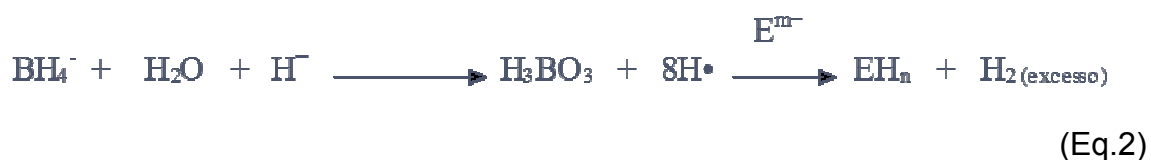
orgânica. As espécies pentavalentes não reagem com o APDC e permanecem na fase aquosa, estas são estimadas pela diferença entre a concentração total e a concentração da espécie trivalente.

Baig *et al.* (2009) empregaram EPN (extração em ponto nuvem) e APDC para extração de arsênio trivalente em amostras de água e subsequente análise por ET AAS.

Pu *et al.* (2009) também empregaram APDC para reagir seletivamente com As trivalente em amostras de água, porém, a forma de separação do complexo foi por meio de uma micro-extração com solvente em barra (SBME). Nesta técnica, o solvente orgânico extrator é confinado em uma pequena barra contendo a fibra que é colocada dentro da solução aquosa da qual se pretende extrair o composto orgânico. As amostras foram quantificadas por ICP-MS (espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente).

Apesar de vários procedimentos para a especificação de arsênio na literatura, a determinação de arsênio por geração de hidretos acoplada à espectrometria de absorção atômica (HG AAS) tem atraído grande interesse devido ao baixo custo e sensibilidade adequados para as amostras ambientais. (MAITY *et al.*, 2004; FRENTIU *et al.*, 2007)

A técnica de geração de hidretos tem como princípio básico a propriedade que alguns elementos possuem de formar hidretos voláteis à temperatura ambiente, após reação com a espécie hidrogênio nascente. A produção do hidrogênio ocorre a partir da reação do tetrahidroborato ( $\text{BH}_4^-$ ) com um ácido, em geral, HCl. A decomposição do  $\text{BH}_4^-$  em meio ácido é muito rápida da ordem de  $\mu\text{s}$ , o que resultará na rápida redução do analito contido na solução da amostra. Esse processo é ilustrado pela equação simplificada abaixo.



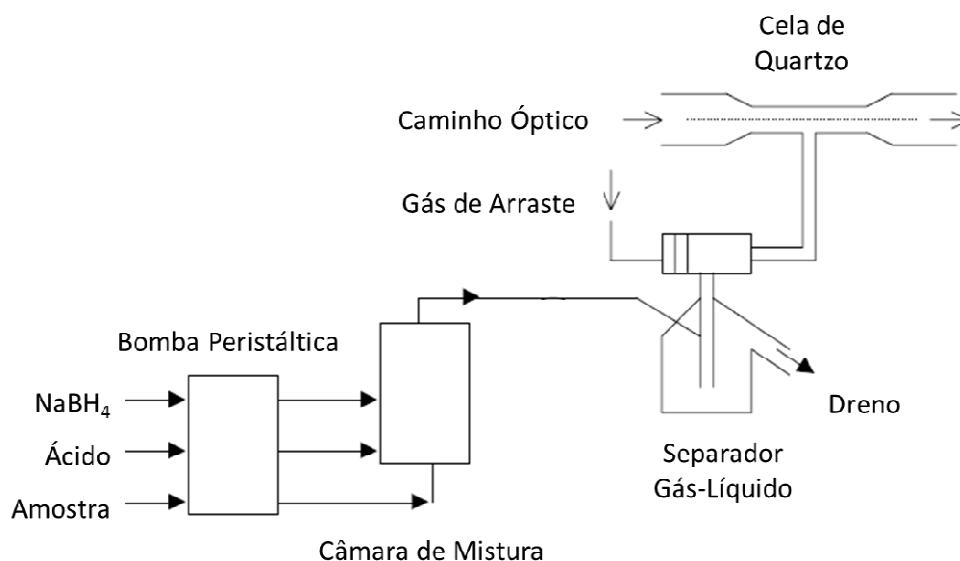
A solução contendo o analito reage com uma solução de um reagente redutor, sendo o tetrahidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) o mais utilizado, liberando hidretos voláteis. Estes hidretos são carregados por um gás inerte (Ar ou  $\text{N}_2$ ) até o sistema de atomização/detecção. A decomposição do hidreto ocorre, levando à formação de átomos do analito, gerando um sinal proporcional à



concentração do analito. Quando os elementos são separados da solução na forma de gás, pouco ou nenhum líquido é carregado; nesse ponto a fase líquida é separada da fase gasosa. A fase líquida é então drenada enquanto que a fase gasosa é transportada até o sistema de atomização/detecção, onde os hidretos formados são decompostos. (DEDINA & TSALEV, 1995)

A geração de hidretos é uma alternativa simples e sensível para a determinação de As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, In, Tl e Hg. Esta técnica apresenta grande sensibilidade, permite melhorar os limites de detecção por um fator de 10 a 100 vezes comparada ao desempenho de sistemas tradicionais de nebulização. Ela é muito mais seletiva e sensível devido à separação do analito de sua matriz e à alta eficiência de transporte do mesmo para o detector, gerando limites de detecção baixos e a eficiente remoção do analito da solução da amostra, reduzindo as interferências espectrais. (DEDINA & TSALEV, 1995; TAKASE *et al.*; 2002)

O gerador de hidretos pode ser acoplado a várias técnicas de detecção. O acoplamento com o sistema FAAS apresenta a vantagem de ser mais economicamente viável e devido às características inerentes à geração de hidretos, mantém-se alta sensibilidade e reduzida interferência. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do sistema HG AAS FIAS (sistema de geração de hidretos acoplado à espectrometria de absorção atômica com injeção automática e fluxo contínuo).



**Figura 1.** Diagrama Esquemático do Sistema HG AAS FIAS.  
(Retirado de: MAITY *et al.*, 2004)

A técnica HG AAS é especialmente útil por permitir determinações em baixos níveis de concentração, de modo a conseguir atender a legislação para estes elementos, que é bastante rígida, visto que várias dessas espécies são altamente tóxicas. Podem ser analisados diversos tipos de matrizes, desde que recebam o preparo adequado. Esse sistema aliado aos sistemas de análise por injeção em fluxo representa uma proposta para a automatização das etapas analíticas, além de ter um menor custo. (DEDINA & TSALEV, 1995)

Maity *et al.* (2004) empregaram ácido cítrico como ácido carreador para a formação seletiva de hidreto do As(III) e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como o ácido transportador para a determinação de arsênio total. Eles obtiveram um limite de detecção igual a 0,4 µg L<sup>-1</sup>. Este procedimento foi aplicado em amostras de água subterrânea de Bengala Ocidental, na Índia.

Frentiu *et al.* (2007) estudaram a especiação de As(III) e As(V) em solos e águas residuais na Romênia utilizando HG AAS. As amostras de solo foram submetidas à extração com água, HCl 10 mol L<sup>-1</sup> e com solução saturada de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Os autores variaram a concentração de HCl e de L-cisteína (usada como pré-redutor) para análise dos extratos, sendo que em condições mais brandas somente o As trivalente formaria o hidreto.

Borba *et al.* (2009) desenvolveram uma metodologia para especiação de As(III) e As(V) em águas subterrâneas empregando HG AAS sem uso de pré-redutor. A determinação de arsênio trivalente e arsênio total também foi possível pela variação nas concentrações de HCl e NaBH<sub>4</sub>.

Tuzen *et al.* (2010) determinaram arsênio total em água, cabelo humano e unha por HG AAS. As amostras sólidas foram digeridas em meio ácido em sistema de MW fechado. Eles também determinaram As(III) e As(V) nas amostras de água, para isso montaram uma coluna biossorvente com *Alternaria solani* revestido com resina Diaion HP-2MG em pH 7. O As(III) ficou adsorvido na coluna, e, depois, foi eluído com HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e conduzido para a quantificação por HG AAS, sendo a espécie As(V) estimada por diferença entre a concentração total do elemento e a concentração da espécie trivalente.

Moraes (2010) propôs um método de especiação de arsênio utilizando pré-concentração com aprisionamento criogênico e quantificação por HG AAS. O procedimento permitiu a separação das espécies As(III), As(V), ácido monometilarsônico, ácido dimetilarsínico e óxido de trimetilarsina com

eficiência. Entre o separador gás-líquido e a cela de detecção foi inserido um tubo em U recheado com a fase estacionária (chromosorb), no qual ocorria o aprisionamento dos hidretos formados sob nitrogênio líquido. Posteriormente, o sistema era aquecido gradualmente, de forma a liberar cada espécie conforme seu ponto de ebulição. Desta forma, cada espécie chegava à cela de detecção separadamente e era possível quantificar cada uma sem interferências. O método foi aplicado a amostras de fígado de frango (introduzido na forma de suspensão) e de medicamento injetável a base de antimoniato de meglumina.

Em busca de entender mais sobre a distribuição, o transporte e riscos de contaminação ambiental por As no município de Paracatu, neste trabalho foi realizada a determinação de concentração total deste elemento em amostras de águas superficiais, águas subterrâneas, sedimentos e hortaliças coletadas no município, além de especiação de As inorgânico nas amostras de águas empregando HG AAS.

## **2.2 Mercúrio**

De acordo com a Lista Prioritária de Substâncias Perigosas de 2011 da ATSDR, o mercúrio (Hg) figura em terceira posição, atrás de chumbo e arsênio. (ATSDR, 2011)

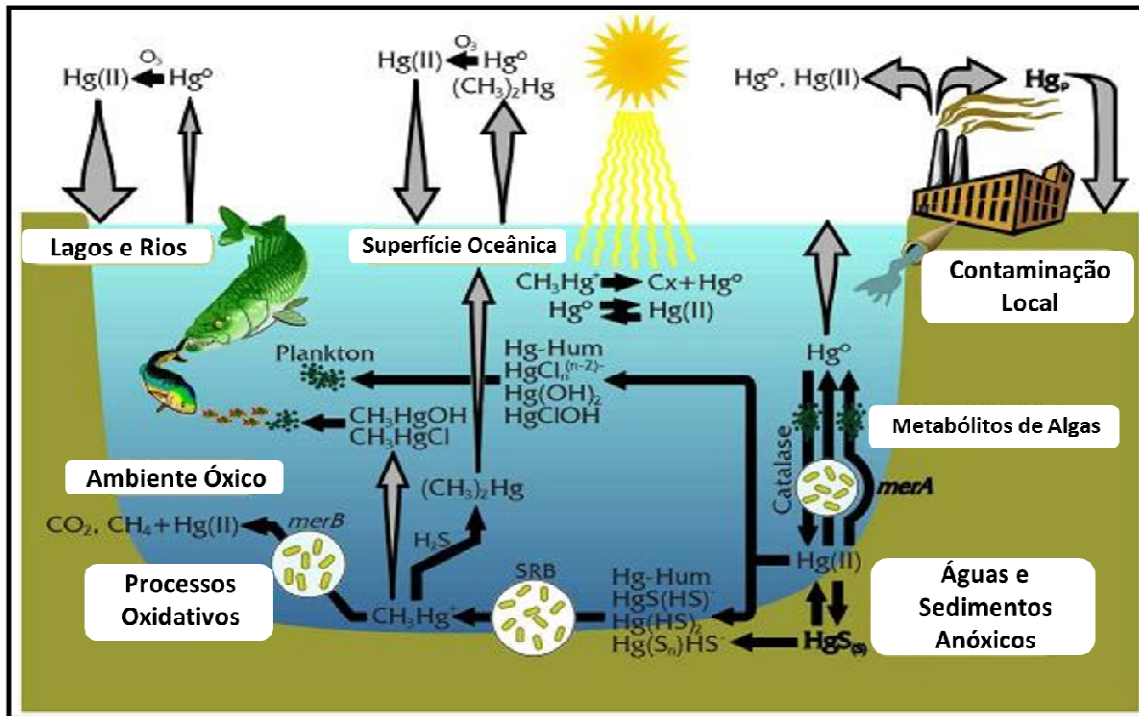
### **2.2.1 Ocorrência e Toxicidade**

O mercúrio, na forma inorgânica, pode ser encontrado em três estados de oxidação,  $Hg^0$ ,  $Hg_2^{2+}$  e  $Hg^{2+}$ . Na forma orgânica, o íon mercúrico apresenta-se covalentemente ligado a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio ( $CH_3Hg^+$ ) e o dimetilmercúrio ( $(CH_3)_2Hg$ ) os mais comuns, ou ainda a ligantes orgânicos naturais. Os compostos mercuriais apresentam elevados índices de toxicidade para os seres vivos, sendo que as espécies organomercuriais de cadeia curta são as mais tóxicas, o que é explicado por sua maior absorção pelo organismo e menor excreção. (MICARONI *et al.*, 2000)

O mercúrio ocorre no meio ambiente associado a outros elementos, principalmente ao enxofre, com quem forma o minério cinábrio ( $HgS$ ). Ele ocorre em baixas concentrações no ar, na água e no solo. Pode estar presente

também em plantas, animais e tecidos humanos, sofrendo biomagnificação ao longo da cadeia alimentar. O mercúrio metálico é obtido por aquecimento do cinábrio seguido de condensação. Outras fontes naturais de Hg para o ambiente são: erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio. O aporte antrópico ocorre devido às indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, incineradores de lixo, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos e garimpagem. Durante muitos anos, o mercúrio foi utilizado por garimpeiros para extração de ouro, devido à sua capacidade de formar amálgamas. Embora esta prática esteja em declínio, principalmente por ações de órgãos ambientais fiscalizadores, dentre as fontes antrópicas de liberação de mercúrio para o meio ambiente, estima-se que os garimpos de ouro ainda representam cerca de 70% desta liberação no Brasil. (MICARONI *et al.*, 2000; SANTOS, 2004)

Sob a forma de vapor, o Hg tem tempo de residência na atmosfera que varia de poucos dias a anos. Ele pode ser incorporado às partículas de aerossol, sendo que os compostos inorgânicos com maior estado de oxidação apresentam maior solubilidade, menor volatilidade e maior velocidade de deposição, que pode ocorrer por via úmida ou via seca, atingindo águas e solos. A oxidação de  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{2+}$  torna-o mais solúvel, aumentando sua migração entre os compartimentos ambientais. Em solos e sedimentos, a forma  $\text{Hg}^{2+}$  é a mais comumente encontrada. Na forma de  $\text{Hg}^{2+}$ , o metal pode ser metilado por bactérias sulfato-redutoras. Em média, o metilHg pode representar cerca de 1,5% do mercúrio total. As bactérias presentes em solos e/ou sedimentos também podem promover a desmetilação, por reação reversa. Quando associado ao enxofre, na forma de HgS, ele torna-se insolúvel e pouco móvel. As interconversões no meio ambiente, incluindo processos de metilação e desmetilação, e a retenção em solos e sedimentos do Hg são influenciadas por umidade, pH, Eh, matéria orgânica, temperatura, presença e tipo de minerais argila e micro-organismos autóctones, como podemos ver na Figura 2, a qual apresenta o ciclo biogeoquímico do mercúrio. (DUFFUS, 1983, ALLOWAY, 1990; BISINOTI & JARDIM, 2004; LIMA, 2008)



**Figura 2.** Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio. (Adaptado de Lima, 2008)

O Hg, nas células, é um potente desnaturador de proteínas, inibidor da síntese de aminoácidos, prejudicando o metabolismo celular. Ele causa sérios danos à membrana celular e no transporte de neurotransmissores. A intoxicação por Hg é denominada hidrargirismo, caracterizada por dentes moles com inflamação, sangramento na gengiva, insônia, falhas de memória e fraqueza muscular. As intoxicações mais leves podem provocar anemia, anorexia, depressão, dermatite, fadiga, dores de cabeça, hipertensão, insônia, irritabilidade, tremores, fraqueza, problemas de audição e visão. Intoxicações severas podem provocar distúrbios neurológicos graves, inclusive paralisia cerebral, podendo gerar lesões que levem à vida vegetativa ou mesmo à morte. (DUFFUS, 1983; WINDMÖLLER, 1996; MICARONI *et al.*, 2000; SANTOS, 2004; VALLE, 2005)

### 2.2.2 Técnicas Analíticas para Quantificação e Especificação de Mercúrio

Uma das técnicas mais empregadas na determinação de Hg é a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS). Como o Hg metálico é líquido à temperatura ambiente, a quantificação por

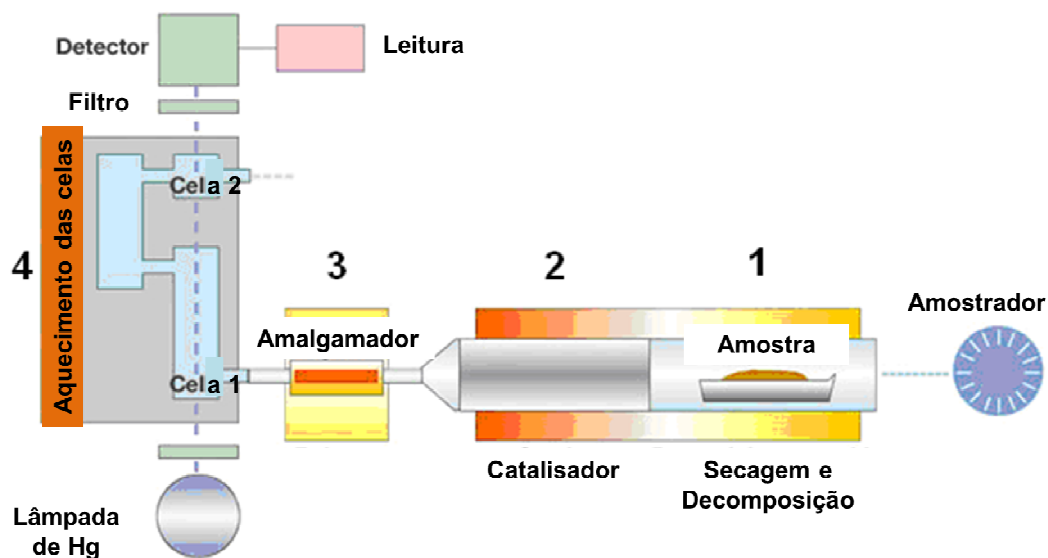
espectrometria de absorção atômica (AAS), dispensa o uso da chama para atomização. O Hg contido na amostra deve ser convertido a uma forma adequada para análise como solução aquosa. Em seguida, o Hg é reduzido por cloreto estânico ( $\text{SnCl}_2$ ) ou tetraidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). O vapor gerado na reação é arrastado por gás inerte (Ar ou  $\text{N}_2$ ) até a cela de quartzo onde ocorrerá a atomização do metal.

Dentre os diversos tipos de amostras submetidas à análise elementar, um grande número encontra-se no estado sólido. É bastante comum converter essas amostras a uma solução por meio de procedimentos de decomposição por via seca ou por via úmida, dissolução com ácidos ou por fusão. Entretanto, dependendo da complexidade da amostra, esses métodos podem ser demorados, além do risco de perdas ou de contaminação. Assim, a possibilidade de análise direta de sólidos sem nenhum ou com o mínimo tratamento prévio torna-se uma alternativa atrativa. (NOMURA *et al.*, 2008)

A análise direta de sólidos pode ser efetuada por meio de suspensões ou amostragem direta de uma amostra pulverizada. Esse tipo de análise apresenta algumas vantagens em relação aos métodos de análise convencionais, tais como, simplificação no pré-tratamento da amostra, redução do tempo de análise, menor manipulação da amostra, minimização dos riscos de perdas e contaminação, redução no uso de reagentes, aumento da sensibilidade, e menor quantidade de resíduos gerados (o que torna este tipo de método um “método limpo”). A análise direta apresenta ainda algumas dificuldades a serem superadas, pois devido à pequena massa de amostra usada pode haver problemas causados pela falta de homogeneidade da amostra e dificuldades com a calibração do método. Apesar dessas dificuldades, eles representam métodos de análise promissores. (KRUG, 2008; NOMURA *et al.*, 2008)

Neste contexto, o analisador direto de mercúrio (DMA) torna-se um equipamento atrativo para análise de Hg em diversos tipos de amostras. Ele funciona por pirólise da amostra e liberação de Hg com detecção por AAS específica para determinação desse elemento. As amostras sólidas podem ser pesadas diretamente em “barquinhos” de níquel ou quartzo e inseridas diretamente no equipamento. A amostra é queimada a uma temperatura de até 700 °C, em presença de  $\text{O}_2$ , e todo o Hg liberado é concentrado em um *trap* de

ouro formando um amálgama, que posteriormente é aquecido para volatilização do Hg e detecção por AAS (Figura 3).



**Figura 3.** Diagrama Esquemático de um DMA-80. Fonte: Milestone Srl.

Esta técnica caracteriza-se pela simplicidade na operação; redução no tempo de análise, por dispensar a digestão de amostras sólidas; aumento da sensibilidade e redução na geração de resíduos. (BOYLAN *et al.*, 2001; DURÃO Jr *et al.*; 2010) Na literatura, foram encontradas duas denominações para esta técnica, Decomposição Térmica e Amalgamação acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica (TDA AAS, do inglês, *Thermal Decomposition, Amalgamation Atomic Absorption Spectrometry*) ou Espectrometria de Absorção Atômica por pirólise com amalgamação em ouro (do inglês, *Pyrolysis Atomic Absorption Spectrometry with gold amalgamation*).

Matrizes distintas vêm sendo analisadas por TDA AAS, tais como plantas (COSTLEY *et al.*, 2000; CIZDZIEL *et al.*, 2010; KELLY *et al.*, 2012), mariscos (MAGGI *et al.*, 2009; TORRES *et al.*, 2012), peixes (COSTLEY *et al.*, 2000; MAGGI *et al.*, 2009), cabelo humano (CIZDZIEL *et al.*, 2010), sangue humano (HERBELLO-HERMELO *et al.*, 2011), tecido animal (COSTLEY *et al.*, 2000; CIZDZIEL *et al.*, 2010), unha (CIZDZIEL *et al.*, 2010), charutos e cigarros (PANTA *et al.*, 2008), petróleo (PONTES *et al.*, 2013), sedimentos (COSTLEY *et al.*, 2000; MAGGI *et al.*, 2009) e solos (DURÃO Jr. *et al.*, 2009; CIZDZIEL *et al.*, 2010; ANDRADE *et al.*, 2012b; KELLY *et al.*, 2012; LEIVA *et al.*, 2013). A considerável redução no tempo de análise e o abreviado preparo das amostras,

na maioria das vezes, reduzido à diminuição do tamanho de partícula, tornam esta técnica bastante atrativa e versátil, possibilitando uma vasta gama de aplicações, como explicitado acima.

Já as análises de especiação de mercúrio frequentemente requerem técnicas cromatográficas, as quais, em muitos casos, são acopladas a uma técnica de quantificação, sendo a espectrometria de massas uma das mais usadas. Amostras sólidas necessitam de uma etapa de extração anterior. (MICARONI *et al.*, 2000)

Beichert *et al.* (2000) desenvolveram uma metodologia para análise de organomercuriais de cadeia curta em amostras sólidas combinando as técnicas de extração com água subcrítica e SPME para extrair e pré-concentrar os analitos. A derivatização foi realizada com tetraetilborato de sódio e separação/quantificação por GC-MS. Mishra *et al.* (2005) determinaram a concentração de metilHg e Hg<sup>2+</sup> em amostras de água, sedimento e frutos do mar. As amostras foram submetidas à uma etapa de derivatização empregando tetrafenilborato de sódio, seguida por uma micro-extração em fase sólida (SPME) para pré-concentração e separação do analito. A fibra foi recolhida e injetada em um GC-MS para separação e quantificação das espécies. Yan *et al.* (2008) desenvolveram um procedimento para especiação de espécies orgânicas de mercúrio e chumbo usando C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr como derivatizante e para separação e quantificação, GC-ICP-MS.

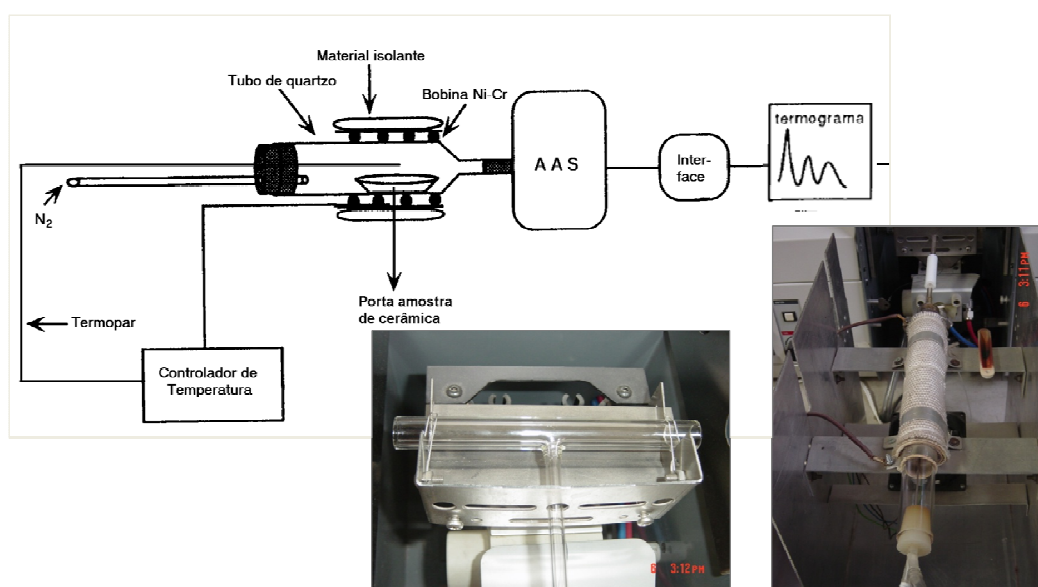
Maggi *et al.* (2009) determinaram mercúrio total e metilmercúrio em amostras de sedimento marinho, peixes e mexilhões da Antártica com um analisador direto de mercúrio (DMA). A determinação de mercúrio total foi feita após a moagem, as amostras foram pesadas diretamente no barquinho de quartzo e introduzidas no equipamento. Para a determinação de metilmercúrio, as amostras passaram por uma etapa de extração líquido-líquido para extrair o mercúrio orgânico. A fase orgânica foi levada para leitura no DMA. Para avaliação da veracidade do método, foram analisados os materiais certificados CRM-580, IAEA-405, DORM-2, DOLT-3, SRM-2976 e SRM-2977.

Alp & Ertas (2009) propuseram um método capaz de detectar mercúrio inorgânico e total separadamente pelo uso de um filamento de tungstênio como atomizador em HG AAS, O filamento de tungstênio foi inserido na cela de atomização. A determinação do mercúrio inorgânico foi feita à temperatura



ambiente, e, a quantificação de mercúrio total a 500 °C, assim o mercúrio orgânico foi calculado pela diferença entre os dois resultados.

A técnica de termodessorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TDAAS) pode ser utilizada para especiação de Hg em matrizes sólidas contaminadas, principalmente solos e sedimentos (WINDMÖLLER, 1996; PALMIERI, 2006; WINDMÖLLER *et al.*, 2007; DURÃO JÚNIOR *et al.* 2008; DURÃO JÚNIOR *et al.* 2009). O princípio da técnica é de que diferentes espécies de mercúrio termodessorvem em diferentes faixas de temperatura. Amostras que contenham Hg<sup>0</sup> liberam Hg desde a temperatura ambiente, com liberação completa em torno de 150 °C. O íon mercurioso inicia liberação de Hg a aproximadamente 50 °C, com liberação completa até cerca de 200 °C. Já compostos contendo Hg<sup>2+</sup> liberam Hg em temperaturas entre 200 °C e 400 °C, em geral, apresentando máximos de liberação em torno de 300 °C. O mercúrio ligado a substâncias húmicas geralmente é liberado a temperaturas mais altas que o ligado à fração mineralógica do solo e/ou sedimento. A técnica de TDAAS é adequada para diferenciar os dois estados de oxidação mais comumente encontrados do metal, ou seja, Hg<sup>0</sup> e Hg<sup>2+</sup>. (WINDMÖLLER, 1996; PALMIERI, 2006; WINDMÖLLER *et al.*, 2007; DURÃO JÚNIOR *et al.* 2008; DURÃO JÚNIOR *et al.* 2009) A Figura 4 apresenta um esquema do sistema TDAAS e fotos da montagem que é adaptada ao FAAS.



**Figura 4.** Diagrama Esquemático do Sistema TDAAS. Adaptado de Windmöller (1996) e Valle (2005).

Durão Júnior *et al.* (2008, 2009) aplicaram a técnica de TDAAS para especiação de Hg em amostras de lâmpadas fluorescentes (2008) e em amostras de solos (2009) de área contaminada por Hg. A análise das amostras de lâmpadas fluorescentes indicou a presença de Hg<sup>0</sup> e de Hg<sup>2+</sup>, já as amostras de solo apresentaram predominantemente Hg<sup>2+</sup>, demonstrando uma oxidação natural de Hg nos solos, visto que, a contaminação ocorreu por Hg<sup>0</sup>. Palmieri (2006) e Windmöller *et al.* (2007) submeteram amostras de solos e sedimentos à TDAAS e também encontraram apenas a espécie Hg<sup>2+</sup>.

Visto que houve intenso uso de Hg metálico em garimpos ilegais no passado, e que há possibilidade de ainda existir atividades garimpeiras em Paracatu, neste trabalho foi realizada a determinação de concentração total deste elemento por DMA em amostras de águas superficiais, águas subterrâneas, sedimentos e hortaliças coletadas no município, além de especiação de Hg nas amostras de sedimento empregando TDAAS.

## **2.3 Estudos Ambientais**

### **2.3.1 Importância da Análise de Água**

Aproximadamente 97% da água da Terra encontram-se nos oceanos e apenas 3% é de água doce, sendo que três quartos dessa água doce estão em forma de geleiras e calotas polares, restando menos de 1% de água doce como lagos, rios e águas subterrâneas. Da água doce disponível, a maior parte encontra-se no subsolo e constitui o principal reservatório de água para consumo humano. (BAIRD, 2002; CAMPOS, 2010)

A água é utilizada para diversas necessidades como abastecimento público, criação animal, irrigação, higiene, limpeza, atividades industriais, produção de energia elétrica, navegação e outros (BAIRD, 2002; CAMPOS, 2010). Segundo a Resolução 357/2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), as águas são classificadas de acordo com sua salinidade e para cada categoria foram estabelecidos padrões de qualidade conforme o uso a que se destina. Segue abaixo a classificação adotada para os corpos d'água no Brasil.

As águas doces são aquelas com salinidade igual ou inferior a 0,5‰ e podem ser subdivididas em:

- Classe Especial – águas destinadas:
  - a) ao abastecimento público sem prévia ou com simples desinfecção;
  - b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas;
  - c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
- Classe 1 – águas destinadas:
  - a) ao abastecimento público, após tratamento simplificado;
  - b) à proteção das comunidades aquáticas;
  - c) à recreação de contato primário, tais como, natação, esqui aquático e mergulho;
  - d) à irrigação de hortaliças consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas e sem remoção de película;
  - e) à proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.
- Classe 2 – águas destinadas:
  - a) ao abastecimento público, após tratamento convencional;
  - b) à proteção das comunidades aquáticas;
  - c) à recreação de contato primário, tais como, natação, esqui aquático e mergulho;
  - d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto;
  - e) à aquicultura e à atividade de pesca.
- Classe 3 – águas destinadas:
  - a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
  - b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
  - c) à pesca amadora;
  - d) à recreação de contato secundário;
  - e) à dessedentação de animais.
- Classe 4 – águas destinadas:
  - a) à navegação;

b) à harmonia paisagística.

Águas com salinidade superior a 0,5‰ e inferior a 30‰ são chamadas de águas salobras, e, aquelas com salinidade igual ou superior a 30‰ são ditas salinas. Águas salobras e salinas também são divididas em subclasses conforme os usos preponderantes. (CONAMA, 2005)

Visto que, muitas civilizações desenvolveram-se inicialmente ao redor de rios devido à facilidade da obtenção de água doce, do uso da água para plantações e acesso ao transporte fluvial, os corpos d'água foram e ainda são afetados pelas atividades humanas (BAIRD, 2002; CAMPOS, 2010).

Em rios, a carga total de elementos traço depende das características geológicas e ecológicas das bacias de drenagem e do tipo de atividade humana desenvolvida na região. As principais fontes de elementos traço para o ambiente aquático continental são o intemperismo de rochas e a erosão dos solos. Além dessas fontes, que são naturais, fontes antrópicas têm aumentado consideravelmente as concentrações de elementos traço em compartimentos ambientais. É comum o lançamento de efluentes líquidos e sólidos diretamente em corpos d'água, em muitos casos, sem qualquer tratamento prévio. O transporte de contaminantes em rios é realizado principalmente na forma dissolvida ou ligado ao material particulado em suspensão. As partículas sólidas podem se depositar e ficar temporariamente imobilizadas nos sedimentos. (ESTEVEES, 1998)

Para avaliação da qualidade das águas segundo o uso requerido, deve-se, portanto, monitorar diversos parâmetros físico-químicos e biológicos, de forma a obedecer à legislação em vigor e a prevenir danos ao ecossistema.

### 2.3.2 Importância da Análise de Sedimento

O sedimento é constituído por materiais insolúveis, diferentes substratos mineralógicos e material orgânico, que se depositam no fundo dos corpos d'água. Além da fase sólida, os sedimentos são compostos por uma fase líquida, constituída por água acrescida de minerais e compostos orgânicos dissolvidos, e, por uma fase gasosa, que preenche os espaços porosos. A fase líquida representa um sistema dinâmico, que troca matéria e energia com suas

vizinhanças e sua composição é resultante das inúmeras reações que ocorrem com as outras fases. (FILGUEIRAS *et al.*, 2004; OLIVEIRA, 2007; MEURER, 2008) Neste compartimento são depositados compostos inorgânicos, estruturas animais e vegetais que não foram totalmente decompostos. Desta maneira, ao longo da evolução de um sistema aquático, formam-se camadas nos sedimentos, contendo compostos químicos e estruturas biológicas que representam as diferentes fases deste processo. Assim, torna-se possível, a partir destes depósitos, inferir sobre o desenvolvimento histórico e alterações tanto do ambiente como de suas comunidades. É um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos continentais, porque nele ocorrem processos biológicos, físicos e químicos que influenciam o metabolismo de todo o sistema. (ESTEVES, 1998)

A acumulação de poluentes depende da composição dos sedimentos. A fração mineral pode interagir com os contaminantes por atração eletrostática e por adsorção, e a fração orgânica é capaz de imobilizá-los por complexação. A capacidade de retenção de metais nos sedimentos aumenta nas frações de granulometria mais fina. (MEURER, 2008)

Os metais não são naturalmente degradados e nem fixados permanentemente pelos sedimentos, podendo retornar à coluna d'água. Alterações no meio aquático, tais como temperatura, teor de matéria orgânica, fluxo de água, pH e potencial redox, podem influenciar a remobilização dos metais, ressaltando-se que as variações de pH e potencial redox são fatores que exercem influências significativas na disponibilidade dos metais no sedimento. (FILGUEIRAS *et al.*, 2004)

Desta forma, determinar a concentração total de metais neste compartimento, o grau de mobilidade e a disponibilidade dos mesmos, são importantes ferramentas na avaliação da qualidade das águas, bem como em estudos geoquímicos.

### 2.3.3 Sistema Solo-Planta

O solo é um sistema complexo e heterogêneo, constituído de minerais (argila, silte e areia) provenientes de rochas expostas ao intemperismo, matéria orgânica, oriunda da decomposição vegetal e animal. Assim como os

sedimentos, os solos também são compostos por uma fase líquida (a solução do solo, fase que contém compostos inorgânicos e orgânicos dissolvidos) e por uma fase gasosa, de composição variável, de acordo com os gases produzidos e consumidos pelas raízes das plantas. A proporção entre essas fases varia de um solo para outro, e também no mesmo solo, de horizonte para horizonte. (BAIRD, 2002; MEURER, 2008)

As propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos são responsáveis pelos mecanismos de atenuação de poluentes. Essas propriedades são influenciadas pelo processo de formação do solo, pelo tipo de minerais presentes, e também pelo clima, relevo e uso desse solo. (BAIRD, 2002)

De forma geral, poluentes são depositados e ou soterrados em solos e sedimentos. Os contaminantes inorgânicos mais frequentes em solos são os elementos traço e os radionuclídeos, os quais em alguns casos podem atingir níveis tóxicos. Elementos traço acumulam-se preferencialmente na camada superior do solo, tornando-se acessíveis às raízes das plantas. (BAIRD, 2002; ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000) Por essa razão, é importante conhecer a natureza desses sistemas e seu mecanismo de funcionamento. Adicionalmente, a preservação do solo, o monitoramento das concentrações de elementos potencialmente tóxicos, e a remediação, quando possível, devem ser efetuadas.

A fertilidade do solo está diretamente relacionada aos fluxos dinâmicos de matéria e energia no ambiente. Ocorrem diversas reações químicas e trocas de substâncias entre a fase líquida do solo, a água (de chuva e de irrigação), a atmosfera, os seres vivos, as raízes, as partes aéreas das plantas e as partículas minerais do solo. (ROCHA *et al.*, 2004)

A planta estende suas raízes para o interior do solo, desviando-se de partículas sólidas em busca de água, oxigênio e nutrientes. Para absorver o máximo de minerais do solo, as raízes produzem substâncias que ajudam a solubilizá-los, modificando-os quimicamente e causando alterações de natureza química no solo. (LOPES & ABREU, 2000)

Para aumentar a produtividade da lavoura, muitas vezes, são usados fertilizantes, calcário, pesticidas, os quais podem, quando utilizados incorretamente, causar degradação do meio ambiente (NALI *et al.*, 2009). Sabendo-se que outras atividades também podem lançar carga inorgânica

poluidora aos solos, contaminantes inorgânicos podem alcançar concentrações potencialmente tóxicas para plantas.

Algumas plantas possuem capacidade natural de absorver e acumular elementos químicos, chamadas de bioacumuladoras. A quantidade de metal absorvido por esse tipo de planta é controlada pela concentração e a espécie do elemento na solução do solo. Esta propriedade pode ser usada como ferramenta tanto para estudos de monitoramento de poluição por elementos químicos como para ações de remediação. Dentre as plantas bioacumuladoras, destacam-se algumas hortaliças frequentemente empregadas na alimentação diária, como alface, espinafre e mostarda. (ALLOWAY, 1990; NALI *et al.*, 2009)

A concentração total de um elemento traço em uma planta depende de vários fatores, tais como tipo de planta, o tecido da planta, o nível de concentração e espécies do elemento no solo, a disponibilidade desse elemento no solo, a distância entre a planta e a fonte do elemento, a estação do ano, as condições climáticas e a absorção através das folhas. (ALLOWAY, 1990; PALMIERI, 2006)

Singh & Kumar (2006) avaliaram as concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn em amostras de solo, água de irrigação, espinafre e quiabo em áreas contaminadas por atividades industriais na Índia. Todas as amostras apresentaram concentrações elevadas dos elementos determinados. As amostras de espinafre e quiabo ultrapassaram os valores máximos toleráveis para Cd, Pb e Zn. O nível de absorção de contaminantes para espinafre foi maior que para quiabo.

Huang *et al.* (2006) estudaram o efeito da contaminação por arsênio a partir da transferência solo-planta para diversas culturas e concluíram que a habilidade de acumulação decresce na seguinte ordem: arroz > rabanete > espinafre > aipo > cebola > inhame > mostarda > cebolinha > alho poró > repolho > alface > alho > feijão de corda > couve-flor > berinjela.

Arora *et al.* (2008) estudaram o efeito da presença e concentração de elementos potencialmente tóxicos na água de irrigação para rabanete, espinafre, nabo, berinjela, couve-flor, hortelã, coentro e cenoura. Cobre, Fe, Mn e Zn foram determinados nas partes comestíveis por espectrometria de absorção atômica (AAS). Os resultados indicaram um significativo acúmulo dos metais nas plantas irrigadas com água residual. As maiores concentrações de

Fe e Mn foram observadas para hortelã e espinafre, e, os mais altos valores de Cu e Zn para cenoura. Comparado aos demais vegetais estudados, espinafre foi o vegetal que apresentou maior índice de absorção dos metais determinados. Apesar do aumento da absorção desses elementos, nenhum alimento apresentou valores superiores aos recomendados pelo JECFA (The Joint FAO/WHO Committee on Food Additives).

Sinha *et al.* (2010) estudaram o efeito de As, Cr e Cu no crescimento de mostardas e avaliaram o fator de acumulação desses elementos nas amostras. Os pesquisadores cultivaram mostarda em uma estufa, e as plantas receberam diferentes incrementos de As(III), As(V), Cr(V) e Cu(II). Após 60 dias, as plantas foram coletadas, secadas, divididas em raiz, caule, folhas e sementes, e, posteriormente, digeridas em bloco digestor com HNO<sub>3</sub> 70%. Foram determinados As, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn por AAS. O acúmulo de Cr e Cu foi observado em todas as partes das plantas, proporcionalmente à dose adicionada no solo onde foram cultivadas em relação ao controle. As plantas que receberam adição de As (III), apresentaram maior acúmulo nas raízes, as plantas que receberam As (V) apresentaram maior translocação para caule e folhas. A absorção de Cr pelas plantas foi menor quando comparada aos outros metais. O acúmulo de Cu, Fe e Zn nas folhas foi maior conforme o aumento da concentração de Cr no solo, semelhante ao aumento de Fe e Mn nas plantas tratadas com As (V). As concentrações de Fe e Zn diminuíram com o aumento da dose de As (III) no solo, semelhante ao comportamento observado para Cu quando as plantas receberam As (V).

Visto que, alguns metais podem ser facilmente absorvidos por plantas, é importante avaliar a concentração desses poluentes em plantas bioacumuladoras em áreas impactadas. Nessa categoria, destaca-se a importância de monitorar as hortaliças, uma vez que são usadas na alimentação humana, de forma a evitar que alimentos com concentrações elevadas de metais sejam consumidos e provoquem danos à saúde.

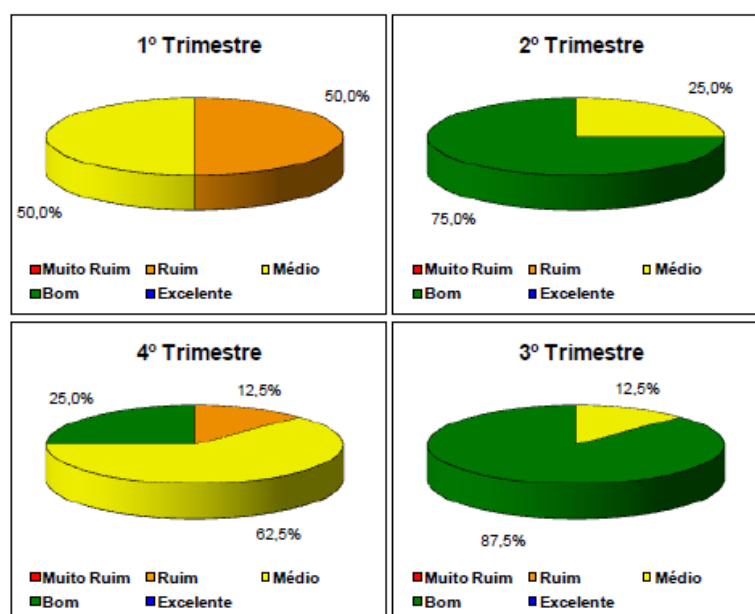
#### 2.3.4 Estudos Ambientais na Bacia do Rio Paracatu

Encontra-se na literatura alguns estudos com amostras de solos e rochas da Bacia do Rio Paracatu, principalmente para identificação de composição

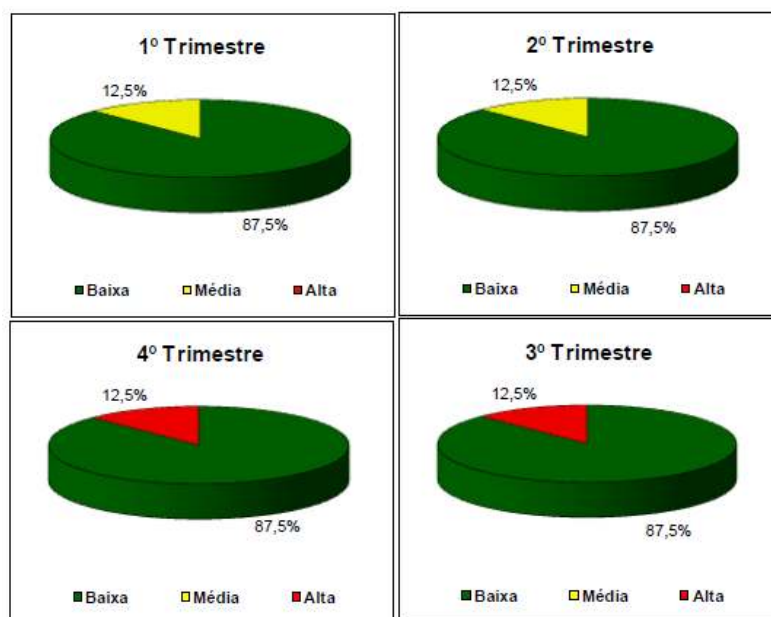


mineralógica. Porém, a literatura é carente de informações acerca de outras amostras ambientais e principalmente sobre a mobilidade e transferência destes elementos químicos entre os diferentes compartimentos ambientais. Os dados do monitoramento de águas do IGAM (2008) e de metais em sedimentos da bacia (REZENDE, 2009) apontam para a importância de estudos que elucidem o comportamento de elementos traço potencialmente tóxicos nesta região.

O Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) coordena o Projeto Águas de Minas, implantado em 1997, responsável por uma rede de monitoramento da qualidade das águas superficiais no estado. A Bacia do Rio Paracatu abriga oito estações de amostragem de água, pelo Projeto Águas de Minas, definidos com base na localização geográfica de empreendimentos que possuem disposição inadequada de resíduos e esgotos. As Figuras 5 e 6 apresentam uma comparação dos valores de IQA (Índice de Qualidade da Água) e de CT (Contaminação por Tóxicos) no ano de 2009 para as amostras de água da Bacia do Rio Paracatu segundo os dados de monitoramento do IGAM.



**Figura 5.** Frequência de ocorrência trimestral do IQA no ano de 2009 na Bacia do Rio Paracatu conforme dados de monitoramento do IGAM. (Retirado de: Relatório Anual da Bacia do Rio São Francisco – 2009 – IGAM).



**Figura 6.** Frequência de ocorrência trimestral da contaminação por tóxicos no ano de 2009 na Bacia do Rio Paracatu conforme dados de monitoramento do IGAM. (Retirado de: Relatório Anual da Bacia do Rio São Francisco – 2009 – IGAM).

Os elementos mais frequentemente encontrados em concentrações superiores aos limites estabelecidos pela legislação são: cádmio, chumbo, ferro, e manganês. Em 2009, 50% das contaminações por tóxicos em nível alto foram observadas no Córrego Rico. Embora, sejam observadas não conformidades constantes em alguns pontos de coleta, ao comparar a série histórica de dados de monitoramento, observa-se uma melhora progressiva da qualidade da água.

Almeida (2009) realizou um estudo geoquímico no Morro do Ouro. Foram determinados Ag, Al, Au, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, V, W, Zn e Zr em amostras de solo em zona de mineralização e não-mineralizada. Foram observadas concentrações superiores aos valores recomendados para Al, As, Cd e Pb, sendo para Cd e Pb apenas na área mineralizada.

Mulholland (2009, 2012) avaliou a qualidade de sistemas aquáticos no município de Paracatu. Foram analisadas amostras de água e sedimento das sub-bacias do Córrego Rico, do Rio Escuro e do Ribeirão Santa Catarina. A bacia do Córrego Rico, que caracteriza-se pela oxidação das pirritas, pela drenagem ácida da mina de Morro do Ouro, apresentou água com concentrações mais elevadas de Fe, Mn,  $\text{SO}_4^{2-}$ , cor escura e pH mais ácido, e,

sedimentos com concentrações altas de Fe, Mn, Cu, Cr e Co. A bacia do Rio Escuro apresentou acúmulo de Zn e Pb nos sedimentos, demonstrando influência da geologia do Grupo Vazante e da mina de Morro Agudo. A bacia de Santa Catarina apresenta rochas carbonáticas em sua constituição, resultando em águas com concentrações elevadas de  $\text{HCO}_3^-$ , Ca, Ba, Mg e Zn e maior condutividade elétrica; em seus sedimentos observou-se também acúmulo de Pb e Zn, devido à proximidade da mineradora de zinco em Vazante. Todas as amostras de sedimento do Córrego Rico apresentaram concentrações de Cr, Cu, Hg e Pb acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA. Algumas amostras de sedimento do Rio Escuro e do Rio Santa Catarina apresentaram concentrações de zinco muito elevadas, e todas excederam o limite para cromo.

Burak (2008) avaliou a distribuição de Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe, Mg, Mn e Ti em amostras de solo na região de Unaí, Paracatu e Vazante. Observou-se uma forte correlação entre Pb, Zn e Mn, bem como entre Cu e Fe. Os elementos Pb e Zn apresentaram maiores teores em solos próximos às rochas calcárias na Formação Vazante. Os maiores teores de Cu foram encontrados sobre os filitos carbonosos na Formação Paracatu, onde observou-se concentrações acima do limite de prevenção, mas nenhuma amostra ultrapassou o limite de intervenção. Devido à maior afinidade pelos óxidos de Fe e Mn, observou-se que Cu, Pb e Zn foram encontrados em maiores teores próximos a suas fontes. Em contrapartida, Co e Ni estiveram relacionados às regiões de acúmulo de sedimentos, áreas de menores altitudes, devido à sua migração pela rede de drenagem, visto que possuem baixa afinidade pelos óxidos de Fe e Mn.

Gurgel (2007) determinou Al, Ca, Cu, Fe, Hg, Mg, Ni, P, Si e Zn em amostras de água e de sedimentos do Córrego Rico. Os parâmetros físico-químicos e os elementos químicos nas amostras de água e de sedimentos apresentaram valores em conformidade com a legislação, exceto para Hg nos sedimentos. O mercúrio foi encontrado ao longo do Córrego Rico e em alguns pontos em concentração mais elevada, atingindo 8 ppm em estação chuvosa.

Borges Jr *et al.* (2008a, 2008b) avaliaram a distribuição de zinco no município de Vazante. Foram analisadas amostras coletadas na área de mineração e, também, à jusante e à montante na área de mineração de zinco.

As concentrações de zinco em todas as amostras foram elevadas. O valor de referência local obtido para zinco foi de  $1262 \text{ mg kg}^{-1}$ , muito acima do valor de intervenção (Área agrícola:  $450 \text{ mg kg}^{-1}$ , Área Residencial:  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) preconizado pela Decisão 195/2005 da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), a qual determina valores orientadores para qualidade de solo e que serviu de base para a Resolução 420/2009 do CONAMA.

Devido à ocorrência de elevados teores de arsenopirita no Morro do Ouro e à alta toxicidade do arsênio, vários estudos sobre o comportamento do As na região foram realizados. A questão da drenagem ácida e da solubilização de arsênio foi abordada por Ribeiro Jr (2002), Santana Filho (2005), Assis, I., (2006) e Andrade (2007). Ribeiro Jr (2002), Ono (2009, 2012a, 2012b) e Assis (2010) estudaram a disponibilidade do arsênio para o corpo d'água.

Ono *et al.* (2009, 2012a, 2012b) avaliaram a concentração de As em solos próximos da área de mineração no Morro do Ouro e para efeitos de comparação também em uma área afastada pertencente à uma Reserva Particular de Preservação Natural (RPPN) no município. Na RPPN, a concentração total de As foi de  $25 \text{ mg/kg}$ , acima do valor de referência de qualidade preconizado pelo CONAMA 420/2009 ( $3,5 \text{ mg/kg}$ ), já nas áreas da mina, as concentrações totais de As variaram de 200 a  $1900 \text{ mg/kg}$ , ultrapassando o limite para intervenção em área industrial ( $150 \text{ mg/kg}$ ). Nota-se diferença significativa nas concentrações, mas deve-se perceber também que mesmo na RPPN, o valor já é elevado, devido à arsenopirita natural na região. Para avaliar os riscos de contaminação para o meio aquático e à exposição da população, os pesquisadores aplicaram metodologias para verificar a disponibilidade ambiental do As para a água e a bioacessibilidade para organismos vivos. A bioacessibilidade de As foi avaliada conforme o teste de bioacessibilidade *In Vitro Gastrintestinal*, determinando-se o As solúvel em duas fases sequenciais do trato gastrintestinal: a) fase gástrica (empregando pepsina 1% v/v em  $\text{NaCl } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl); b) fase intestinal (empregando-se  $\text{NaHCO}_3$  para alcalinização do meio e solução de bile extraída de suíno). Nos testes de bioacessibilidade, observou-se percentuais menores que 2,8% para a fase gástrica e menores que 3,5% para a fase intestinal. A disponibilidade ambiental foi verificada por extração com reagente de Mehlich-1 ( $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ), na qual se observou forte correlação com os

resultados encontrados na fase gástrica do teste de bioacessibilidade. Ou seja, apesar dos elevados teores de As nas amostras de solo analisadas, o As encontra-se em formas de baixa mobilidade, com baixo risco de solubilização e contaminação de águas de rios e intoxicação para animais.

Assis, I. estudou, em seu trabalho de mestrado (2006), a mitigação da liberação de As por drenagem ácida a partir de materiais sulfetados do Morro do Ouro. Em seu trabalho de doutorado (2010), o pesquisador avaliou a influência da composição mineralógica de solos nos processos de adsorção e disponibilização de As. Observou-se que a capacidade máxima de adsorção de As apresentou uma tendência decrescente: gibbsita > hematita > goethita, sendo que dentre todas as variáveis estudadas, ferro extraível foi o atributo que melhor descreveu a adsorção máxima de As nos solos estudados. Para avaliar a disponibilidade de As, foram empregados os seguintes extratores: Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>); Mehlich-3 (CH<sub>3</sub>COOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,25 mol L<sup>-1</sup> + NH<sub>4</sub>F 0,015 mol L<sup>-1</sup> + HNO<sub>3</sub> 0,013 mol L<sup>-1</sup> + EDTA 0,001 mol L<sup>-1</sup>); Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,00743 mol L<sup>-1</sup> dissolvido em CH<sub>3</sub>COOH 2,0 mol L<sup>-1</sup>; DTPA e resina trocadora de ânions AR 103-QDP. Foram determinadas as concentrações de As nos extratos e comparados com os teores encontrados em plantas cultivadas, Sorgo (*Sorghum bicolor*) e Crotalária (*Crotalaria spectabilis*), nos mesmos solos estudados. Verificou-se que a ordem decrescente de capacidade preditiva da disponibilidade de As nos solos avaliados foi: Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> > Mehlich-3 > Mehlich-1. Então, supõe-se que o extrator Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,00743 mol L<sup>-1</sup> dissolvido em CH<sub>3</sub>COOH 2,0 mol L<sup>-1</sup> esteja mais relacionado à capacidade das plantas em absorver o As. Os extratores DTPA e resina trocadora de ânions não foram eficientes em prever o As disponível nos solos.

Ribeiro Jr (2002) também conduziu experimentos empregando o extrator Mehlich-3 e a planta sorgo para avaliar a disponibilidade de As em solos e substratos de mineração de Paracatu, MG. Os testes foram realizados em casa de vegetação com adições crescentes de padrão de arsenato, obtendo-se boa correlação entre os valores de As disponível nos solos e As assimilado pela planta. Além disso, observou-se que o As remanescente decresceu do solo mais arenoso para o mais argiloso, corroborando para a influência da textura do solo nos processos de adsorção e mobilização do As.

O crescimento populacional e as atividades econômicas desenvolvidas em Paracatu são fontes de contaminação ambiental, com destaque para atividades mineradoras, o garimpo e a agricultura irrigada. Essas atividades são frequentemente associadas à contaminação por metais e metaloides, por essa razão, é importante avaliar a distribuição de elementos traço, com ênfase para As e Hg, em diferentes compartimentos ambientais nesta região, para que se possa inferir sobre os riscos da exposição para a população local.

## **2.4 Aspectos legais**

Segundo a Lei Federal 6938/81, a poluição pode ser entendida como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente provoquem a introdução de matéria ou energia no meio ambiente de forma a afetar desfavoravelmente a biota, as condições estéticas ou sanitárias do mesmo e a saúde e ou o bem-estar da população.

Assim, de acordo com a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), devem ser estabelecidos critérios e padrões de qualidade ambiental e de normas relativas ao uso e manejo de recursos ambientais. Esses valores são obtidos a partir da Toxicologia Ambiental Regulatória (TAR), a qual estuda e ajuda a estabelecer valores de concentrações máximas permitidas (VMP) para a presença de agentes químicos na água, no solo e no ar, por meio dos princípios e abordagens da avaliação de risco (NASCIMENTO & VON SPERLING)

O risco ambiental de determinada substância é avaliado com base em dados toxicológicos obtidos por meio de experimentos, estudos epidemiológicos e cenários genéricos de exposição de uma dada espécie-teste. Portanto, o VMP representa a concentração de um contaminante que não resultará em risco significativo à saúde. (UMBUZEIRO *et al.*, 2010)

A Resolução 357/2005 do CONAMA dispõe sobre a classificação e os usos para os corpos d'água superficiais, e, sobre o lançamento de efluentes, estabelecendo os VMPs conforme cada classe. As Resoluções 397/2008 e 430/2011 fazem algumas alterações em relação ao lançamento de efluentes e complementam a CONAMA 357/2005. Já para o enquadramento das águas subterrâneas, deve-se consultar a Resolução 396/2008. As Tabelas 1 e 2

apresentam os limites para os elementos avaliados neste trabalho para águas superficiais e subterrâneas, respectivamente.

**Tabela 1.** Limites estabelecidos para alguns elementos em água doce e limites máximos para lançamento de efluentes conforme Resoluções 357/2005, 397/2008 e 430/2011 do CONAMA.

Elemento	Classe 1 e 2 (mg L <sup>-1</sup> )	Classe 3 (mg L <sup>-1</sup> )	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )
Al dissolvido	0,1	0,2	-
As total	0,01	0,033	0,5
Ba total	0,7	1,0	5,0
Cd total	0,001	0,01	0,2
Co total	0,05	0,2	-
Cr total	0,05	0,05	0,1 Cr(VI) 1,0 Cr (III)
Cu dissolvido	0,009	0,013	1,0
Fe dissolvido	0,3	5,0	15,0
Hg total	0,0002	0,002	0,01
Mn	0,1 (total)	0,5 (total)	1,0 (diss)
Ni total	0,025	0,025	2,0
Pb total	0,01	0,033	0,5
Se total	0,01	0,05	0,3
Zn total	0,18	5,0	5,0

**Tabela 2.** Limites estabelecidos para alguns elementos em águas subterrâneas pela Resolução 396/2008 do CONAMA.

Elemento	Consumo Humano	Dessedentação de Animais (mg L <sup>-1</sup> )	Irrigação	Recreação
Al	0,2	5	5	0,2
As	0,01	0,2	-	0,05
Ba	0,7	-	-	1
Cd	0,005	0,05	0,01	0,005
Co	-	1	0,05	-
Cr	0,05	1	0,1	0,05
Cu	2	0,5	0,2	1
Fe	0,3	-	5	0,3
Hg	0,001	0,01	0,002	0,001
Mn	0,1	0,05	0,2	0,1
Ni	0,02	1	0,2	0,1
Pb	0,01	0,1	5	0,05
Se	0,01	0,05	0,02	0,01
Zn	5	24	2	5

A legislação brasileira para limites de elementos traço nos sedimentos é ainda incipiente. Não há legislação nacional que disponha a respeito da qualidade dos sedimentos enquanto estes ainda compõem o ambiente natural, exceto a legislação que disciplina a dragagem e disposição dos sedimentos dragados, a Resolução nº 344/04 do CONAMA. Atualmente, a CETESB recomenda a utilização da Resolução 344/2004 do CONAMA como parâmetro de avaliação da qualidade dos sedimentos, a qual estabelece limites para alguns metais e compostos orgânicos. Esta legislação está baseada nos valores-guia de qualidade de sedimentos (VGQS) instituídos pelo CCME (do inglês, *Canadian Council of Minister of the Environment*), que são seguidos pela EPA (do inglês, *Environmental Protection Agency*).

Em escala internacional, os VGQS do tipo TEL/PEL são os mais utilizados, especialmente os valores publicados pelo CCME. Os guias do tipo TEL/PEL são valores numéricos embasados em bancos de dados de



concentrações individuais de contaminantes inorgânicos e orgânicos, a partir dos quais são estabelecidas relações de causa (concentração de contaminantes) e efeito (resposta biológica de organismos bentônicos) (HUBNER *et al.*, 2009). O índice TEL (do inglês, *Threshold Effects Level*) do CCME corresponde ao nível 1 do CONAMA e significa o valor abaixo do qual não são observados danos à biota. O índice PEL (do inglês, *Probable Effects Level*) corresponde ao nível 2 do CONAMA e significa o valor acima do qual são observados efeitos prejudiciais à biota. No caso de serem observadas concentrações entre os níveis 1 e 2, efeitos adversos são ocasionais.

A Tabela 3 apresenta os valores estabelecidos para os elementos estudados neste trabalho para sedimentos de água doce.

**Tabela 3.** Limites estabelecidos para alguns elementos em sedimentos de água doce pelo CONAMA (2004) e pelo CCME (1999).

Elemento	CONAMA		CCME	
	Nível 1 (mg kg <sup>-1</sup> )	Nível 2 (mg kg <sup>-1</sup> )	TEL (mg kg <sup>-1</sup> )	PEL (mg kg <sup>-1</sup> )
As	5,9	17	5,9	17
Cd	0,6	3,5	0,6	3,5
Cr	37,3	90	37,3	90
Cu	35,7	197	35,7	197
Hg	0,17	0,486	0,17	0,486
Ni	18	35,9	18	35,9
Pb	35	91,3	35	91,3
Zn	123	315	123	315

Para avaliar os riscos de intoxicação por contaminantes inorgânicos a partir da ingestão de alimentos, segundo a FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação), a WHO (Organização Mundial de Saúde) e o Codex Alimentarius deve-se considerar os valores de PTWI (do inglês, *Provisional Tolerable Weekly Intake*, o que corresponderia a um valor de ingestão semanal tolerável), os quais foram definidos pelo JECFA (The Joint

FAO/WHO Committee on Food Additives). Assim, os VMPs para as hortaliças foram obtidos a partir dos valores de PTWI e estão dispostos na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores máximos de ingestão semanal para alguns contaminantes inorgânicos segundo o Codex Alimentarius.

Elemento	Valores Máximos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) por massa corpórea
As	15
Cd	7
Cr	23,3
Cu	50 – 500
Fe	800
Hg	4
Pb	25
Zn	300 – 1000

Os valores apresentados nas Tabelas 1 a 4 serão utilizados como valores de comparação para os resultados obtidos neste trabalho.

## 3 – OBJETIVOS

### **Objetivo Geral:**

- Determinação de metais e metaloide em amostras de águas superficiais e subterrâneas, sedimentos e hortaliças cultivadas no município de Paracatu, MG.

### **Objetivos Específicos:**

- Determinar As em amostras de águas superficiais e subterrâneas, sedimentos e hortaliças cultivadas no município de Paracatu por geração de hidretos acoplada à espectrometria de absorção atômica (HG AAS).
- Determinar Hg em amostras de sedimento e hortaliças cultivadas no município de Paracatu por analisador direto de mercúrio (DMA).
- Determinar metais tóxicos e essenciais em amostras de águas superficiais e subterrâneas, e, sedimentos no município de Paracatu por espectrometria de absorção atômica.
- Analisar algumas amostras de hortaliças do município de Paracatu, de forma a tentar comparar a influência de solos e da água usada na irrigação.
- Desenvolver e validar método de preparo de amostra e análise de especiação de As em amostras de água.
- Analisar amostras de sedimento por TDAAS para especiação de Hg.
- Estabelecer, por meio de ferramentas quimiométricas, correlações entre a concentração dos metais nos diferentes compartimentos ambientais, buscando verificar fonte, transporte e possibilidade de acúmulo em sedimentos e em hortaliças.

## 4 – PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Amostras

Foram amostrados 09 pontos de coleta de água superficial e sedimento, 08 pontos de água de poço, 02 pontos de coleta de água de fonte, além da coleta de 27 amostras de hortaliças do município de Paracatu, MG. As amostras de sedimento e água superficial foram coletadas nos mesmos pontos, próximos da margem, empregando balde e pá de plástico. As amostras de água subterrânea foram obtidas diretamente de poços. As hortaliças foram adquiridas em feiras de produtores ou diretamente com os mesmos. As coordenadas geográficas dos pontos amostrados foram obtidas por um GPS (sistema de posicionamento global).

As Tabelas 5 e 6 apresentam uma breve descrição das amostras coletadas. A área de estudo está representada na Figura 7. Para melhor visualização dos pontos de coleta, podem ser consultados mapa hidrográfico da Bacia do Rio Paracatu e mapa da área urbana do município de Paracatu, além de fotos dos pontos de coleta, nos Anexos A e B, respectivamente.

As amostras de água foram coletadas e separadas em duas alíquotas:

- Amostra sem filtrar, acidificada em campo ( $\text{HNO}_3$  concentrado, Merck, P.A.), armazenada em frasco de polietileno de alta densidade (HDPE), e, congelada até o momento da análise (concentração total).
- Filtrada (filtro de seringa 0,45  $\mu\text{m}$  Millex – Millipore), com adição de solução de EDTA para preservação das amostras para fins de análise de especiação de arsênio, armazenada em frasco de polietileno de alta densidade (HDPE), e mantida congelada até o momento da análise. (HUANG & ILGEN, 2004; BEDNAR *et al.*, 2002)

**Tabela 5.** Descrição dos pontos de amostragem de água subterrânea, água superficial e sedimento.

<b>Código</b>	<b>Descrição da estação de amostragem</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Data da Coleta</b>	
<b>Água Subterrânea</b>					
Asub 01	perto do Córrego Rico, perímetro urbano, Chapadinha	S 17 °14'160"	W 46 °52'548"	15/10/2010 / 13/11/2011	
Asub 02	perto do Córrego Rico, perímetro urbano, Chapadinha	S 17 °13'062"	W 46 °53'306"	15/10/2010	
Asub 03	perto do Córrego São Domingos, zona rural	S 17 °12'08"	W 46 °51'55"	15/10/2010	
Asub 04	perto da mineradora, pela BR 040, Bairro Esperança	S 17 °12'410"	W 46 °54'029"	16/10/2010	
Asub 05	perto da mineradora, pela BR 040, Bairro Esperança			13/11/2011	
Asub 06	perto do Córrego São Gonçalo			14/11/2011	
Asub 07	perto do Córrego São Domingos, zona rural, (residência)			14/11/2011	
Asub 08	perto do Córrego São Domingos, zona rural, (fazenda)			14/11/2011	
<b>Água Superficial / Sedimento</b>					
Abica 01	perto da mineradora, na BR 040, Bairro Esperança	S 17 °11'503"	W 46 °55'355"	16/10/2010 / 13/11/2011	
Abica 02	perto do Córrego São Domingos, zona rural, (fazenda)			14/11/2011	
Asup 01	Sed 01	Córrego São Gonçalo	S 17 °12'698"	W 46 °53'462"	15/10/2010 / 14/11/2011
Asup 02	Sed 02	Córrego Rico	S 17 °14'413"	W 46 °51'697"	15/10/2010 / 13/11/2011
Asup 03	Sed 03	Córrego Rico	S 17 °13'868"	W 46 °52'471"	15/10/2010 / 13/11/2011
Asup 04	Sed 04	Córrego Rico	S 17 °13'057"	W 46 °53'427"	15/10/2010 / 13/11/2011
Asup 05	Sed 05	Córrego São Domingos	S 17 °12'081"	W 46 °51'551"	15/10/2010 / 14/11/2011
Asup 06	Sed 06	Ribeirão Neto	S 17 °08'856"	W 46 °49'443"	16/10/2010 / 13/11/2011

**Continuação Tabela 5.** Descrição dos pontos de amostragem de água subterrânea, água superficial e sedimento.

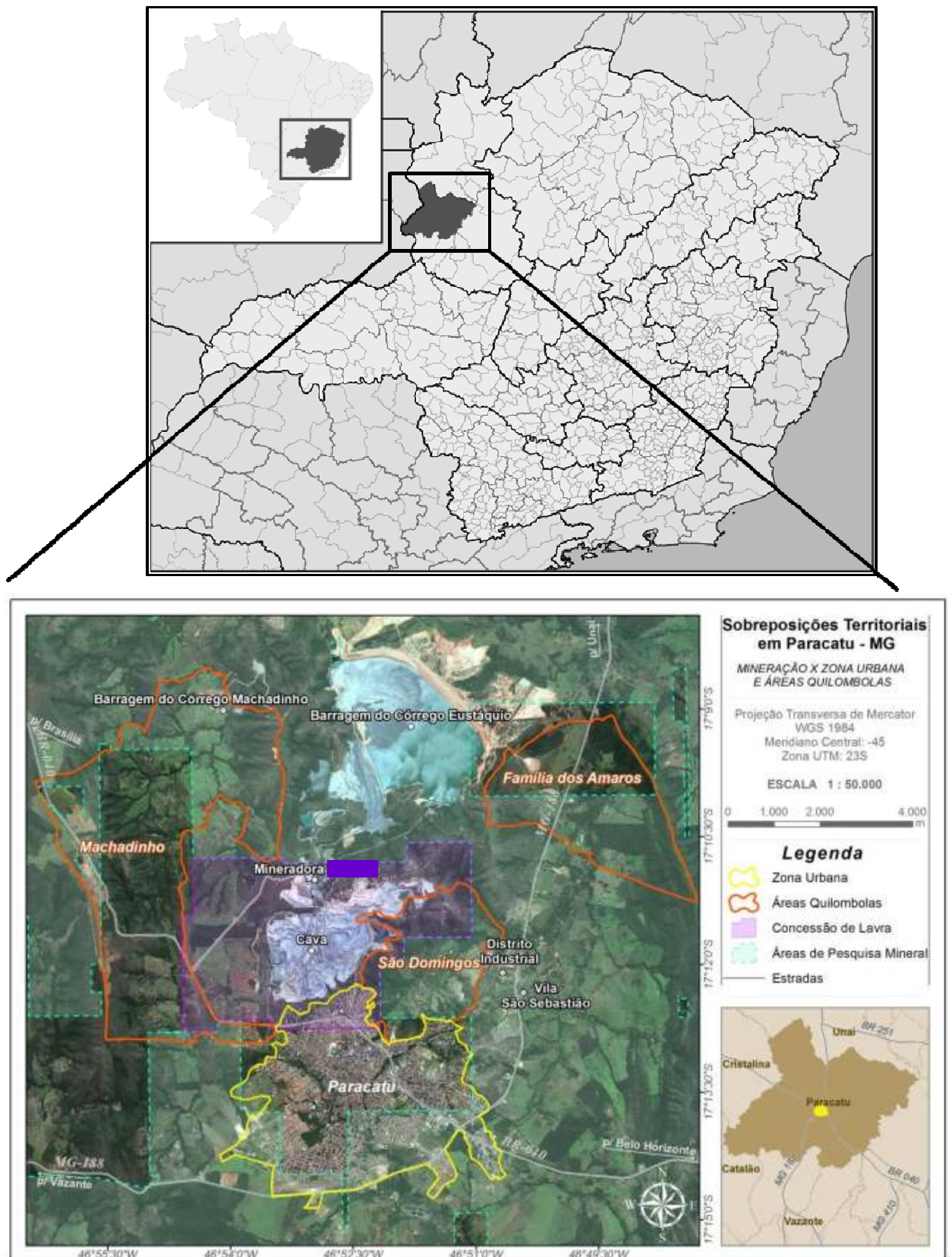
Código		Descrição da estação de amostragem	Latitude	Longitude	Data da Coleta
<b>Água Superficial / Sedimento</b>					
Asup 07	Sed 07	Ribeirão Santa Izabel	S 17°15'360"	W 46°57'662"	16/10/2010 / 13/11/2011
Asup 08	Sed 08	Córrego Rico	S 17°12'249"	W 46°52'500"	16/10/2010 / 14/11/2011
Asup 09	Sed 09	Córrego Rico	S 17°18'15"	W 46°46'15"	16/10/2010 / 13/11/2011

**Tabela 6.** Descrição da coleta de amostras de hortaliças.

Código	Descrição da estação de amostragem	Data da Coleta
<b>Hortaliças</b>		
ALFACE 01	Adquirido em feira de produtores rurais, cultivado no Bairro São Domingos	29/08/2008
ALFACE 02	Horta, Bairro Chapadinha, próximo ao ponto ASub 01 / ASup 03 / SED 03	15/10/2010
ALFACE 03	Adquirido em feira de produtores rurais, cultivado perto Ribeirão São Pedro	16/10/2010
ALFACE 04	Adquirido em feira de produtores rurais, cultivado perto Córrego do Espalha	16/10/2010
ALFACE 05	Adquirido em feira de produtores rurais	16/10/2010
ALFACE 06	Horta, Bairro Esperança, próximo ao ponto ASub 04	16/10/2010
ALFACE 07	Adquirido em feira de produtores rurais	14/11/2011
ALMEIRÃO 01	Horta, Bairro Chapadinha, próximo ao ponto ASub 01 / ASup 03 / SED 03	15/10/2010
ALMEIRÃO 02	Adquirido em feira de produtores rurais	16/10/2010

**Continuação Tabela 6.** Descrição da coleta de amostras de hortaliças.

<b>Código</b>	<b>Descrição da estação de amostragem</b>	<b>Data da Coleta</b>
<b>Hortaliças</b>		
ALMEIRÃO 03	Adquirido em feira de produtores rurais, cultivado perto Córrego do Espalha	16/10/2010
CEBOLINHA 01	Adquirido em feira de produtores rurais	29/08/2008
CEBOLINHA 02	Horta, próximo ao ponto ASup 01 / SED 01	14/11/2011
COUVE 01	Adquirido em feira de produtores rurais, cultivado no Bairro São Domingos	29/08/2008
COUVE 02	Adquirido em feira de produtores rurais	16/10/2010
COUVE 03	Adquirido em feira de produtores rurais	16/10/2010
COUVE 04	Adquirido em feira de produtores rurais	16/10/2010
COUVE 05	Adquirido em feira de produtores rurais, cultivado perto Córrego São Pedro	16/10/2010
COUVE 06	Adquirido em feira de produtores rurais	14/11/2011
COUVE 07	Adquirido em feira de produtores rurais	14/11/2011
COUVE 08	Horta, Bairro Paracatuzinho, próximo ao ponto ASup 03 / SED 03	13/11/2011
COUVE 09	Horta, Bairro Paracatuzinho, próximo ao ponto ASup 03 / SED 03	13/11/2011
MOSTARDA 01	Horta, Bairro Esperança, próximo ao ponto ASub 04	16/10/2010
SALSINHA 01	Horta, Bairro Chapadinha, próximo ao ponto ASup 02 / SED 02	15/10/2010
SALSINHA 02	Adquirido em feira de produtores rurais	14/11/2011
SALSINHA 03	Horta, Bairro Paracatuzinho, próximo ao ponto ASup 03 / SED 03	13/11/2011
SALSINHA 04	Horta, próximo ao ponto ASup 01 / SED 01	14/11/2011
SALSINHA 05	Horta, próximo ao ponto ASup 01 / SED 01	14/11/2011



**Figura 7.** Mapa de Paracatu – Localização, área urbana, área de mineração e território quilombola. Adaptado de Santos (2012).



As amostras de sedimento foram coletadas nas margens dos rios, na camada superficial em contato direto com a coluna d'água, utilizando um coletor de plástico. As amostras foram acondicionadas em frascos plásticos e mantidas sob refrigeração até posterior manuseio. No laboratório, essas amostras foram secas à temperatura ambiente, destorroadas manualmente em almofariz e peneiradas em três frações ( $> 2$  mm,  $2$  mm –  $0,063$  mm e  $< 0,063$  mm), sendo que a fração mais fina foi utilizada nas análises.

As amostras de água superficial e sedimento foram coletadas e preservadas conforme recomendações da ABNT NBR 9898 (1997).

As amostras de água de poço foram coletadas com auxílio de balde plástico e corda. Retirou-se uma pequena quantidade de água no primeiro lançamento para fazer ambiente do balde, desprezando-a em seguida. Então, o balde foi lançado novamente e coletou-se a amostra. As amostras para análise foram recolhidas para os frascos de armazenamento e realizou-se as medidas com os equipamentos portáteis na água restante no balde.

As amostras de hortaliças foram acondicionadas em sacos plásticos com vedação, congeladas durante o transporte e, posteriormente, trituradas e liofilizadas.

## **4.2 Instrumentação**

As determinações de As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimento foram realizadas com um espectrômetro de absorção atômica com chama Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 200 (Shelton, EUA). Já as determinações de Al, Au, Ba e Cr foram realizadas empregando-se um espectrômetro de absorção atômica em chama sequencial, modelo Spectra AA240FS, da marca Varian (Mulgrave, Austrália).

As concentrações de As nas amostras de água e hortaliças foram obtidas empregando um gerador de hidretos, modelo FIAS 100 Perkin-Elmer (Shelton, EUA), com sistema MHS, acoplado ao mesmo espectrômetro Perkin-Elmer descrito acima, empregando-se loop de  $500 \mu\text{L}$  para amostragem. Nas amostras de água foram determinados arsênio total e trivalente. A espécie pentavalente foi determinada pela diferença entre total e trivalente,

considerando-se que as espécies de As predominantes em água são as inorgânicas, trivalente e pentavalente.

As condições instrumentais para as técnicas FAAS e HG AAS são apresentadas nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

**Tabela 7.** Condições de operação do FAAS.

Elemento	$\lambda$ (nm)	Chama/Proporção	Fenda	Corrente (mA)	Faixa linear (mg L <sup>-1</sup> )
Al	309,27	Óxido Nitroso-Acetileno 11,0:7,55	2,7/0,8	7,5	0 – 80
As	193,70	Ar-Acetileno 10:3,3	2,7/2,3	400	0 – 50
Au	242,80	Ar-Acetileno 12:1,9	2,7/1,35	10	0 – 4,0
Ba	553,55	Óxido Nitroso-Acetileno 11,0:7,45	1,8/0,6	10	0 – 8,0
Cd	228,80	Ar-Acetileno 10:2,5	2,7/1,35	200	0 – 1,0
Co	240,73	Ar-Acetileno 10:2,5	1,8/1,35	20	0 – 1,0
Cr	357,87	Óxido Nitroso-Acetileno 10,0:7,13	2,7/1,8	10	0 – 5,0
Cu	324,75	Ar-Acetileno 10:2,5	2,7/0,8	12	0 – 1,6
Fe	248,33	Ar-Acetileno 10:2,5	1,8/1,35	15	0 – 3,0
Mn	279,83	Ar-Acetileno 10:2,5	1,8/0,6	15	0 – 1,5
Ni	232,00	Ar-Acetileno 10:2,5	1,8/1,35	10	0 – 4,0
Pb	283,31	Ar-Acetileno 10:2,5	2,7/1,5	10	0 – 10,0
Zn	213,86	Ar-Acetileno 10:2,5	2,7/1,8	12	0 – 0,75

**Tabela 8.** Condições de operação do HG AAS FIAS 100.

Elemento	$\lambda$ (nm)	Chama	Corrente (mA)	Agente redutor Fluxo	Ácido Carreador Fluxo	Gás de arraste Vazão	Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
As	193,70	Ar – Acetileno	400	NaBH <sub>4</sub> – 4-6 mL.min <sup>-1</sup>	HCl - 8-12 mL.min <sup>-1</sup>	Argônio 50 mL.min <sup>-1</sup>	0 – 200

As análises de concentração total de Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se e Zn nas amostras de água da 1ª coleta foram realizadas pelo Laboratório de Análise de Elementos Traço do CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear), empregando um ICP-MS, Elan DRC-e Perkin Elmer (Norwalk, CT, EUA), cujas condições operacionais utilizadas são apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9.** Condições instrumentais do ICP-MS Elan DRC-e.

Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Seaspray
Potência do plasma (W)	1200
Amostrador e skimmer	Níquel
Vazão do Argônio do plasma (L.min <sup>-1</sup> )	16
Vazão do Argônio auxiliar (L.min <sup>-1</sup> )	1,1
Vazão do Argônio do nebulizador (L.min <sup>-1</sup> )	0,74
Voltagem auto lens (V)	7,75
Modo de varredura	Área de pico
Resolução (amu)	1
Tempo de obtenção do sinal analítico (s)	50
Varreduras por leitura	20
Replicatas	3
Vista do sistema óptico	Axial
Pureza do Argônio	99,999%

As análises das amostras da 2<sup>a</sup> coleta foram realizadas pelo laboratório acreditado de Traços Metálicos do CETEC (Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais) por ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com plasma acoplado indutivamente (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn) e por ICP-MS (As, Cd, Ni, Pb e Se).

Na determinação de Hg total utilizou-se um analisador direto (DMA) da marca Milestone, modelo DMA-80 (Shelton, EUA). Para as análises de especiação de Hg empregou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama da marca Analítica, modelo GBC 932 AA (São Paulo, Brasil) com um sistema de termodessorção, constituído por um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr e um material isolante conectado por um termopar a um controlador de temperatura.

Para a etapa de pré-tratamento das amostras foram utilizados: balança analítica Shimadzu, modelo AX 200 (São Paulo, Brasil); centrífuga Fanen Excelsa II, modelo 206 BL (São Paulo, Brasil); estufa com circulação e renovação de ar TECNAL, modelo TE 394/1 (São Paulo, Brasil); forno de micro-ondas fechado com cavidade Milestone, modelo ETHOS 1 (Soriso),

Itália); liofilizador Thermo Scientific, modelo Modulyod-230 (Asheville, EUA); dois peneiradores Bertel (Caieiras, Brasil) e peneiras A Bronzinox (Santo Amaro, Brasil); sistema de purificação de água Milli-Q, Millipore, modelo Direct-Q 3, (Molsheim, França). Também foram utilizados pHmetro digital Marte, modelo MB – 10 (São Paulo, Brasil); medidor portátil de oxigênio dissolvido Hanna Instruments, modelo HI 9146 (São Paulo, Brasil); medidor portátil de pH, pE e temperatura Hanna Instruments, modelo HI 8424N (São Paulo, Brasil); analisador CHNS Perkin-Elmer PE 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer (Shelton, USA).

### **4.3 Reagentes**

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de alto grau de pureza da Merck e água purificada em sistema Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩ cm, Millipore Direct-Q 3, Molsheim, França).

As curvas analíticas para a quantificação dos elementos foram preparadas após adequada diluição de soluções estoque contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de cada analito, obedecendo a faixa linear de cada elemento.

Todas as vidrarias e materiais utilizados foram descontaminados em banho ácido contendo HNO<sub>3</sub> 10% v/v por no mínimo 24 h. Posteriormente, as vidrarias foram lavadas com água destilada e deionizada.

### **4.4 Procedimentos Experimentais**

#### **4.4.1 Caracterização físico-química das amostras de água**

Foram medidos pH, temperatura, Eh e oxigênio dissolvido *in situ* com uso de equipamentos portáteis para caracterização físico-química das amostras de água.

#### 4.4.2 Caracterização físico-química das amostras de sedimento

Para caracterização físico-química das amostras de sedimento, foram realizadas: análise granulométrica, determinação de pH e teor de matéria orgânica.

##### 4.4.2.1 Análise granulométrica

As amostras foram peneiradas em três diferentes tamanhos de partículas (> 2 mm, 2 mm – 0,063 mm e < 0,063 mm) em peneirador elétrico até que a massa de cada fração ficasse constante. A seguir foram calculados os percentuais de cada fração para classificação textural.

##### 4.4.2.2 Determinação de pH

A determinação de pH das amostras de sedimento foi efetuada segundo manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – (1997).

Foram pesados cerca de 10,0 g de cada amostra em béqueres (granulometria < 2,0 mm), aos quais foram adicionados 25,0 mL de água deionizada pré-aquecida (80 °C). A seguir, as misturas foram agitadas manualmente e permaneceram em repouso por 1 h. Após este intervalo, as amostras foram novamente agitadas até homogeneização e mediu-se o pH.

Repetiu-se o procedimento descrito acima, porém empregando-se 25,0 mL de uma solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> à temperatura ambiente.

As medidas de pH foram realizadas com pHmetro digital e eletrodo de vidro combinado, calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

As estimativas de PCZ e CTC foram calculadas conforme proposto por Keng & Uehara (1974).

##### 4.4.2.3 Determinação do teor de matéria orgânica

O teor de matéria orgânica foi estimado a partir da análise elementar por CHN, realizada em duplicata (MACHADO *et al.*, 2003; SEGNINI *et al.*, 2008).

#### 4.4.3 Determinação do teor de umidade nas Hortaliças

Foram pesados cerca de 20 g de cada amostra de hortaliça, acondicionados em sacos de papel e levados à uma estufa com circulação de ar a 65 °C até massa constante e então calculou-se a massa perdida por evaporação (CECCHI, 2003; KRUG, 2008).

#### 4.4.4 Digestão das Amostras de Sedimento

A metodologia usada para digestão das amostras de sedimento baseou-se no trabalho de Vieira *et al.* (2005). Foram pesados cerca de 200 mg de amostra (fração < 0,063 mm) diretamente nos frascos de PFA, aos quais foram adicionados 6,00 mL de água régia. Esta mistura foi deixada em repouso por cerca de 30 minutos e, finalmente, foram adicionados 2,00 mL de peróxido de hidrogênio em cada frasco. Os frascos foram fechados e submetidos ao programa de digestão descrito na Tabela 10.

**Tabela 10.** Programa do forno de micro-ondas para digestão das amostras de sedimento.

Etapa	Potência (W)	Pressão (Pa)	Rampa (min)	T (°C)	Patamar (min)
1	800	30	10	120	5
2	800	30	8	200	15
Ventilação					30

Após o término do programa de digestão e resfriamento dos frascos até temperatura ambiente, os mesmos foram abertos, contendo ainda resíduos sólidos. Esta mistura foi transferida para frascos de polietileno previamente descontaminados. As amostras foram centrifugadas e separou-se o sobrenadante. Nos frascos contendo o sólido residual, foram adicionados 2,00 mL de HF, a mistura foi agitada e deixada em contato com o ácido por cerca de 1 hora. Foram adicionados 1,0 g de ácido bórico em cada frasco. Verteu-se o sobrenadante no frasco novamente, agitou-se e aguardou-se cerca de 30 minutos ou até que toda a amostra estivesse completamente solubilizada.

Todos os frascos foram avolumados para 30,0 mL. O procedimento foi realizado em triplicata para todas as amostras. Para avaliação da eficácia do procedimento de digestão, os materiais certificados NIST 2711 Montana Soil e GBW 8301 River Sediment foram digeridos sob as mesmas condições descritas acima.

A quantificação nos digeridos foi realizada por FAAS para Al, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn e por HG AAS para As. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

#### 4.4.5 Digestão das Amostras de Hortaliças

As amostras de hortaliças também foram digeridas empregando-se ataque ácido e forno de micro-ondas fechado. Foram pesados cerca de 250 mg de amostra triturada em liquidificador e liofilizada diretamente nos frascos de PFA, aos quais foram adicionados 3,00 mL de água deionizada e 3,00 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Esta mistura foi deixada em repouso por cerca de 30 minutos e, a seguir, foram adicionados 2,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% m/m em cada frasco. Os frascos foram fechados e submetidos ao programa de digestão, com duração de 20 minutos (Tabela 11). Após o término do programa de digestão e resfriamento dos frascos até temperatura ambiente, os mesmos foram abertos, a mistura foi transferida para frascos de polietileno previamente descontaminados e seus volumes foram ajustados com água deionizada para 25,0 mL. O procedimento foi realizado em triplicata para todas as amostras. Para avaliação da eficácia do procedimento de digestão, submeteu-se os materiais de referência certificado GBW 10016 Tea Leaves e NIST 1515 Apple Leaves a este mesmo procedimento de digestão.

**Tabela 11.** Programa do forno de micro-ondas para digestão das amostras de hortaliças.

Etapa	Potência (W)	Pressão (Pa)	Rampa (min)	T (°C)	Patamar (min)
1	800	30	10	200	10
Ventilação					30

A quantificação de As nos digeridos foi realizada por HG AAS. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

#### 4.4.6 Determinação de Arsênio

##### 4.4.6.1 Determinação de Arsênio Total

Arsênio total foi determinado em amostras de água e em amostras digeridas de sedimento e hortaliças. Primeiramente, todas elas foram submetidas a uma etapa de pré-redução, na qual uma alíquota de tiourea preparada em HCl pH 2 foi adicionada à amostra, resultando em uma concentração final de tiourea igual a 0,10% m/v. Esta solução foi deixada em contato, no mínimo por 1 hora. As condições instrumentais de análise foram:

- Agente Redutor: NaBH<sub>4</sub>/NaOH 0,2% m/v / 0,05% m/v (4,0 – 6,0 mL min<sup>-1</sup>);
- Solução Carregadora: HCl 10% v/v (8,0 – 12,0 mL min<sup>-1</sup>);
- Gás de Arraste: Ar (50 mL min<sup>-1</sup>).

As condições instrumentais, o pré-redutor e sua concentração na amostra foram otimizados.

##### 4.4.6.2 Especificação de Arsênio em água

Para a determinação de As(III), todas as amostras foram diluídas por adição de tampão citrato, pH 5,0, resultando em uma diluição final igual a 50% v/v. As condições de operação do equipamento foram as mesmas usadas na determinação de arsênio total, exceto o ácido carreador, que neste caso, foi o ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Os testes empregando soluções padrão de As(III) e As(V) apresentaram sinal apenas para a espécie trivalente nessas condições. Assim, as amostras foram divididas em duas porções, uma foi diluída com tampão citrato, pH 5,0, e na outra porção, foi adicionada uma alíquota de solução de tiourea.

A concentração de As(V) foi calculada como a diferença entre arsênio total e As(III).



As condições instrumentais para a determinação de As total e de As(III) foram otimizadas, o método foi validado e posteriormente aplicado às amostras de águas superficial e subterrânea.

#### 4.4.7 Determinação de Mercúrio

##### 4.4.7.1 Análise Quantitativa

A quantificação de Hg foi realizada empregando-se um analisador direto de mercúrio (DMA). As amostras sólidas foram pesadas em um barquinho de quartzo, com massa de amostra variando entre 25 e 300 mg. Para as amostras de água, foram utilizados 250  $\mu\text{L}$  por replicata. Todas as medidas foram feitas em triplicata. Então, essas amostras foram submetidas ao programa de aquecimento (secagem por 80 segundos a 200 °C, decomposição térmica por 180 segundos a 650 °C). Durante a pirólise, os vapores de mercúrio são retidos em um *trap* de ouro, que é posteriormente aquecido e o metal é arrastado para uma cela de absorção atômica. Um fluxo de oxigênio passa pelo sistema durante o processo. As medidas de absorbância foram realizadas a 253,7 nm. A curva analítica foi feita em meio aquoso, e, para checar a veracidade do método, os materiais de referência certificados foram analisados, NIST 2709 San Joaquin Soil, GBW 8301 River Sediment e NIST 1515 apple leaves.

##### 4.4.7.2 Especificação de Mercúrio em Sedimentos por Termodesorção

As amostras de sedimento foram submetidas à termodesorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TD AAS) para obtenção de informações a respeito das espécies de mercúrio presentes.

A especificação de mercúrio foi realizada através da técnica TD AAS, que consiste de uma unidade de aquecimento controlada eletronicamente e uma unidade de detecção de mercúrio. Para detecção de Hg, um tubo de quartzo no qual o mercúrio é liberado termicamente é colocado no sistema óptico de um espectrômetro de absorção atômica. O mercúrio é detectado a 253,7 nm. A taxa de aquecimento foi de 33 °C  $\text{min}^{-1}$  e fluxo de nitrogênio de 200 mL  $\text{min}^{-1}$ . Utilizou-se lâmpada de deutério como corretor de fundo. As massas das

amostras variaram de 0,4 a 2,0 g e foram analisadas em duplicata. Com o sinal do aparelho foram construídos gráficos de absorvância em função de temperatura, chamados termogramas.

#### **4.5 Tratamento Estatístico dos Dados**

Realizou-se o tratamento estatístico dos dados obtidos com auxílio dos softwares Excel 2007 do Microsoft Office e Statistica 8.0 da Statsoft Inc.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização físico-química das amostras

#### 5.1.1 Caracterização físico-química das amostras de água

Para avaliar a qualidade de um corpo d'água, são determinados diversos parâmetros de caracterização física, química e microbiológica, os quais permitem enquadrar o corpo d'água nas classes definidas pelo CONAMA. Neste trabalho, alguns parâmetros físico-químicos e a concentração de metais e arsênio foram determinados nas amostras coletadas. Alguns parâmetros de qualidade das amostras de água foram obtidos em campo empregando equipamentos portáteis, cujos resultados são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de água do município de Paracatu.

Amostra	pH		Temperatura (°C)		Eh (mV)		Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )	
	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta
Asub 01	5,71	5,45	24,8	25,4	68,5	84,9	3,00	4,17
Asub 02	6,30	--	30,0	--	36,2	--	3,47	--
Asub 03	7,61	--	29,2	--	-39,2	--	4,17	--
Asub 04	7,21	--	29,0	--	-15,8	--	4,62	--
Asub 05	--	5,69	--	22,9	--	70,5	--	3,31
Asub 06	--	6,73	--	23,8	--	11,3	--	
Asub 07	--	7,17	--	27,5	--	-14,1	--	
Asub 08	--	7,27	--	26,6	--	-18,8	--	5,35
Abica 01	6,87	5,64	24,6	24,8	32,0	73,3	5,32	5,58
Abica 02	--	7,24	--	27,2	--	-17,8	--	3,96
Asup 01	7,44	6,95	25,2	23,6	2,0	-1,2	5,43	5,72
Asup 02	7,33	7,43	25,7	24,4	-22,8	-28,8	4,14	5,17
Asup 03	6,74	7,08	25,9	28,5	10,8	-8,0	1,54	5,89
Asup 04	6,82	6,69	25,4	28,5	7,8	19,6	5,58	6,05
Asup 05	7,83	7,51	26,4	25,7	-51,7	-36,2	5,04	6,52
Asup 06	7,96	7,82	27,0	26,4	-59,8	-50,2	4,89	5,83
Asup 07	6,89	6,90	24,5	24,8	2,6	1,9	4,13	6,01
Asup 08	7,57	7,89	30,7	24,0	-37,1	47,2	3,28	6,03
Asup 09	7,64	7,03	23,9	26,9	-38,3	-5,9	4,54	5,90

Conforme o Plano Diretor de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Paracatu/2006, os córregos e rios estudados neste trabalho são enquadrados como corpos d'água classe 2, cujos valores de referência são determinados pela Resolução do CONAMA 357/2005.

A área estudada é caracterizada por clima tropical com estação seca e vegetação de cerrado. As coletas foram realizadas em dias secos, com temperatura do ar variando de 24 a 35°C.

A temperatura das amostras de água variou de 23,6 a 30,7°C. A temperatura superficial de corpos d'água é influenciada por fatores como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, fluxo e profundidade. Normalmente, a elevação da temperatura é provocada por despejos industriais e usinas termoelétricas. Ressalta-se que, segundo a CONAMA 357/2005, a temperatura do efluente a ser despejado no corpo d'água deve ser inferior a 40°C. A temperatura é um parâmetro importante para a avaliação da qualidade da água, porque sua alteração influencia diversas outras variáveis, além do fato de que os organismos aquáticos possuem limites de tolerância superior e inferior para sobrevivência. (BAIRD, 2002; CAMPOS, 2010)

O pH das amostras variou de 5,45 a 7,96. A influência do pH é significativa sobre as espécies dissolvidas e pode contribuir para a precipitação ou solubilização de elementos tóxicos. A CONAMA 357/2005 fixou uma faixa de 6 a 9 como critério de proteção à vida aquática. Observamos assim que as amostras Asub 01 (out/2010 e nov/2011), Asub 05 (nov/2011) e Abica 01(nov/2011) encontram-se abaixo dessa faixa. De forma geral, observou-se ligeira redução nos valores de pH em água na 2ª amostragem.

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) variou de 1,54 ppm a 6,52 ppm. A presença de oxigênio é essencial para vários organismos aquáticos. Os peixes necessitam de água que contenha pelo menos 5 ppm de oxigênio dissolvido. O O<sub>2</sub> entra na água por difusão na superfície e também por processos fotossintéticos devido às algas e plantas submersas. Águas poluídas apresentam baixa concentração de OD devido ao seu consumo na decomposição de compostos orgânicos. Porém, corpos d'água eutrofizados, podem mascarar a avaliação do grau de poluição pelo valor de OD, visto que o crescimento de algas pode contribuir com o aumento da concentração de oxigênio pela fotossíntese, sendo possível encontrar até concentrações

superiores a 10 ppm, caracterizando uma situação de supersaturação. (BAIRD, 2002; CAMPOS, 2010; CETESB; NASCIMENTO & VON SPERLING) Os pontos Asup 03 e Asup 04, na 1ª coleta, que correspondem, respectivamente, ao menor e ao maior valor de OD, ficam no Córrego Rico em área urbana e relativamente próximos um do outro. Essa área foi revitalizada recentemente devido à degradação pelo garimpo e contaminações em décadas anteriores. Quatro amostras da 1ª coleta apresentaram valor de OD abaixo de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , que é o valor de qualidade para esta classe de corpo d'água, sendo que na 2ª coleta observa-se aumento da concentração deste parâmetro para todas as amostras de água superficial, apresentando valores acima de 5 ppm. A maioria das amostras de água subterrânea apresenta OD abaixo de 5 ppm, o que era esperado visto que o contato com o ar atmosférico é bem reduzido.

O potencial redox (ORP ou Eh) é uma medida quantitativa da tendência que as espécies, em um sistema redox, têm de reduzir ou oxidar outras espécies. Valores elevados e positivos de Eh correspondem a ambientes fortemente oxidantes, e em consequência, valores elevados e negativos indicam ambientes fortemente redutores. Essa informação é muito relevante em estudos geoquímicos, pois influencia diretamente na especiação de vários elementos químicos. Vale lembrar que a solubilidade de alguns elementos depende de seu estado de oxidação e também que a toxicidade é variável em função da espécie presente, ou seja, estas questões são dependentes do Eh do meio. Em águas superficiais com  $\text{O}_2$  livre, os valores de Eh normalmente variam de +100 a +500 mV. Em águas superficiais e subterrâneas com  $\text{H}_2\text{S}$  livre, os valores de Eh geralmente são  $\leq -100$  mV. (RADOJEVIC & BASHKIN, 1999) Os valores de Eh nas amostras de água superficial e subterrânea, neste trabalho, são considerados baixos, variando de  $-59,8$  mV a  $+84,9$  mV.

Em suma, os pontos avaliados se caracterizam por pH perto da neutralidade ou levemente alcalino, baixos valores de OD e baixos valores de Eh. Estas condições favorecem a precipitação de cátions, ou seja, a remoção destes da coluna d'água e consequente deposição nos sedimentos. Entretanto, no caso do As e do Cr(VI), como são encontrados na forma de ânion, essas condições contribuiriam para aumentar sua mobilidade. (ASSIS, 2010). Porém, outros fatores também interferem nesses equilíbrios, principalmente a presença de óxidos de ferro nos sedimentos, assunto que será abordado adiante.

### 5.1.2 Caracterização físico-química das amostras de sedimento

Em ciência do solo são adotadas as seguintes dimensões para o diâmetro de partículas: cascalho (20 – 2 mm), areia grossa (2 – 0,2 mm), areia fina (0,2 – 0,05 mm), silte (0,05 – 0,002) e argila (< 0,002 mm) (EMBRAPA, 1997).

É importante avaliar a classificação textural de solos e sedimentos, porque a área superficial específica (ASE) influencia enormemente na reatividade destes compartimentos. A Tabela 13 apresenta os percentuais granulométricos de todas as amostras coletadas.

**Tabela 13.** Percentual por fração granulométrica das amostras de sedimento.

Ponto de Coleta	Percentual por fração					
	< 0,063 mm		0,063 mm – 2 mm		> 2 mm	
	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta
Sed 01	6,61%	6,47%	46,44%	70,15%	46,95%	23,38%
Sed 02	2,08%	0,93%	35,02%	87,52%	62,90%	11,55%
Sed 03	20,05%	2,62%	54,55%	31,20%	25,40%	66,18%
Sed 04	20,59%	2,20%	60,43%	50,33%	18,98%	47,47%
Sed 05	25,69%	4,16%	51,95%	60,69%	22,36%	35,15%
Sed 06	1,46%	0,58%	81,51%	96,14%	17,03%	3,28%
Sed 07	37,91%	14,55%	61,72%	60,81%	0,37%	24,64%
Sed 08	46,48%	9,36%	53,05%	73,62%	0,47%	17,02%
Sed 09	21,25%	1,43%	69,89%	12,29%	8,86%	86,28%

A maioria das amostras analisadas apresentou maior percentual para a fração entre 2 – 0,063 mm, que as caracteriza como amostras arenosas.

Dentre os fatores que influenciam a solubilidade e a mobilidade de metais e metaloides em solos e sedimentos, o pH se destaca como o mais importante, uma vez que interfere direta ou indiretamente em outros fatores, como capacidade de troca catiônica (CTC), teor de argilominerais, condições de oxirredução. De maneira geral, o aumento do pH reduz a disponibilidade desses elementos para o curso d'água. (LINDSAY, 2001; OLIVEIRA, 2007; MEURER, 2008) A Tabela 14 apresenta os valores de pH em água deionizada e em solução de KCl para as amostras de sedimento.

**Tabela 14.** Valores de pH das amostras de sedimento em água deionizada e solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Ponto de Coleta	pH (água)		pH (KCl)		$\Delta$ pH = (pH KCl - pH água)		PCZ = (2pH KCl – pH água)	
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta
	Coleta	Coleta	Coleta	Coleta	Coleta	Coleta	Coleta	Coleta
Sed 01	6,21	7,16	5,95	6,35	-0,26	-0,81	5,69	5,54
Sed 02	7,11	6,98	6,48	6,18	-0,63	-0,80	5,85	5,38
Sed 03	7,23	6,97	6,73	6,32	-0,50	-0,65	6,23	5,67
Sed 04	7,53	8,31	6,90	8,10	-0,63	-0,21	6,27	7,89
Sed 05	7,42	7,61	7,00	6,88	-0,42	-0,73	6,58	6,15
Sed 06	8,05	8,11	7,70	7,77	-0,35	-0,34	7,35	7,43
Sed 07	5,16	6,95	4,42	6,48	-0,74	-0,47	3,68	6,01
Sed 08	8,08	7,00	8,12	6,53	+0,04	-0,47	8,16	6,06
Sed 09	6,82	5,65	6,11	5,00	-0,71	-0,65	5,4	4,35

Os valores de pH do sedimento em água variaram de 5,16 a 8,31. A amostra SED 07, coletada no Ribeirão Santa Izabel, apresentou pH inferior a 5,5, valor considerado muito ácido para sedimentos. Algumas amostras apresentaram pH maior que 7,0, fenômeno comum em regiões áridas ou semi-áridas, ou em áreas que contêm calcário.

O pH em KCl foi medido para avaliação de  $\Delta\text{pH}$  e de PCZ. Todas as amostras apresentaram um valor de  $\Delta\text{pH}$  negativo, variando entre -0,26 e -0,81, exceto a amostra SED 08 (1ª coleta). Quando o valor de  $\Delta\text{pH}$  é negativo, as amostras têm predominância de cargas negativas, adsorvendo maior quantidade de cátions do que de ânions, ou seja, pode-se estimar a CTC. A CTC corresponde à quantidade de cátions que pode ser retida na forma de complexos de esfera-externa, ou seja, apenas por interação eletrostática, e por isto, podem ser trocados de forma reversível e estequiométrica por outros íons da solução do solo ou do sedimento. Quando o  $\Delta\text{pH}$  é positivo, significa que a amostra adsorverá preferencialmente ânions. (MEURER, 2008) Apesar de demonstrarem uma predominância de carga negativa superficial, os valores de  $\Delta\text{pH}$  encontrados correspondem a uma baixa CTC, com ligeiro aumento (em módulo) desse valor na 2ª coleta. Já o PCZ corresponde ao ponto de carga zero, definido como o pH da solução do solo no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula, ou seja, a quantidade de cargas positivas e negativas se iguala.

Os teores de matéria orgânica nos sedimentos são apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Percentuais de matéria orgânica nas amostras de sedimento por análise elementar. (n=2)

Amostras	Teor de Matéria Orgânica (%)	
	1ª Coleta	2ª Coleta
Sed 01	1,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1
Sed 02	5,1 ± 1,2	4,4 ± 0,1
Sed 03	3,4 ± 0,1	4,4 ± 0,3
Sed 04	1,2 ± 0,2	6,3 ± 0,1
Sed 05	2,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1
Sed 06	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,2
Sed 07	5,44 ± 0,01	3,5 ± 0,8
Sed 08	2,8 ± 0,1	5,0 ± 0,1
Sed 09	3,4 ± 0,1	2,0 ± 0,2



O teor de matéria orgânica nos sedimentos variou de 1,0 a 6,3 %. O aumento do teor de MO nos sedimentos aumenta a capacidade tamponante do meio e também a reatividade, podendo aumentar a retenção de íons e/ou moléculas orgânicas por complexação. (MEURER, 2008)

De forma geral, as amostras de sedimento dos pontos estudados apresentaram altos percentuais de fração arenosa, pH próximo da neutralidade ou levemente básico, baixos valores de  $\Delta\text{pH}$ , baixos percentuais de MO, e, a maioria das amostras apresentou valores de PCZ na faixa ácida, com poucas exceções. Vale destacar que aluminossilicatos e matéria orgânica têm PCZ mais baixos, contribuindo para o abaixamento do PCZ do solo e consequente aumento da variação de  $\Delta\text{pH}$ , e assim, aumentando a capacidade de troca de íons. Essas amostras apresentaram baixos valores de  $\Delta\text{pH}$ , sendo que a maioria apresentou um aumento, em módulo, desse parâmetro na 2ª coleta. Não são observadas variações consideráveis de pH nas 2 coletas. De uma forma geral, as amostras apresentaram valores de  $\Delta\text{pH}$  e matéria orgânica maiores nas 2ª coleta, já para os valores de fração de menor granulometria (< 0,063 mm) e PCZ observou-se redução na 2ª coleta. Essas condições sugerem baixa capacidade de retenção de metais por interação eletrostática ou por complexação nesses sedimentos.

### 5.1.3 Teor de Umidade das Hortaliças

A Tabela 16 apresenta o teor de umidade aproximado das hortaliças avaliadas neste trabalho.

**Tabela 16.** Teor de umidade das hortaliças estudadas.

Hortaliça	Teor de umidade (%)
Alface	94
Almeirão	83 – 91*
Cebolinha	84 – 94*
Couve	87
Mostarda	87
Salsinha	77 – 80*

\*Faixa de variação da perda de água na secagem na 1ª e na 2ª coleta.

Observa-se umidade elevada para hortaliças, sendo a alface a que apresentou o mais alto teor de água. Estes valores são concordantes com trabalhos da literatura (MACHADO *et al.*, 2006; ZHENG *et al.*, 2007; ARBOS *et al.*, 2010).

## 5.2 Análises Quantitativas

### 5.2.1 Concentração Total

#### 5.2.1.1 Análise de Água

As amostras de água acidificadas em campo foram filtradas no laboratório e analisadas por ICP-MS para a determinação dos teores totais de Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se e Zn, conforme condições instrumentais apresentadas na Tabela 9. Nas análises por ICP-MS, foram quantificados os seguintes isótopos:  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{66}\text{Zn}$ .

As concentrações totais dos elementos determinados nas amostras de água da 1ª coleta e os respectivos limites de detecção e quantificação são apresentados nas tabelas 17, 18 e 19. Para avaliação da veracidade, foi analisado também o material SRM NIST 1643e (Trace Elements in Water).

**Tabela 17.** Concentração de Al, As, Ba, Cd, Co e Cr em amostras de água superficial e subterrânea coletadas em outubro/2010 no município de Paracatu e em material de referência certificado NIST 1643e. (n=3)

Amostras	Al ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	As ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ba ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Co ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Asub 01	128 ± 9	< 1,0	17,5 ± 0,6	0,123 ± 0,013	1,17 ± 0,040	< 2,0
Asub 02	380 ± 30	15,7 ± 1,2	148 ± 1	0,110 ± 0,001	29,6 ± 1,9	3,4 ± 0,03
Asub 03	43 ± 2	1,62 ± 0,03	183 ± 1	0,056 ± 0,001	0,121 ± 0,001	< 2,0
Asub 04	80 ± 2	1,11 ± 0,04	4,57 ± 0,10	0,112 ± 0,006	0,138 ± 0,001	< 2,0
Abica	49 ± 1	< 1,0	3,41 ± 0,01	0,147 ± 0,003	0,099 ± 0,004	< 2,0
LD	2,0	0,1	0,1	0,005	0,004	0,20
LQ	20,0	1,0	1,0	0,050	0,040	2,00
1643 e						
Certificado	141,8 ± 8,6	60,45 ± 0,72	544,2 ± 5,8	6,568 ± 0,073	27,06 ± 0,32	20,4 ± 0,24
Obtido	139,7 ± 29,3	63,80 ± 3,70	550,4 ± 29,2	6,503 ± 1,1	26,99 ± 2,59	21,1 ± 3,4

**Tabela 18.** Concentração de Cu, Mn, Ni, Pb, Se e Zn em amostras de água superficial e subterrânea coletadas em outubro/2010 no município de Paracatu e em material de referência certificado NIST 1643e. (n=3)

Amostras	Cu ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Se ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Asup 01	3,28 $\pm$ 0,05	115 $\pm$ 0,2	2,86 $\pm$ 0,1	< 4,0	< 1,0	3,5 $\pm$ 0,3
Asup 02	8,92 $\pm$ 1,57	89,7 $\pm$ 3,7	2,82 $\pm$ 0,3	< 4,0	< 1,0	7,8 $\pm$ 0,8
Asup 03	5,63 $\pm$ 0,06	77,7 $\pm$ 2,8	3,22 $\pm$ 0,01	< 4,0	< 1,0	9,6 $\pm$ 0,1
Asup 04	8,87 $\pm$ 0,24	47,0 $\pm$ 0,9	3,61 $\pm$ 0,03	< 4,0	< 1,0	16 $\pm$ 0,3
Asup 05	3,72 $\pm$ 0,06	14,5 $\pm$ 0,1	1,47 $\pm$ 0,06	< 4,0	< 1,0	3,0 $\pm$ 0,4
Asup 06	4,94 $\pm$ 0,18	8,98 $\pm$ 0,11	3,02 $\pm$ 0,01	< 4,0	< 1,0	5,3 $\pm$ 0,3
Asup 07	7,96 $\pm$ 0,19	22,9 $\pm$ 0,6	3,06 $\pm$ 0,09	< 4,0	< 1,0	11 $\pm$ 0,5
Asup 08	29,4 $\pm$ 4,27	300 $\pm$ 25	14,8 $\pm$ 2	9,0 $\pm$ 2,0	< 1,0	3,1 $\pm$ 0,1
Asup 09	4,12 $\pm$ 0,14	19,3 $\pm$ 0,9	3,78 $\pm$ 0,03	< 4,0	< 1,0	17 $\pm$ 0,7
Asub 01	6,26 $\pm$ 0,08	68,2 $\pm$ 3,3	2,07 $\pm$ 0,1	< 4,0	< 1,0	21 $\pm$ 0,9
Asub 02	11,5 $\pm$ 0,6	1648 $\pm$ 72	5,26 $\pm$ 0,4	< 4,0	< 1,0	36 $\pm$ 2
Asub 03	4,62 $\pm$ 0,15	4,38 $\pm$ 0,19	2,71 $\pm$ 0,2	< 4,0	< 1,0	15 $\pm$ 0,6
Asub 04	6,67 $\pm$ 0,05	8,96 $\pm$ 0,19	2,15 $\pm$ 0,03	< 4,0	< 1,0	29 $\pm$ 1
Abica	5,59 $\pm$ 0,11	2,24 $\pm$ 0,07	1,85 $\pm$ 0,03	< 4,0	< 1,0	13 $\pm$ 0,6
LD	0,02	0,02	0,02	0,4	0,1	0,1
LQ	0,2	0,2	0,2	4,0	1,0	1,0
1643 e						
Certificado	22,76 $\pm$ 0,31	38,97 $\pm$ 0,45	62,41 $\pm$ 0,69	19,63 $\pm$ 0,21	11,97 $\pm$ 0,14	78,5 $\pm$ 2,2
Obtido	21,98 $\pm$ 4,24	36,84 $\pm$ 5,89	58,79 $\pm$ 11,2	19,24 $\pm$ 1,9	10,71 $\pm$ 3,9	81 $\pm$ 9,6

As determinações empregando ICP-MS para análise das amostras de água da 1ª coleta (outubro/2010) foram realizadas pelo Laboratório de Análise de Elementos Traço do CDTN. Os limites de detecção e de quantificação foram determinados conforme itens 3.5 e 9.2.4 do US EPA Método 200.8 (1994). A precisão foi estimada pelo desvio padrão das replicatas.

**Tabela 19.** Concentração de Fe e Hg em amostras de água superficial e subterrânea coletadas em outubro/2010 no município de Paracatu e em material de referência certificado NIST 1643e. (n=3)

Amostras	Fe ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Asup 01	680 $\pm$ 100	< 3,3
Asup 02	1010 $\pm$ 90	< 3,3
Asup 03	1980 $\pm$ 110	< 3,3
Asup 04	1890 $\pm$ 50	< 3,3
Asup 05	< 270	< 3,3
Asup 06	< 270	< 3,3
Asup 07	740 $\pm$ 130	< 3,3
Asup 08	2190 $\pm$ 120	< 3,3
Asup 09	420 $\pm$ 100	< 3,3
Asub 01	< 270	< 3,3
Asub 02	3720 $\pm$ 60	< 3,3
Asub 03	590 $\pm$ 30	< 3,3
Asub 04	< 270	< 3,3
Abica	< 270	< 3,3
LD	80	1,0
LQ	270	3,3
1643 e		
Certificado	98,1 $\pm$ 1,4	--
Obtido	96,2 $\pm$ 2,1	--

As determinações de Fe e Hg nas amostras de água da 1ª coleta foram feitas por FAAS e DMA, respectivamente. A técnica de FAAS não apresenta sensibilidade suficiente para análise de Fe em água, sendo mais adequado utilizar GF AAS. Como o limite para consumo humano é de 300  $\mu\text{g L}^{-1}$ , apesar de não conhecermos as concentrações de todas as amostras, foi possível distinguir as amostras em

conformidade ou não com a legislação. Todas as amostras de água superficial e subterrânea com concentração acima do LQ encontram-se acima dos limites de consumo humano estabelecidos pelo CONAMA.

Nas análises empregando DMA, FAAS e HG AAS, os valores de LD e LQ foram determinados conforme as recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). O cálculo dos valores de LD e LQ foi feito com a medida de 10 brancos de reagente independentes, segundo as equações:

$$LD = \frac{3s}{m} \qquad LQ = \frac{10s}{m}$$

Onde:

s = média dos desvios das leituras dos 10 brancos independentes

m = coeficiente angular da curva analítica

Os valores de LD e LQ para Hg em amostras líquidas obtidos por DMA são superiores aos limites de consumo humano previsto pelo CONAMA (0,2 µg L<sup>-1</sup>). Infelizmente, com esta técnica não é possível saber se as amostras que apresentaram concentrações abaixo do LD estão ou não dentro do padrão estabelecido.

As concentrações obtidas para o material de referência certificado NIST 1643e foram concordantes com os valores certificados ao nível de 95% de confiança, aplicando-se o teste *t*-Student para todos os elementos estudados. Ressalta-se que não foi possível verificar a concentração de Hg.

As concentrações totais dos elementos determinados nas amostras de águas da 2ª coleta e os respectivos limites de detecção e quantificação são apresentados nas tabelas 20 e 21. Os elementos Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por ICP OES (Tabela 20). Os elementos As, Cd, Ni, Pb e Se foram quantificados por ICP-MS (Tabela 21). Essas análises foram realizadas pelo laboratório acreditado de Traços Metálicos do CETEC. A precisão foi estimada pela incerteza das medições.

**Tabela 20.** Concentração de Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn obtidas por ICP OES em amostras de água superficial e subterrânea coletadas em novembro/2011 no município de Paracatu. (n=3)

Amostras	Al ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Ba ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Co ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Cu ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Fe ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Mn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Zn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	Conc.	Inc.	Conc.	Inc.	Conc.	Inc.	Conc.	Inc.	Conc.	Inc.	Conc.	Inc.	Conc.	Inc.	Conc.	Inc.
Asub 01	<100	14	12,1	3,1	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	353	13	65	33	320	15
Asub 02	<100	14	7,9	3,1	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	306	13	31	33	162	15
Asub 03	<100	14	8,7	3,1	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	230	13	10	33	115	15
Asub 04	<100	14	6	3,1	<20	5,1	<50	8,7	4,7	3,1	386	13	20	33	167	15
Asub 05	<100	14	66,1	3,1	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	52,8	7	19	33	217	15
Asub 06	<100	14	46,7	3,1	<20	5,1	<50	8,7	4,6	3,1	99,9	7	22	33	519	41
Asub 07	<100	14	<5	2,3	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	1090	36	41	33	303	15
Asub 08	<100	14	5,8	3,1	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	406	13	19	33	214	15
Asub 09	<100	14	7,2	3,1	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	57,2	7	<3	1,3	149	15
Asup 01	<100	14	28,7	3,1	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	204	13	134	33	208	15
Asup 05	<100	14	<5	2,3	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	808	36	43	33	<20	5,4
Asup 06	105,3	17	21,6	3,1	<20	5,1	<50	8,7	4,3	3,1	92,7	7	38	33	367	15
Asup 07	<100	14	189,6	11	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	<30	6	<3	1,3	25	15
Asup 08	<100	14	<5	2,3	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	<30	6	<3	1,3	<20	5,4
ABica 01	<100	14	<5	2,3	<20	5,1	<50	8,7	<4	2,6	<30	6	<3	1,3	110	15
ABica 02	<100	14	59,2	3,1	<20	5,1	<50	8,7	5	3,1	<30	6	<3	1,3	279	15
LQ	100		5		20		50		4		30		3		20	

**Tabela 21.** Concentração de As, Cd, Ni, Pb e Se obtidas por ICP-MS em amostras de água superficial e subterrânea coletadas em novembro/2011 no município de Paracatu. (n=3)

Amostras	As ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Cd ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Se ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	Conc.	Incerteza	Conc.	Incerteza	Conc.	Incerteza	Conc.	Incerteza	Conc.	Incerteza
Asup 01	8,53	0,39	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asup 02	27,06	0,39	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asup 03	17,86	0,39	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asup 04	6,47	0,39	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asup 05	21,52	0,39	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asup 06	25,84	0,39	<0,5	0,24	6,14	0,26	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asup 07	<0,5	0,27	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asup 08	33,86	0,39	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asup 09	5,53	0,39	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asub 01	<0,5	0,27	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asub 05	10,71	0,39	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asub 06	<0,5	0,27	1,38	0,27	5,2	0,26	5,67	0,31	<0,5	0,34
Asub 07	<0,5	0,27	<0,5	0,24	4,68	0,26	<0,5	0,28	<0,5	0,34
Asub 08	<0,5	0,27	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
ABica 01	<0,5	0,27	<0,5	0,24	<0,5	0,23	<0,5	0,28	<0,5	0,34
ABica 02	<0,5	0,27	<0,5	0,24	5,44	0,26	<0,5	0,28	<0,5	0,34
LQ	0,5		0,5		0,5		0,5		0,5	



Para os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Ni, Pb e Se, todas as amostras de água superficial mostraram-se abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA 357/2005 para corpos d'água classe 2. E as amostras de água subterrânea também apresentaram concentrações desses elementos abaixo do valor para consumo humano.

Na 1ª coleta, quatro amostras de água superficial (Asup 02, Asup 03, Asup 07 e Asup 08) apresentaram concentração de alumínio superior ao limite para corpos d'água das classes 1 e 2, que é de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . A amostra Asup 08 excedeu inclusive o limite para classe 3 ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ). A amostra de água subterrânea Asub 02 ultrapassou o limite tolerável para consumo humano e recreação ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ), mas atendeu aos limites para dessedentação de animais e/ou irrigação. Na 2ª coleta, todas as amostras analisadas estão abaixo do LQ do método para alumínio, ao considerar a faixa de incerteza, pode-se afirmar que as amostras certamente estão abaixo de  $114 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $100 \pm 14 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Em relação ao arsênio, seis amostras de água superficial (Asup 01, Asup 02, Asup 03, Asup 06, Asup 08 e Asup 09) na 1ª coleta e mais cinco amostras (Asup 02, Asup 03, Asup 05, Asup 06 e Asup 08) na 2ª coleta excederam o limite tolerável estabelecido para classes 1 e 2 ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ); sendo que, na 1ª coleta, quatro delas também ultrapassam o valor para classe 3 ( $33 \mu\text{g L}^{-1}$ ). A amostra de água subterrânea Asub 02 também excedeu o limite tolerável para consumo humano para arsênio ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), mas apresentou concentração inferior aos padrões para dessedentação de animais ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e para recreação ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

A amostra Asup 08 (1ª coleta) apresentou concentração de cobre em desacordo com os limites estabelecidos pelo CONAMA para as classes 1, 2 e 3.

Em relação ao manganês, as amostras de água superficial Asup 01 e Asup 08, na 1ª coleta, apresentaram concentração superior ao estabelecido para as classes 1 e 2, mas abaixo do estabelecido para a classe 3. A amostra de água subterrânea Asub 02 (1ª coleta) apresentou concentração de manganês elevada, tornando-a imprópria para consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação. Na 2ª coleta, a única amostra em desacordo com os valores de qualidade para Mn, foi a amostra Asub 01, com concentração acima dos padrões para

consumo humano, dessedentação de animais e recreação, atendendo apenas ao padrão para irrigação.

Em relação ao ferro, sete amostras de água superficial da 1ª coleta e cinco amostras da 2ª coleta ultrapassaram o valor para corpo d'água classe 2. As amostras Asub 02 e Asub 03 (1ª coleta), e Asub 05 (2ª coleta) também apresentaram concentração elevada de ferro, tornando-as impróprias para consumo humano e recreação, atendendo apenas ao padrão para irrigação.

Na 1ª coleta, todas as amostras de água superficial atenderam aos padrões de qualidade para Zn para corpo d'água classe 2. Todas as amostras de água subterrânea, de ambas as coletas, também atenderam ao padrão de consumo humano para Zn. Já na 2ª coleta, cinco amostras (Asup 01, Asup 05, Asup 06, Asup 07 e Asup 08) de água superficial ultrapassaram o valor estipulado para classe 2.

Nenhuma das amostras de água da 2ª coleta apresentou concentração de Hg mensurável, tal como observado na 1ª coleta.

De forma geral, a amostra de água subterrânea Abica, em ambas as coletas, apresentou menores concentrações dos elementos estudados. A amostra Asub 02 apresentou as maiores concentrações e o maior número de violações aos limites estabelecidos para consumo humano (1ª coleta). A amostra Asub 02 apresentava-se muito turva, com grande quantidade de partículas sólidas em suspensão e cor levemente avermelhada, essa coloração pode estar relacionada com sua concentração de ferro e manganês. Os resultados mostraram que a água proveniente do ponto Asub 02 encontra-se imprópria para consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação. Na 2ª coleta, a Amostra Asub 05 ultrapassou os limites para consumo humano para As e Fe, porém, pode ser usada para dessedentação de animais e irrigação.

A amostra de água superficial Asup 08 apresentou a maior concentração para a maioria dos elementos avaliados. Esse ponto de coleta corresponde à nascente do Córrego Rico e estava visualmente impactado. Na 1ª coleta, havia uma grande quantidade de material arrastado de áreas mais altas em volta do local, incluindo embalagens plásticas e metálicas flutuando. Na 2ª coleta, observou-se uma considerável redução da vazão de água neste ponto, pois havia apenas um filete de água.

Destaca-se que, à exceção do zinco, para os demais elementos houve redução nas concentrações na maioria das amostras da 2ª coleta comparadas à primeira.

Conforme os dados da série histórica do IGAM, os elementos Cd, Fe, Mn e Pb são os mais frequentemente encontrados em concentrações superiores às estabelecidas pela legislação na Bacia do Rio Paracatu. Neste trabalho, foram observados pontos de coleta com concentração de Al, As, Cu, Fe, Mn e Zn acima dos valores estabelecidos pelo CONAMA.

#### 5.2.1.2 Análise de Sedimento

Os materiais de referência certificado SRM NIST 2711 (Montana Soil) e GBW 8301 (River Sediment) também foram submetidos ao procedimento de digestão aplicado às amostras de sedimento, e, a seguir, analisados por FAAS. No caso do Hg, a análise foi feita por DMA, e, para As, por HG AAS.

As Tabelas 22, 23, 24 e 25 apresentam os resultados obtidos para as amostras de sedimentos, na fração < 0,063 mm. Estes valores foram comparados com os limites de nível 1 estabelecidos pela Resolução 344/2004 do CONAMA. Também são apresentados nas mesmas tabelas, os valores recuperados a partir dos MRCs analisados e os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para os elementos estudados com a digestão empregando água régia, peróxido de hidrogênio e ácido fluorídrico em forno de micro-ondas com cavidade.

Em geral, os valores obtidos foram concordantes com os valores certificados, demonstrando uma boa exatidão das metodologias utilizadas. Os valores obtidos e certificados para As, Ba, Co (SRM NIST 2711), Cu, Fe (SRM NIST 2711), Hg e Mn foram concordantes pelo teste *t*-Student no nível de 95% de confiança. Os valores obtidos para Al, Cd (SRM NIST 2711), Co (GBW 8301), Pb e Zn foram concordantes com os valores certificados pelo teste *t*-Student no nível de 99% de confiança. Os valores encontrados para Cr, Fe (GBW 8301) e Ni foram mais baixos que os de referência.

**Tabela 22.** Concentração de Al, As, Au e Ba nas amostras de sedimento de córregos e rios de Paracatu e nos materiais de referência certificados NIST 2711 e GBW 8301, e respectivos valores de LD e LQ nas condições empregadas. (n=3)

	Al (%)		As (mg kg <sup>-1</sup> )		Au (mg kg <sup>-1</sup> )		Ba (mg kg <sup>-1</sup> )	
	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta
Sed 01	4,7 ± 0,2	6,0 ± 0,4	2476 ± 120	2751 ± 158	< 6,0	< 6,0	186 ± 2	181 ± 2
Sed 02	5,6 ± 0,2	3,5 ± 0,2	2089 ± 251	1412 ± 73	< 6,0	< 6,0	241 ± 20	161 ± 14
Sed 03	6,5 ± 0,1	6,9 ± 0,1	1865 ± 110	1347 ± 118	< 6,0	< 6,0	178 ± 4	186 ± 4
Sed 04	5,4 ± 0,3	3,4 ± 0,1	1672 ± 192	952 ± 133	< 6,0	< 6,0	303 ± 10	173 ± 13
Sed 05	5,6 ± 0,7	4,1 ± 0,3	1534 ± 181	818 ± 38	< 6,0	< 6,0	272 ± 18	220 ± 5
Sed 06	3,9 ± 0,3	3,1 ± 0,1	1942 ± 133	1027 ± 65	< 6,0	< 6,0	235 ± 3	235 ± 5
Sed 07	5,1 ± 0,1	4,4 ± 0,2	941 ± 113	738 ± 153	< 6,0	< 6,0	182 ± 7	176 ± 7
Sed 08	4,2 ± 0,1	3,3 ± 0,2	1934 ± 108	946 ± 280	< 6,0	< 6,0	145 ± 2	173 ± 5
Sed 09	5,63 ± 0,02	6,3 ± 0,5	1429 ± 112	789 ± 175	< 6,0	< 6,0	207 ± 6	229 ± 3
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
NIST 2711	6,53 ± 0,09	5,67 ± 0,33	105 ± 8	102 ± 3	(0,03)	< 1,3	726 ± 38	724 ± 10
GBW 8301	---	2,87 ± 0,3	56 ± 10	55 ± 3	---	< 1,3	375 ± 22	374 ± 11
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
CONAMA	---	---	5,9	17,0	---	---	---	---
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	3,0 mg kg <sup>-1</sup>	10,0 mg kg <sup>-1</sup>	5,0	16,0	1,8	6,0	1,8	6,0

**Tabela 23.** Concentração de Cd, Co, Cr e Cu nas amostras de sedimento de córregos e rios de Paracatu e nos materiais de referência certificados NIST 2711 e GBW 8301, e respectivos valores de LD e LQ nas condições empregadas. (n=3)

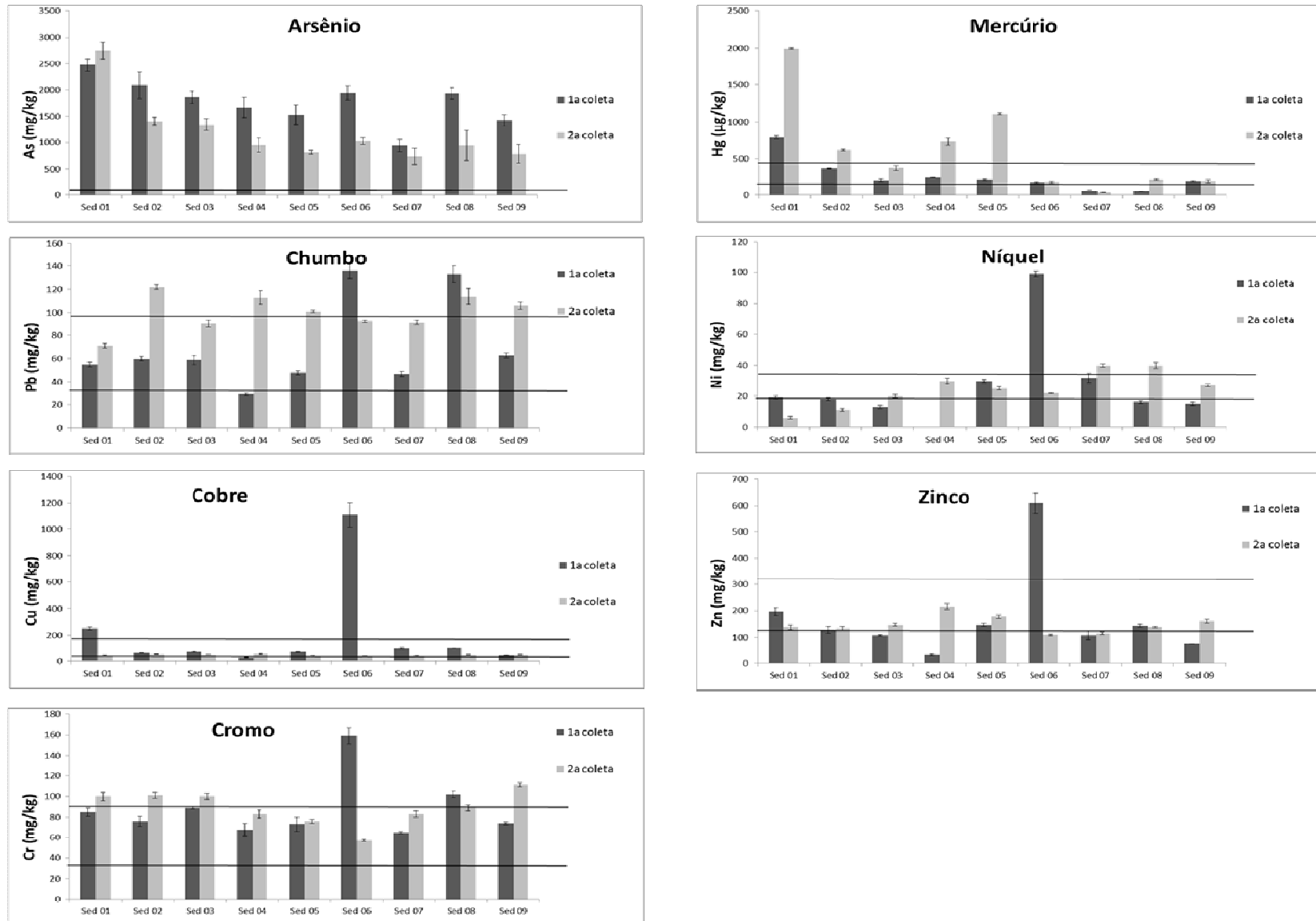
	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )		Co (mg kg <sup>-1</sup> )		Cr (mg kg <sup>-1</sup> )		Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	
	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta
Sed 01	< 0,06	< 0,06	50 ± 1	57 ± 5	85 ± 4	100 ± 4	250 ± 13	42 ± 3
Sed 02	< 0,06	< 0,06	56 ± 2	28 ± 1	76 ± 5	101 ± 3	61 ± 2	52 ± 1
Sed 03	< 0,06	< 0,06	51 ± 3	30 ± 2	89 ± 1	100 ± 3	73 ± 2	49 ± 1
Sed 04	< 0,06	< 0,06	41 ± 3	41 ± 2	68 ± 6	83 ± 4	27 ± 1	54 ± 3
Sed 05	< 0,06	< 0,06	51 ± 2	47 ± 3	73 ± 7	76 ± 2	71 ± 3	39 ± 2
Sed 06	< 0,06	< 0,06	47 ± 1	42 ± 2	159 ± 8	57 ± 1	1108 ± 94	38 ± 1
Sed 07	< 0,06	< 0,06	48 ± 1	54 ± 2	65 ± 1	83 ± 3	97 ± 5	39 ± 2
Sed 08	< 0,06	< 0,06	39 ± 2	39,0 ± 0,3	102 ± 3	89 ± 3	98 ± 1	47 ± 1
Sed 09	< 0,06	< 0,06	45 ± 2	22 ± 2	74 ± 1	111 ± 2	45 ± 2	47 ± 2
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
NIST 2711	41,7 ± 0,25	36,6 ± 1,4	(10)	10,3 ± 0,2	(47)	36,8 ± 1,6	114 ± 2	105 ± 7
GBW 8301	2,45 ± 0,3	< LD	16,5 ± 1,5	14,2 ± 0,5	90 ± 8	76 ± 2	53 ± 6	53 ± 4
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
CONAMA	0,6	3,5	---	---	37,3	90	35,7	197
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	0,02	0,06	3,0	9,9	7,6	25,0	0,4	1,3

**Tabela 24.** Concentração de Fe, Hg e Mn nas amostras de sedimento de córregos e rios de Paracatu e nos materiais de referência certificados NIST 2711 e GBW 8301, e respectivos valores de LD e LQ nas condições empregadas. (n=3)

	Fe (%)		Hg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		Mn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	
	1ª Coleta	2ª Coleta	1ª Coleta	2ª Coleta	1ª Coleta	2ª Coleta
Sed 01	7,1 $\pm$ 0,2	9,1 $\pm$ 0,2	786 $\pm$ 18	1996 $\pm$ 11	671 $\pm$ 28	1283 $\pm$ 39
Sed 02	6,1 $\pm$ 0,2	9,1 $\pm$ 0,3	368 $\pm$ 2	613 $\pm$ 13	1934 $\pm$ 196	680 $\pm$ 24
Sed 03	6,0 $\pm$ 0,1	7,3 $\pm$ 0,2	206 $\pm$ 21	375 $\pm$ 33	215 $\pm$ 9	620 $\pm$ 4
Sed 04	3,1 $\pm$ 0,1	9,4 $\pm$ 0,5	250 $\pm$ 3	726 $\pm$ 51	310 $\pm$ 12	1364 $\pm$ 83
Sed 05	4,06 $\pm$ 0,05	3,7 $\pm$ 0,2	217 $\pm$ 14	1110 $\pm$ 11	895 $\pm$ 31	1062 $\pm$ 53
Sed 06	4,4 $\pm$ 0,2	3,4 $\pm$ 0,2	175 $\pm$ 9	181 $\pm$ 12	1084 $\pm$ 33	1734 $\pm$ 12
Sed 07	3,7 $\pm$ 0,1	4,0 $\pm$ 0,2	67 $\pm$ 1	36 $\pm$ 1	361 $\pm$ 81	444 $\pm$ 12
Sed 08	7,75 $\pm$ 0,05	5,8 $\pm$ 0,2	58 $\pm$ 5	222 $\pm$ 10	232 $\pm$ 20	1056 $\pm$ 72
Sed 09	4,7 $\pm$ 0,3	4,8 $\pm$ 0,1	197 $\pm$ 9	198 $\pm$ 21	354 $\pm$ 27	62 $\pm$ 3
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
NIST 2711	2,89 $\pm$ 0,06	2,88 $\pm$ 0,06	6250 $\pm$ 190	6470 $\pm$ 400	638 $\pm$ 28	648 $\pm$ 23
GBW 8301	3,94 $\pm$ 0,13	3,75 $\pm$ 0,01	220 $\pm$ 40	240 $\pm$ 60	975 $\pm$ 34	927 $\pm$ 38
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
CONAMA	---	---	170	486	---	---
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	9,0 $\text{mg kg}^{-1}$	31,0 $\text{mg kg}^{-1}$	1,2	4,0	4,0	12,0

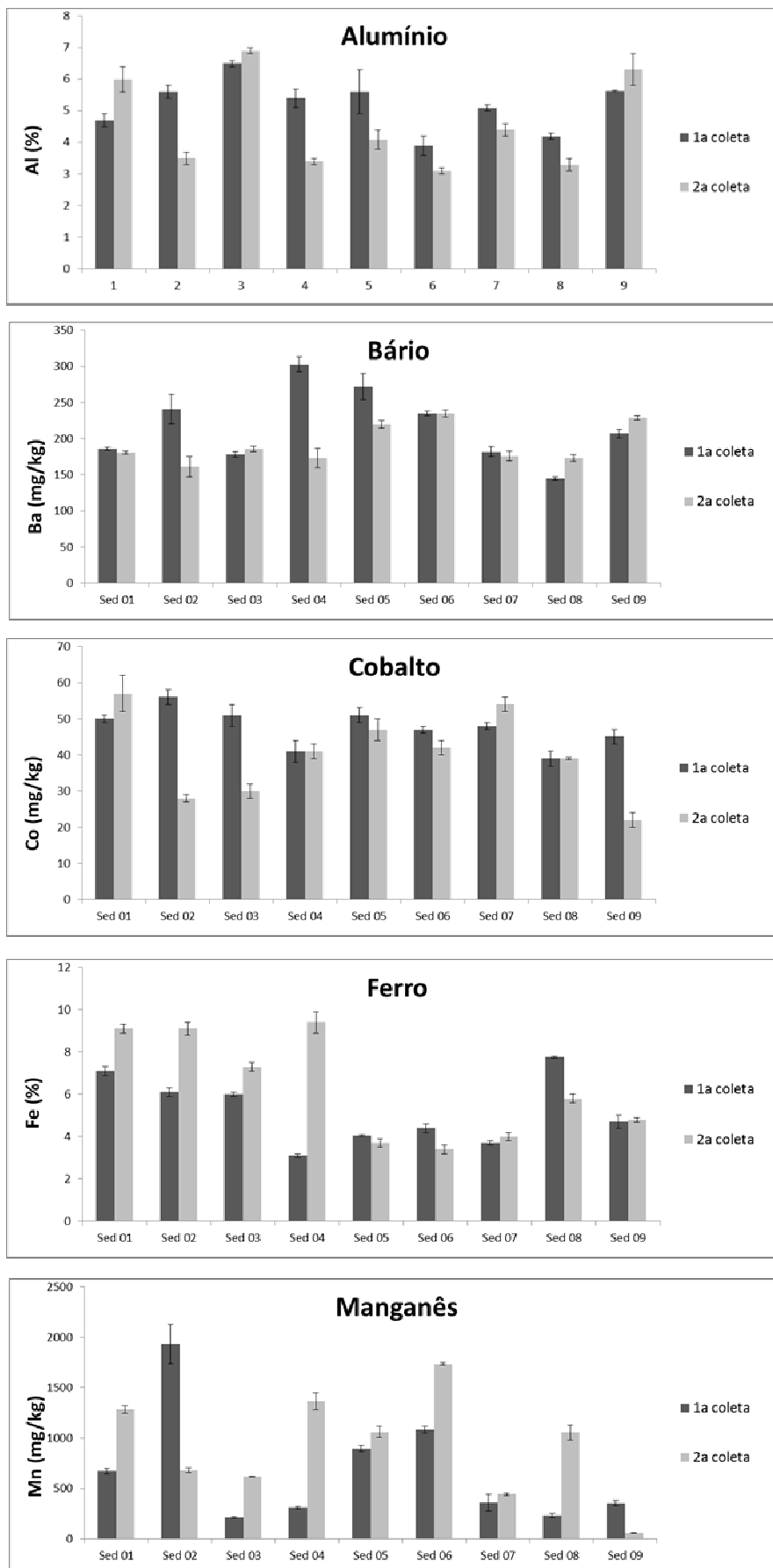
**Tabela 25.** Concentração de Ni, Pb e Zn nas amostras de sedimento de córregos e rios de Paracatu e nos materiais de referência certificados NIST 2711 e GBW 8301, e respectivos valores de LD e LQ nas condições empregadas. (n=3)

	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )		Pb (mg kg <sup>-1</sup> )		Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	
	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta	1 <sup>a</sup> Coleta	2 <sup>a</sup> Coleta
Sed 01	19 ± 1	6 ± 1	55 ± 2	71 ± 2	197 ± 14	138 ± 8
Sed 02	18 ± 1	11 ± 1	60 ± 2	122 ± 2	129 ± 13	134 ± 8
Sed 03	13 ± 1	20 ± 1	59 ± 4	90 ± 3	108 ± 3	148 ± 5
Sed 04	< 1,2	30 ± 2	29 ± 1	113 ± 6	32 ± 3	216 ± 11
Sed 05	30 ± 1	25 ± 1	48 ± 2	101 ± 1	148 ± 6	178 ± 6
Sed 06	99 ± 2	22,0 ± 0,3	136 ± 7	92 ± 1	610 ± 38	110 ± 3
Sed 07	32 ± 3	40 ± 1	47 ± 2	91 ± 2	108 ± 16	115 ± 5
Sed 08	16 ± 1	40 ± 2	133 ± 7	114 ± 7	144 ± 6	139 ± 2
Sed 09	15 ± 1	27 ± 1	63 ± 2	106 ± 3	76 ± 1	161 ± 8
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
NIST 2711	20,6 ± 1,1	14,8 ± 0,5	1162 ± 31	1074 ± 34	350,4 ± 4,8	317 ± 10
GBW 8301	(32)	24,7 ± 0,5	79 ± 12	69 ± 2	(251)	234 ± 9
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
CONAMA	18	35,9	35	91,3	123	315
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	1,2	4,0	2,0	6,6	0,8	2,7



**Figura 8.** Concentrações de As, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni e Zn nas amostras de sedimentos das 2 coletas (Novembro/2010 e Outubro/2011).





**Figura 9.** Concentrações de Al, Ba, Co, Fe e Mn nas amostras de sedimentos das 2 coletas (Novembro/2010 e Outubro/2011).

Todas as amostras de sedimento analisadas apresentaram concentração de As superior ao limite de nível 2 (17 mg kg<sup>-1</sup>) do CONAMA e variaram de 125 a 466 vezes o limite de nível 1 (5,9 mg kg<sup>-1</sup>).

No caso do Cr, todos os pontos amostrados apresentaram concentrações superiores ao limite de nível 1 estabelecido pelo CONAMA, que é de 37,3 mg kg<sup>-1</sup> e alguns pontos apresentam concentração de Cr superior ao nível 2 (90 mg kg<sup>-1</sup>). Segundo Matos *et al.* (2008), a maioria dos solos apresenta concentração de Cr na faixa de 2 a 60 mg kg<sup>-1</sup>, dependendo da composição mineralógica.

Para Cu e Pb, todos os pontos, exceto Sed 04 na 1ª coleta, ultrapassaram o limite de nível 1 (35,7 mg kg<sup>-1</sup> e 35 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) do CONAMA, alguns pontos ultrapassam também o nível 2 (197 mg kg<sup>-1</sup> e 91,3 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente).

Cádmio e ouro encontram-se abaixo do limite de detecção para todas as amostras analisadas.

As concentrações de Ba nas amostras de sedimento variaram de 145 a 303 mg kg<sup>-1</sup>. As concentrações de Co nas amostras de sedimento variaram de 22 a 57 mg kg<sup>-1</sup>. A Resolução 344/2004 do CONAMA não prevê limites de qualidade para estes elementos. Sampaio (2003) estudou a concentração de metais em água e sedimentos na Bacia do Alto Paraguai (MS) e encontrou concentrações de Co na faixa de 150 a 200 mg kg<sup>-1</sup>. Lima *et al.* (2006) determinaram vários elementos em sedimentos do Rio Pará, na região amazônica, a concentração de Co variou de 11 a 65 mg kg<sup>-1</sup>. Estudos conduzidos por Guedes (2012) encontraram concentrações de Ba e Co em sedimentos do Rio Jundiá (RN) de 57 – 595 mg kg<sup>-1</sup> e 5 – 23 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A concentração de Ba tende a se elevar em áreas ricas em pirita e em zonas costeiras. Turekian & Wedepohl (1961) *apud* Guedes (2012) propuseram valores médios de referência (folhelho padrão) para vários elementos a partir da quantificação dos mesmos em diferentes locais e abundância na crosta terrestre. Para Ba, o folhelho padrão é de 580 ppm e, para Co, 19 ppm. Os valores de Ba encontrados neste estudo são inferiores ao folhelho padrão e aos valores encontrados por Guedes (2012). As concentrações de Co foram mais elevadas que o folhelho padrão, mas comparáveis com os trabalhos de Lima (2006).

Todas as amostras de sedimento, exceto o ponto Sed 07 em ambas as coletas e o ponto Sed 08 na 1ª coleta, apresentaram concentração de Hg acima do

limite de nível 1 ( $170 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) do CONAMA e alguns pontos ultrapassaram até mesmo o limite de nível 2 ( $486 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Esses resultados sugerem uso recente de Hg na região, uma vez que os sedimentos foram coletados em camada superficial.

Para Ni, quatro amostras da 1ª coleta e sete da 2ª coleta ultrapassaram o limite de nível 1 ( $18 \text{mg kg}^{-1}$ ), sendo que três dessas superaram também o nível 2 ( $35,9 \text{mg kg}^{-1}$ ) estabelecido pelo CONAMA.

Para Zn, os pontos Sed 01, Sed 02, Sed 05, Sed 06 e Sed 08 apresentaram, na 1ª coleta, concentração acima do limite de nível 1 ( $123 \text{mg kg}^{-1}$ ) do CONAMA, sendo que o ponto Sed 06 ultrapassou o nível 2 ( $315 \text{mg kg}^{-1}$ ). Na 2ª coleta, apenas as amostras Sed 06 e Sed 07 não apresentaram concentração de Zn acima do nível 1 do CONAMA. De forma geral, as concentrações desse elemento foram maiores na 2ª coleta. Esse mesmo comportamento foi observado nas amostras de água superficial. Estudos envolvendo extração sequencial em amostras de sedimentos demonstram que Zn é um elemento que pode apresentar alta disponibilidade para o corpo d'água, dependendo das condições físico-químicas do meio. (HOWARI & BANAT, 2000; YU *et al.*, 2001; STEAD-DEXTER & WARD, 2004; NIZOLI & LUIZ-SILVA, 2009; REZENDE, 2009; FAGNANI *et al.*, 2012)

Em trabalho anterior (REZENDE, 2009), também foram observadas concentrações de As, Cr, Cu e Hg em concentrações superiores às estipuladas pelo CONAMA nessa região. A presença elevada de arsênio em sedimentos e água é devida à constituição mineralógica da região rica em arsenopirita (RIBEIRO JÚNIOR, 2002; SANTANA FILHO, 2005; ASSIS, I., 2006; ANDRADE, 2007; ONO, 2009; ASSIS, 2010; ONO *et al.*, 2012a; ONO *et al.*, 2012b). Esse mineral pode estar sendo disponibilizado ao curso d'água por lixiviação do material proveniente do Morro do Ouro. Embora o arsênio seja muito tóxico para os organismos vivos, testes de extração sequencial demonstraram baixa mobilidade para os corpos d'água (REZENDE, 2009). O mercúrio encontrado em sedimentos de rios do município de Paracatu é oriundo de atividades garimpeiras, visto que não se tem registrada ocorrência de Hg natural na região (TANNÚS *et al.*; 2001; GURGEL, 2007; MULHOLLAND, 2009; REZENDE, 2009).

Almeida (2009) encontrou concentrações superiores ao nível 1 do CONAMA para Al, As, Cd e Pb em amostras de solo do Morro do Ouro. Mulholland (2009)

analisou amostras de água e sedimento de rios e córregos do município de Paracatu e verificou que todas as amostras de sedimento do Córrego Rico apresentaram Cr, Cu, Hg e Pb acima dos valores de qualidade para o nível 1 do CONAMA.

Dentre os elementos estudados contemplados pelo CONAMA 344/2004 (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn), 75% das determinações encontram-se acima do valor de qualidade de nível 1, sendo que 29% estão acima do nível 2. De forma geral, observou-se que os teores de As e Cu foram menores na 2ª coleta, porém, registrou-se aumento nas concentrações nos sedimentos da 2ª amostragem em quase todos os pontos dos elementos: Cr (exceto SED 06 e SED 08), Hg (exceto SED 07 e SED 09), Ni (pontos SED 03, SED 04, SED 07, SED 08 e SED 09), Pb (exceto SED 06) e Zn (pontos SED 03, SED 04, SED 05 e SED 09).

Os dados mostram que houve contaminação por Cu, Ni, Pb e Zn no ponto SED 06, em 2010. Porém, em 2011, esses valores foram menores nesse mesmo ponto, indicando uma possível recuperação desse corpo d'água, que talvez possa ser atribuída a um processo natural de autodepuração, caso a fonte de contaminação tenha cessado ou tenha sido apenas um fato isolado.

Entretanto, a contaminação por As, Hg e Pb nos Córrego Rico e São Domingos podem estar relacionadas com o escoamento de água contaminada e de partículas sólidas de áreas próximas da lavra, redução da vazão de água que dificulta processos de autodepuração e/ou revolvimento dos sedimentos de fundo pelas atividades de garimpo.

#### 5.2.1.4 Análise de Hortaliças

Ainda com o objetivo de verificar o transporte de As e Hg entre os compartimentos ambientais na área de estudo, foi realizada a determinação da concentração total desses elementos em hortaliças consumidas no município. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 26 juntamente com as recuperações para os MRCs analisados.

**Tabela 26.** Concentração de As e Hg em amostras de hortaliças coletadas no município de Paracatu. (n=3)

Hortaliças (massa úmida)	As ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Alface 01	< 3,0	3,0 $\pm$ 0,3
Alface 02	28 $\pm$ 2	2,8 $\pm$ 0,2
Alface 03 SP	< 3,0	1,48 $\pm$ 0,03
Alface 04 CE	10 $\pm$ 1	5,1 $\pm$ 0,4
Alface 05	60 $\pm$ 1	1,89 $\pm$ 0,01
Alface 06 CR-E	22 $\pm$ 1	4,5 $\pm$ 0,4
Alface 07 Coop	44 $\pm$ 1	2,38 $\pm$ 0,02
Almeirão 01	100 $\pm$ 5	2,31 $\pm$ 0,03
Almeirão 02	< 3,0	5,5 $\pm$ 0,6
Almeirão 03 CE	59 $\pm$ 1	3,6 $\pm$ 0,4
Cebolinha 01 Coop	< 3,0	2,14 $\pm$ 0,02
Cebolinha 02 SG	26 $\pm$ 2	1,4 $\pm$ 0,2
Couve 01	< 3,0	1,08 $\pm$ 0,2
Couve 02	81 $\pm$ 1	6,04 $\pm$ 0,04
Couve 03	125 $\pm$ 15	4,0 $\pm$ 0,1
Couve 04	12,0 $\pm$ 0,5	3,6 $\pm$ 0,1
Couve 05 SP	8,0 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,1
Couve 06 Coop	< 3,0	5,2 $\pm$ 0,4
Couve 07 Coop	< 3,0	5,7 $\pm$ 0,1
Couve 08 Par	< 3,0	6,4 $\pm$ 0,2
Couve 09 Par	< 3,0	6,4 $\pm$ 0,5
Mostarda CR-E	73 $\pm$ 6	9,8 $\pm$ 0,2
Salsinha 01 CR	120 $\pm$ 4	7,5 $\pm$ 0,2
Salsinha 02 Coop	86 $\pm$ 4	26 $\pm$ 0,4
Salsinha 03 Par	80 $\pm$ 10	15 $\pm$ 2
Salsinha 04 SG	18 $\pm$ 4	21,5 $\pm$ 0,3
Salsinha 05 SG	18 $\pm$ 3	8,5 $\pm$ 0,8
GBW 10016		
Certificado	90 $\pm$ 10	---
Obtido	88 $\pm$ 7	---
NIST 1515		
Certificado	38 $\pm$ 7	44 $\pm$ 4
Obtido	36 $\pm$ 7	44 $\pm$ 2

Devido à toxicidade do As e do Hg e por eles serem bioacumulativos, a ingestão frequente de alimentos com concentração alta pode causar graves danos à saúde. Segundo a WHO, o valor tolerável para ingestão semanal de As é de 15  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de massa corpórea e de Hg, 4  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de massa corpórea. Visto que, hortaliças

apresentam altos teores de umidade (> 90%), os valores apresentados neste trabalho não excederiam o valor máximo tolerável. Exemplificando, uma pessoa adulta de 60 kg teria que ingerir cerca de 7 kg da hortaliza que apresentou concentração de As mais elevada, COUVE 03, para atingir o valor máximo tolerável semanal. E, no caso do Hg, essa pessoa deveria ingerir 9 kg da hortaliza que apresentou a maior concentração de Hg, SALSINHA 02, para atingir o limite semanal tolerável.

A Tabela 27 apresenta o intervalo normal de concentração de As e Hg em plantas e também a faixa de concentração crítica para esses elementos.

**Tabela 27.** Intervalo normal de concentração e de concentração crítica de As e Hg em plantas (massa úmida).

Hortaliza	Intervalo Normal	As ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		Intervalo Normal	Hg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	
		Concentração Crítica em Plantas			Concentração Crítica em Plantas	
		A	B		A	B
Alface	1 – 50	300 – 1200	60 – 1200	0,3 – 10	60 – 180	60 – 500
Almeirão	2 – 70	500 – 2000	100 – 2000	0,5 – 17	100 – 300	100 – 800
Cebolinha	1 – 50	300 – 1200	60 – 1200	0,3 – 10	60 – 180	60 – 500
Couve	2 – 100	650 – 2600	130 – 2600	0,5 – 22	130 – 400	130 – 1000
Mostarda	2 – 100	650 – 2600	130 – 2600	0,5 – 22	130 – 400	130 – 1000
Salsinha	4 – 160	1100 – 4600	220 – 4600	1 – 40	200 – 700	200 – 1800

Notas:

Intervalo Normal em Solos (massa seca): As 100–4000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (0,1–4 ppm) / Hg 10–500  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (0,01–0,5 ppm).

Concentração Crítica em Solos (massa seca): As 20000–50000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (20–50 ppm) / Hg 300–5000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (0,3–5 ppm).

A) A concentração crítica em plantas é o nível acima do qual, efeitos da toxicidade são prováveis.

B) Valores prováveis que podem causar 10 % de enfraquecimento na vitalidade da planta no campo.

Adaptado de: Kabata-Pendias & Pendias (1984) *apud* Palmieri (2006).

A maioria das amostras analisadas neste trabalho se enquadra na faixa normal de concentração e abaixo dos valores considerados críticos. Entretanto, três amostras de hortaliças encontram-se acima do intervalo normal para As. As amostras ALFACE 05 e ALMEIRÃO 01 apresentaram o valor mínimo considerado

crítico de As, já a amostra COUVE 03 apresentou concentração de As próxima da faixa considerada crítica e maior que o intervalo normal.

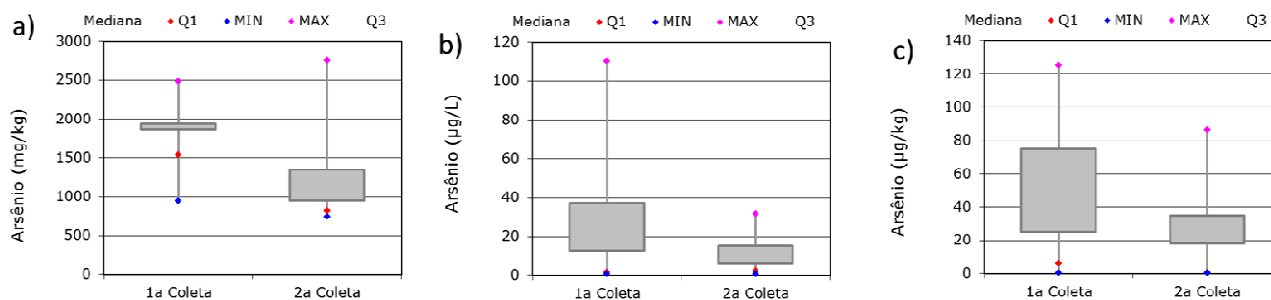
Anawar *et al.* (2012) determinaram As e Pb em diversas hortaliças vendidas em supermercados da Espanha (Almería e Salamanca) e de Bangladesh. As amostras de berinjela e alface apresentaram as maiores concentrações de As, em massa seca. Amostras provenientes de Bangladesh apresentaram concentrações elevadas, alcançando até  $293 \mu\text{g kg}^{-1}$  (massa seca), correspondendo, para a maioria das amostras, a duas ou três vezes os valores observados na Espanha para a mesma classe de alimento. Porém, o maior valor encontrado foi em amostras de berinjela ( $423 \mu\text{g kg}^{-1}$  - massa seca) provenientes da região de Almería na Espanha.

Baig & Kazi (2012) também determinaram As em várias hortaliças cultivadas em áreas contaminadas do Paquistão e encontraram valores de até  $1700 \mu\text{g kg}^{-1}$ , sendo que as amostras de berinjela também apresentaram os valores mais altos. Lamenta-se o fato de os autores não terem informado se os resultados referem-se à massa seca ou úmida.

Considerando o elevado percentual de umidade em hortaliças e legumes, verificamos que as concentrações de As encontradas nas amostras de hortaliças de Paracatu analisadas neste trabalho foram superiores às concentrações encontradas no trabalho de Anawar *et al.* (2012), porém, menores que os valores encontrados por Baig & Kazi (2012), mesmo desconhecendo se massa seca ou úmida.

A absorção de As por plantas terrestres a partir dos solos é geralmente baixa. Um dos mecanismos propostos é que o arsenato, devido ao tamanho do íon, possa ser absorvido pela planta competindo com o ânion fosfato. (BARRA *et al.*, 2012; CIPRIANI, 2011) Mas outros fatores também podem contribuir para o aumento dessa absorção, tais como a água usada para irrigação e a deposição atmosférica. Embora as concentrações sejam baixas, parece haver correlação entre as concentrações de As total nas amostras de água, sedimento e hortaliças conforme gráficos da Figura 10.

Nota-se que na 2ª coleta, as concentrações de As total foram menores tanto para as amostras de água como para as de sedimento e de hortaliças. Os resultados mostram uma relação entre os teores de As nos diferentes compartimentos ambientais estudados.



**Figura 10.** Gráfico Box-plot: a) As em sedimentos; b) As em águas; c) As em hortaliças.

Todas as amostras de hortaliças analisadas apresentaram concentrações de Hg dentro do intervalo normal e abaixo da concentração crítica.

Zheng *et al.* (2007) investigaram as concentrações de Hg, Pb, Cd, Zn e Cu em 20 espécies de vegetais e em solos próximos de uma planta de beneficiamento de zinco na China. As concentrações de Hg nesses alimentos variaram de  $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  a  $15,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ , em massa fresca.

Qian *et al.* (2009) quantificaram Hg em amostras de diversas hortaliças na China, dentre elas, couve, salsinha e repolho. As concentrações de Hg nestas hortaliças variaram de  $76 \mu\text{g kg}^{-1}$  a  $119 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Os autores não informaram se os dados referem-se à massa seca ou úmida.

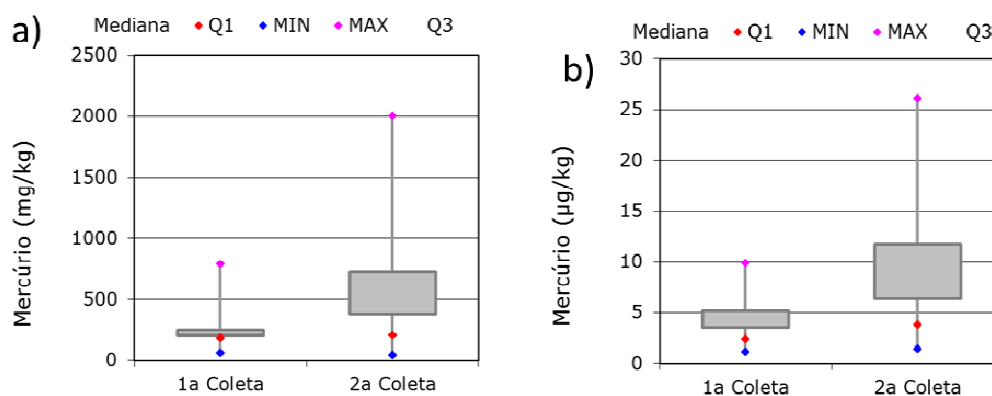
Moraes *et al.* (2007) determinaram Hg em alface de Piracicaba (SP) por ICP-MS. Os autores compararam os valores obtidos em amostras secas em estufa e liofilizadas, obtendo concentrações médias de  $8,00 \pm 3,61 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $3,78 \pm 1,70 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente.

Os dados obtidos neste trabalho são mais altos que os dados apresentados pelo grupo de brasileiros (MORAES *et al.*, 2007) e também superior aos dados obtidos por ZHENG *et al.* (2007). Porém, as concentrações de Hg nas amostras provenientes de Paracatu são mais baixas que as encontrados por QIAN *et al.* (2009). A área de Guilin, estudada por QIAN *et al.* (2009) foi contaminada por Hg, sendo que os solos desta região encontram-se na faixa de concentração de Hg considerada crítica, o que justifica os valores mais altos encontrados nas hortaliças.

A absorção de Hg pelas raízes das plantas é considerada baixa, muitas vezes as raízes atuam como barreiras para a absorção do Hg. A absorção de Hg é mais comum em algumas plantas específicas como briófitas, líquens e plantas de regiões



pantanosas. (ALLOWAY, 1990, PALMIERI, 2006). A acumulação de metais e metaloides nos vários tecidos das plantas apresenta a seguinte ordem decrescente: raízes > caule > folhas > frutos > sementes quando a fonte do elemento é proveniente do solo. A absorção por deposição foliar pode mudar essa ordem. O deslocamento do Hg é relativamente rápido em certos tipos de plantas, sendo mais rápido o movimento quando o Hg entra na planta pelas folhas e caule. (FERGUSSON, 1990; PALMIERI, 2006) Embora as concentrações de Hg nas hortaliças analisadas tenham sido baixas, dentro do intervalo considerado normal, a Figura 11 mostra correlação entre as concentrações de Hg nos sedimentos e nas hortaliças.



**Figura 11.** Gráfico Box-plot: a) Hg em sedimentos; b) Hg em hortaliças.

Para ambos os elementos determinados nas amostras de hortaliças, As e Hg, observou-se a mesma tendência das concentrações totais comparadas à água e sedimentos nas diferentes coletas. Os dados obtidos sugerem que há transporte de As e Hg entre solo e planta, porém, pode-se dizer que a mobilidade é pequena, já que as concentrações das hortaliças não oferecem riscos ao servirem de alimento. Contudo, deve-se ressaltar que, para ambos os elementos, há probabilidade de contribuição significativa da assimilação deles por deposição foliar na área estudada. O Hg é um elemento volátil e é empregado na forma metálica em atividades garimpeiras. Uma vez na atmosfera,  $Hg^0$  pode ser oxidado a  $Hg^{2+}$  e é nessa forma que será depositado. Como a espécie  $Hg^{2+}$  é mais solúvel, ele poderá ser mais facilmente absorvido pelas folhas. A oxidação do Hg em solos de áreas contaminadas já foi verificada em estudos de áreas contaminadas por atividades de

garimpo de ouro em Descoberto (MG) (DURÃO JÚNIOR *et al.*, 2009), o que corrobora as observações do presente trabalho. O As, por sua vez, pode ser levado como material particulado por ação dos ventos a longas distâncias, dependendo da granulometria, a partir do material exposto na área de mineração.

## 5.2.2 Especificação de Arsênio

Devido à diferença de toxicidade das espécies de arsênio, desenvolver metodologias que consigam separá-las e quantificá-las é útil na avaliação do impacto por contaminação deste elemento.

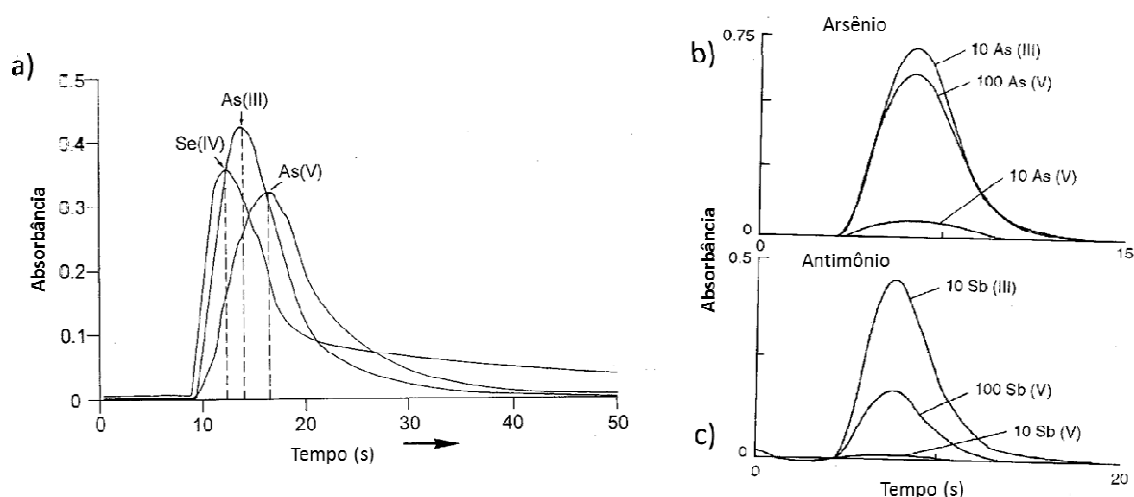
Neste estudo, foi desenvolvida uma metodologia para quantificar arsenito em amostras de água por geração de hidretos. Inicialmente, foram otimizadas as condições para determinação de arsênio total em amostras líquidas, e, posteriormente, para a determinação de arsenito em água. Sabendo-se que em cursos d'água, o arsênio encontra-se principalmente na forma inorgânica (MAITY *et al.*, 2004), arsenito e arsenato, a estimativa da concentração do arsenato nessas amostras foi realizada pela diferença entre a concentração de As total e da espécie trivalente.

### 5.2.2.1 Otimização da Determinação da Concentração Total de Arsênio em Amostras Líquidas

Na análise de arsênio por geração de hidretos, a amostra líquida é introduzida no equipamento e reage com uma solução de tetraidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) em meio ácido para formar a arsina ( $\text{AsH}_3$ ). O hidreto é então arrastado por um fluxo de argônio, separado da fase líquida por um separador gás-líquido e levado à cela de quartzo, onde o arsênio é atomizado e quantificado. Esta técnica sofre poucas interferências, uma vez que o analito é separado da matriz com a geração do hidreto. O fluxo de  $\text{NaBH}_4$ , o fluxo do ácido usado para garantir o meio reacional adequado e o fluxo do gás de arraste podem interferir no perfil do sinal. Uma solução mais concentrada de  $\text{NaBH}_4$  pode favorecer a formação do hidreto. Podem ocorrer interferências químicas, as quais podem ser contornadas pelo aumento da

concentração ácida ou pelo uso de agentes sequestrantes adequados. (DEDINA & TSALEV, 1995)

O estado de oxidação do analito também influencia no sinal e em alguns casos torna-se necessário converter todo o analito em uma única espécie antes da formação do hidreto. Algumas espécies geram hidreto mais rapidamente, por exemplo, as espécies As(III) e Sb(III) formam hidretos mais facilmente que As(V) e Sb<sup>5+</sup>, respectivamente (Figura 12). Os elementos formadores de hidreto podem interferir mutuamente, esta interferência pode ser contornada pelo uso de agentes complexantes, conforme dito acima. (DEDINA & TSALEV, 1995)



**Figura 12.** Comparação de intensidade do sinal de absorbância a partir da atomização dos hidretos de As, Sb e Se em diferentes concentrações. a) Comparação em função do tempo. b) Comparação em função da altura do pico para As. c) Comparação em função da altura do pico para Sb. (Adaptado de DEDINA & TSALEV, 1995)

Visto que a presença de diferentes espécies de arsênio na amostra poderia gerar hidretos em diferentes velocidades e prejudicar a determinação, optou-se por uma etapa de pré-redução das amostras. A pré-redução das amostras garante que todo o arsênio estará sob o mesmo estado de oxidação e que, portanto, vai produzir hidreto nas mesmas condições e com a mesma velocidade. Este procedimento é recomendado pelo manual do fabricante do equipamento e também em diversos trabalhos da literatura (MAITY *et al.*, 2004; MORETTO & CADORE, 2004; BORTOLETO & CADORE, 2005; FRENTIU *et al.*, 2007; MACAROVSKA *et al.*,

2007; PU *et al.*, 2009; RIVAS *et al.*, 2009). Em busca bibliográfica (DEDINA & TSALEV, 1995; MAITY *et al.*, 2004; MORETTO & CADORE, 2004; BORTOLETO & CADORE, 2005; FRENTIU *et al.*, 2007; MACAROVSCHA *et al.*, 2007), identificou-se que os agentes redutores mais utilizados para a pré-redução de arsênio são KI/Ácido Ascórbico, L-cisteína e tiourea.

Para otimização da análise de arsênio total, foi elaborado um planejamento fatorial,  $2^3$  com ponto central (Tabela 28), com as variáveis consideradas mais importantes, a concentração da solução de  $\text{NaBH}_4$ , o pH da amostra e a concentração do agente pré-redutor. Os experimentos correspondentes ao ponto central foram realizados em triplicata, e os demais em duplicata. Estes testes foram realizados para os três agentes pré-redutores selecionados.

**Tabela 28.** Matriz de experimentos do primeiro planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central para análise de arsênio total por HG AAS.

Experimento	[ ] pré-redutor	pH	[ ] $\text{NaBH}_4$
1	0,10% m/v (-)	2,0 (-)	0,20% m/v (-)
2	0,10% m/v (-)	2,0 (-)	1,50% m/v (+)
3	0,10% m/v (-)	10,0 (+)	0,20% m/v (-)
4	0,10% m/v (-)	10,0 (+)	1,50% m/v (+)
5	2,00% m/v (+)	2,0 (-)	0,20% m/v (-)
6	2,00% m/v (+)	2,0 (-)	1,50% m/v (+)
7	2,00% m/v (+)	10,0 (+)	0,20% m/v (-)
8	2,00% m/v (+)	10,0 (+)	1,50% m/v (+)
Ponto Central	1,05% m/v (PC)	6,0 (PC)	0,85% m/v (PC)

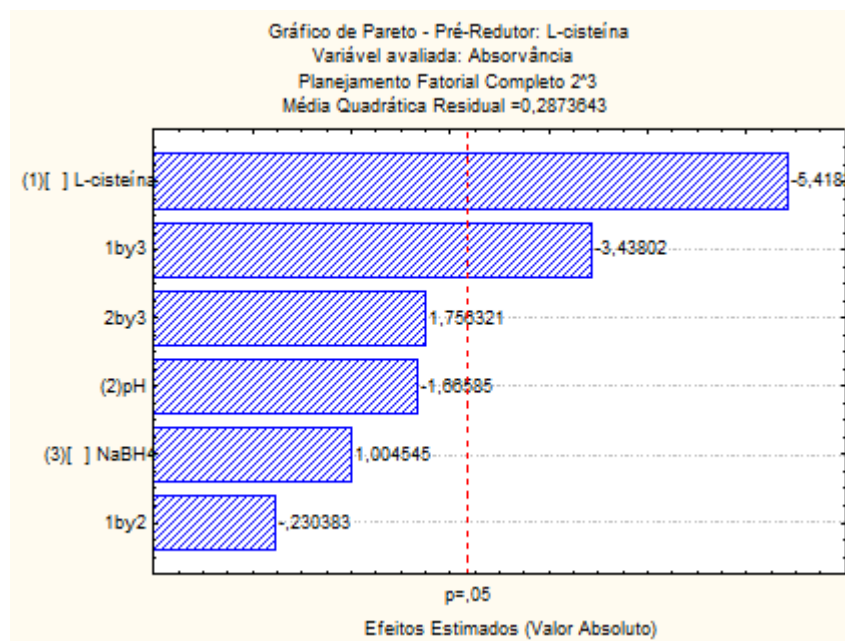
Não foi possível realizar as medidas para os experimentos nos quais deveria ser empregada a concentração mais alta de  $\text{NaBH}_4$  (1,5% m/v), pois observou-se intensa formação de gás hidrogênio, causando muitas bolhas no separador gás-líquido e molhando a membrana de separação e a mangueira que conduz o gás à cela de quartzo. Também houve dificuldade nas medidas dos experimentos do ponto central ( $\text{NaBH}_4$  0,85% m/v), sendo necessárias diversas trocas da membrana e da mangueira. As medidas realizadas em pH 6,0 e pH 10,0 apresentaram baixa

intensidade e altos desvios. Devido às dificuldades de trabalho com as concentrações de NaBH<sub>4</sub> 0,85% e 1,50%, e, aos baixos resultados com pH 6 e 10, foi elaborado um novo planejamento reduzindo a faixa estudada para estas variáveis em busca da melhor condição, apresentado a seguir (Tabela 29).

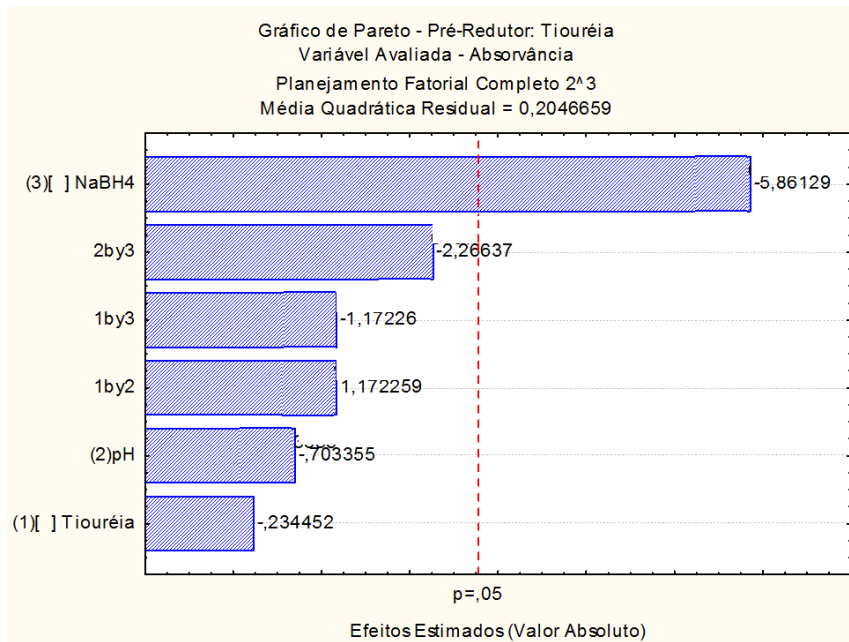
**Tabela 29.** Matriz de experimentos do segundo planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central para análise de arsênio total por HG AAS.

Experimento	[ ] pré-redutor	pH	[ ] NaBH <sub>4</sub>
1	0,10% m/v (-)	2,0 (-)	0,20% m/v (-)
2	0,10% m/v (-)	2,0 (-)	0,60% m/v (+)
3	0,10% m/v (-)	4,0 (+)	0,20% m/v (-)
4	0,10% m/v (-)	4,0 (+)	0,60% m/v (+)
5	2,00% m/v (+)	2,0 (-)	0,20% m/v (-)
6	2,00% m/v (+)	2,0 (-)	0,60% m/v (+)
7	2,00% m/v (+)	4,0 (+)	0,20% m/v (-)
8	2,00% m/v (+)	4,0 (+)	0,60% m/v (+)
Ponto Central	1,05% m/v (PC)	3,0 (PC)	0,40% m/v (PC)

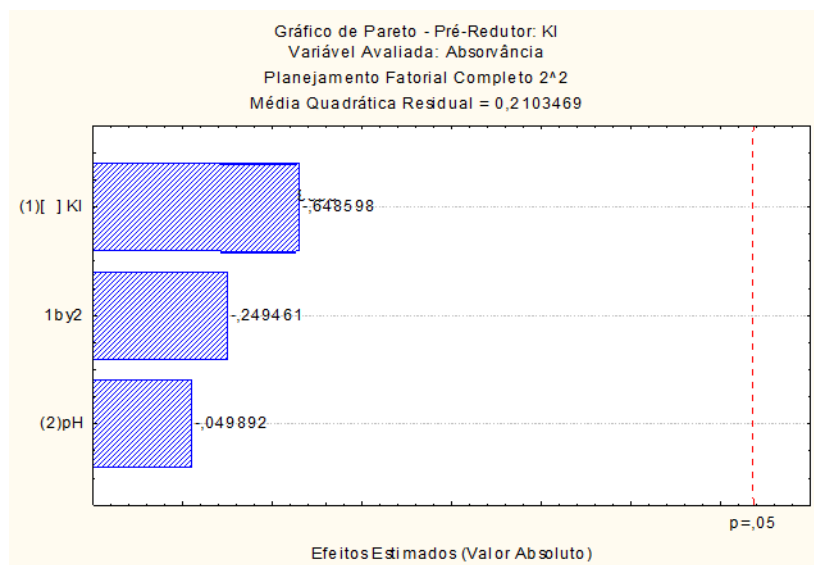
As Figuras 13 e 14 apresentam os gráficos de Pareto para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para L-cisteína e tioureia, respectivamente. Não foi possível construir o gráfico de Pareto para o planejamento 2<sup>3</sup> para os experimentos empregando KI/ácido ascórbico como agentes redutores, pois os experimentos de nível alto para concentração de NaBH<sub>4</sub> não puderam ser lidos, houve intensa formação de bolhas impedindo a separação das fases líquida e gasosa. Assim, fixou-se a variável NaBH<sub>4</sub> no nível mais baixo (0,20% m/v) e foram avaliadas as variáveis pH e concentração de KI/ácido ascórbico, conforme gráfico de Pareto da Figura 15.



**Figura 13.** Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central para As total por HG AAS em soluções aquosas empregando L-cisteína como agente pré-redutor.



**Figura 14.** Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central para As total por HG AAS em soluções aquosas empregando Tiourea como agente pré-redutor.



**Figura 15.** Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central para As total por HG AAS em soluções aquosas empregando KI/Ácido Ascórbico como agente pré-reductor.

Para as soluções em que a pré-redução foi realizada com L-cisteína, foram significativas a variável 1 (concentração de L-cisteína) e a interação das variáveis 1-3 (concentração do pré-reductor e concentração de NaBH<sub>4</sub>). A variável 1 e a interação 1-3 foram significativas e negativas, indicando efeito antagônico entre essas variáveis.

Nos experimentos usando tioureia como pré-reductor, somente a variável 3 (concentração de NaBH<sub>4</sub>) foi significativa e negativa. Percebeu-se novamente dificuldades na separação das fases líquida e gasosa decorrente do aumento da concentração do tetraidroborato de sódio, o que aumenta a quantidade de hidrogênio produzida levando ao umedecimento da membrana de separação gás-líquido. Os resultados do planejamento experimental indicam, nos dois casos, a redução da concentração do NaBH<sub>4</sub>.

Para os experimentos empregando KI como agente pré-reductor seguido de adição de ácido ascórbico nenhuma variável avaliada foi significativa dentro do domínio experimental avaliado.

Assim, as condições otimizadas foram: 0,10% m/v de agente pré-reductor e 0,20% m/v de NaBH<sub>4</sub>. Como o pH não foi significativo na intervalo 2,0 – 4,0, optou-se por não alterar o pH das amostras a serem analisadas.

Para escolha do pré-redutor a ser usado nas determinações de concentração total, foram comparados os sinais de absorvância para soluções padrão de mesma concentração ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), conforme Tabela 30.

**Tabela 30.** Avaliação da intensidade do sinal de solução padrão de arsênio  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  em diferentes condições.

Pré-Redutor / Concentração	Absorbância		
	0,10% m/v	0,55% m/v	1,00% m/v
Sem pré-redutor	0,920		
L-cisteína	1,200	1,524	1,564
Tioureia	1,848	1,983	2,003
KI/Ácido Ascórbico	2,366	2,365	2,475

Pela análise da Tabela 30, observa-se que o pré-redutor que permite a obtenção do melhor sinal analítico é KI/ácido ascórbico. Assim, esses reagentes foram utilizados inicialmente. Porém, devido a problemas com entupimento das tubulações do sistema de injeção em fluxo, e, devido a dificuldades no uso do sistema para determinação de Hg em outros trabalhos, adotou-se a tioureia como agente pré-redutor na quantificação de arsênio neste trabalho.

Após a seleção das condições de trabalho, iniciou-se o procedimento de validação do método para determinação de arsênio total.

#### 5.2.2.2 Otimização da Determinação da Concentração de Arsênio Trivalente em Amostras de Água

Com base na diferença de cinética de formação da arsina a partir dos íons As(III) e As(V), a determinação da concentração de As(III) nas amostras de água foi efetuada por geração seletiva do hidreto.

A substituição do ácido clorídrico como fonte de  $\text{H}^+$  para a reação de formação do hidreto por um ácido mais fraco dificulta a formação do hidreto de As(V). Baseado no trabalho de Maity *et al.* (2004), foram realizados testes para análise quantitativa de As(III) em presença de As(V) empregando ácido cítrico como ácido carreador.

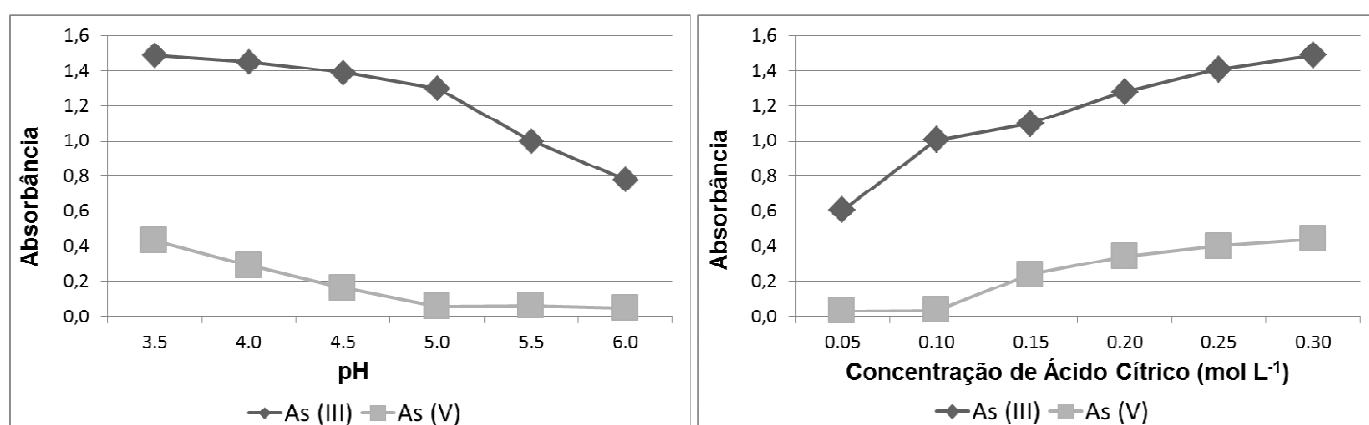


Devido à dificuldade de trabalhar com concentrações de  $\text{NaBH}_4$  maiores que 0,2% m/v, esta variável foi fixada. E, então, de forma univariada, foram testados concentração do ácido carreador e pH da amostra.

**Tabela 31.** Níveis avaliados em otimização univariada para determinação de As(III) em amostras de água.

Variável	Nível Avaliado					
Concentração de Ácido Cítrico ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
pH da Amostra	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0

As Figuras 16a e 16b mostram o efeito do pH da amostra e a da concentração de ácido cítrico na determinação das espécies As(III) e As(V) em soluções de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada espécie, respectivamente.

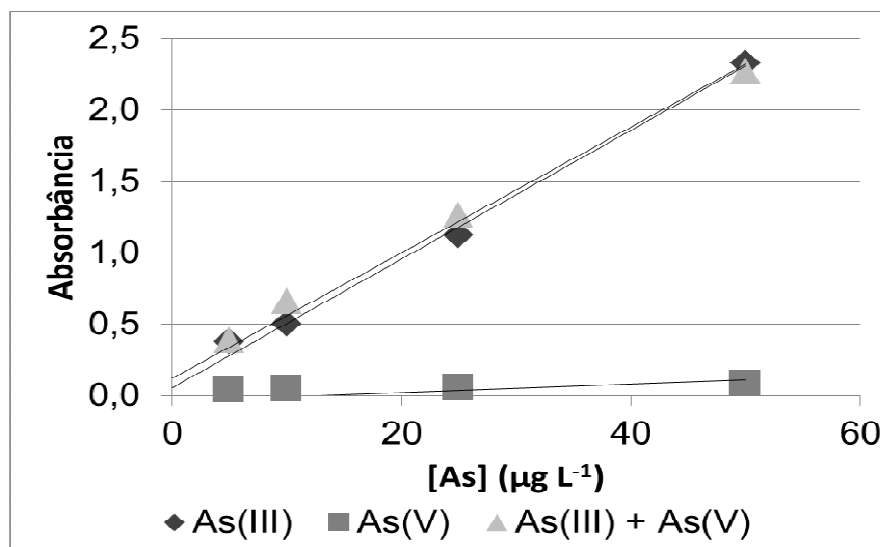


**Figura 16.** (a) Efeito do pH da amostra na geração seletiva de hidretos das espécies arsenito e arsenato. (b) Efeito da concentração de ácido cítrico na geração seletiva de hidretos das espécies arsenito e arsenato.

As condições otimizadas foram: ácido cítrico  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e amostra com pH 5,0 (diluição da amostra com tampão citrato pH 5,0 a 50% v/v), sem adição de pré-redutor, pois nessas condições foram obtidas maiores diferenças entre as respostas para a espécie trivalente e pentavalente.

A Figura 17 compara curvas analíticas preparadas a partir de sais contendo arsenito e arsenato empregando ácido cítrico em substituição ao ácido clorídrico como fonte de  $\text{H}^+$  no processo de geração de hidretos. Este procedimento mostrou-

se promissor, pois foi eficiente para evitar que o sinal de As(V) atrapalhasse a quantificação de As(III). As medidas foram feitas em triplicata para todos os pontos da curva, a média dos brancos foi obtida pela análise de 10 brancos independentes.



**Figura 17.** Curvas analíticas construídas em tampão citrato pH 5,0 a 50% v/v para determinação de arsênio a partir de padrão de As(III) e As(V), e mistura em concentração igual das duas espécies empregando ácido cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> como ácido carreador.

Como nessas condições praticamente não se observou a formação do hidreto a partir da espécie pentavalente, deu-se início ao processo de validação do método.

#### 5.2.2.3 Validação dos Métodos de Análise de Arsênio Total em Soluções Aquosas e de Arsênio Trivalente em águas

As figuras de mérito foram determinadas segundo as recomendações do guia 2007 do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial), exceto para os limites de detecção e quantificação, os quais foram determinados conforme as recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), e para a seletividade, que foi avaliada por teste de interferentes.

### 5.2.2.3.1 Parâmetros de Validação

A Tabela 32 apresenta algumas figuras de mérito avaliadas para os procedimentos de determinação de As total e As(III).

**Tabela 32.** Parâmetros de mérito obtidos para os métodos de análise de arsênio.

	Arsênio Total	Arsênio Trivalente
Faixa Linear	0 – 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0 – 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
Faixa de Trabalho	4,0 – 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	6,5 – 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
R	0,996	0,998
R <sup>2</sup>	0,992	0,997
LD	1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
LQ	4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	6,5 $\mu\text{g L}^{-1}$
Recuperação (MRC; n=3)	98,5±1,3%	----
Recuperação (10 $\mu\text{g L}^{-1}$ ; n=9)	98,0±0,6%	94,9±1,2%
Recuperação (25 $\mu\text{g L}^{-1}$ ; n=9)	----	97,8±0,9%
Recuperação (45 $\mu\text{g L}^{-1}$ ; n=9)	----	95,2±0,9%
DPR - Repetibilidade (10 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,1% (n=9)	4,6% (n=6)
DPR - Repetibilidade (25 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	----	3,5% (n=6)
DPR - Repetibilidade (45 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	----	3,9% (n=6)
DPR - Precisão Intermediária (10 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,8% (n=18)	5,1% (n=12)
DPR - Precisão Intermediária (25 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	----	4,9% (n=12)
DPR - Precisão Intermediária (45 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	----	4,7% (n=12)
Sensibilidade	0,198	0,045

A linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir respostas diretamente proporcionais à concentração do analito em uma dada faixa de concentração. O valor do coeficiente de correlação linear das curvas (r) foi usado para avaliar a linearidade dos métodos. Os valores de r foram maiores que 0,99, evidenciando uma linearidade satisfatória.

A faixa linear é definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante e é normalmente expressa nas mesmas unidades

do resultado obtido pelo método analítico. A escolha do limite superior para a faixa linear, neste trabalho, foi definida com base no valor de  $R^2$ , de forma que este fosse maior que 0,99. Para a determinação de arsênio total, o sinal analítico apresenta maior intensidade, resultando em uma maior inclinação da reta (melhor sensibilidade), com isso, a faixa linear ficou mais estreita.

Os valores de LD e LQ foram calculados conforme as recomendações da IUPAC. Os valores de LD e LQ obtidos para os dois métodos são diferentes, pois as condições de trabalho são diferentes, como pH da amostra e ácido (força e concentração) usado na geração do hidreto.

A veracidade do método de determinação de arsênio total foi avaliada empregando-se o material de referência certificado NIST 1643e, para o qual a concentração de As certificada é de  $60,45 \pm 0,72 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo obtida uma concentração de  $59,6 \pm 1,9 \mu\text{g L}^{-1}$ , correspondendo a uma recuperação de 98,5% e valores concordantes ao nível de 95% de confiança pelo teste *t*-Student. Como as primeiras análises de água foram realizadas por ICP-MS, se considerarmos estes resultados como obtidos por uma técnica de referência, esta também poderia ser uma forma de validação do método proposto empregando HG AAS. A Tabela 34 mostra a comparação dos resultados para as amostras por ICP-MS e por HG AAS, sendo todos os valores concordantes pelo teste *t*-Student ao nível de 95% de confiança.

Para avaliar a veracidade do método para determinação de arsênio trivalente, devido à falta de material de referência certificado, foram realizados testes de adição e recuperação com concentrações ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $45 \mu\text{g L}^{-1}$  em triplicata) conhecidas de arsênio trivalente, pentavalente e misturas equimolares das duas espécies. Estas soluções foram submetidas ao método de determinação total e trivalente, sendo obtidas recuperações de aproximadamente 98% e 96%, respectivamente.

A precisão dos métodos foi testada nos níveis de repetibilidade e de precisão intermediária. Para o estudo de repetibilidade, as análises foram realizadas sob as mesmas condições e no mesmo dia, em triplicata. Para checar a precisão intermediária, as mesmas soluções foram analisadas pelo mesmo analista, sob as mesmas condições instrumentais, em dias diferentes. Tanto a repetibilidade quanto

a precisão intermediária foram expressas em porcentagem pelo desvio padrão relativo (DPR) das leituras. Em ambos os casos, os valores de DPR foram menores que 5% para os dois métodos.

A sensibilidade mostra a variação da resposta em função da concentração do analito, sendo expressa pela inclinação da reta de regressão, sendo de 0,198 e 0,045 para arsênio total e para arsênio trivalente, respectivamente. A sensibilidade é diferente para os dois métodos, visto que as condições de geração do hidreto são diferentes. A sensibilidade para arsênio trivalente é baixa, resultando em uma pequena variação de resposta, condizente com uma condição branda para formação do hidreto.

#### 5.2.2.3.2 Seletividade

A seletividade é a capacidade de detecção de um ou mais analitos na presença de outros íons ou compostos, ou seja, determinar um elemento sem sofrer efeito de matriz. Para verificar a seletividade dos métodos, o efeito de íons frequentemente encontrados em águas foi avaliado. Os resultados são apresentados na Tabela 33.

**Tabela 33.** Porcentagem de recuperação de As total e As(III) 10 µg L<sup>-1</sup> na presença de possíveis íons interferentes.

Íon	Concentração adicionada (mg L <sup>-1</sup> )	% Recuperação As total	% Recuperação As(III)
Na <sup>+</sup>	1000	97	95
K <sup>+</sup>	1000	98	96
Ca <sup>2+</sup>	100	98	94
Mg <sup>2+</sup>	100	97	105
Co <sup>2+</sup>	10	102	108
Cu <sup>2+</sup>	10	103	107
Fe <sup>3+</sup>	10	92	91
Ni <sup>2+</sup>	10	98	110
Al <sup>3+</sup>	10	95	95
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100	97	101
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	100	104	105
Cl <sup>-</sup>	1000	95	95
F <sup>-</sup>	1000	98	97

Dentre os íons avaliados, apenas  $\text{Fe}^{3+}$  provocou uma variação maior que 5% no sinal de arsênio total. Entretanto, para as determinações de arsênio trivalente, os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  provocaram variação maior que 5% no sinal analítico. Estes resultados sugerem que na presença de concentração elevada desses íons nas amostras, poderá ocorrer interferência. Deve-se destacar que a concentração do analito é baixa e que o método proposto é para especificação, sendo assim, esses resultados são satisfatórios. Em análises espectrométricas, podem ser aceitáveis recuperações entre 80 e 120%, e, dependendo da faixa de trabalho com precisão de até  $\pm 15\%$ .

#### 5.2.2.4 Análise de Arsênio Total e Arsênio Trivalente em Amostras de Água

As análises de As total em água foram realizadas por ICP-MS (Tabelas 17 e 21). Mas, como a metodologia para especificação de arsênio emprega a técnica HG AAS para quantificação de As(III) e a concentração de As(V) é estimada pela diferença de leitura entre As total e As(III), os resultados obtidos por ICP-MS e HG AAS foram comparados, conforme mostrado na Tabela 34.

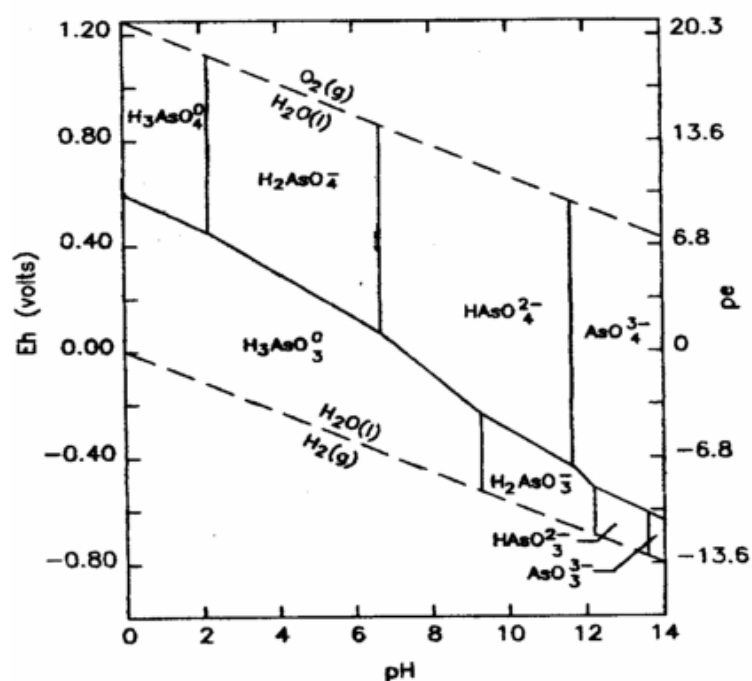
**Tabela 34.** Comparação das concentrações totais de arsênio obtidas por ICP-MS e por HG AAS, e, concentrações das espécies trivalente e pentavalente obtidas por HG AAS. (n=3)

Amostras	As Total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		HG AAS		
	ICP-MS	HG AAS	As(III) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	As(V) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
1a Coleta - Outubro/2010					
Asup 01	18,7 ± 0,5	17,3 ± 0,9	8,5 ± 0,4	8,8 ± 1,0	
Asup 02	54,8 ± 0,2	54,4 ± 2,2	22 ± 1	32,6 ± 2,4	
Asup 03	40,0 ± 0,1	37,9 ± 1,1	13,4 ± 0,7	24,6 ± 1,3	
Asup 04	3,19 ± 0,03	1,6 ± 0,2	< 2,0	< 2,0	
Asup 05	9,21 ± 0,13	8,2 ± 0,6	3,8 ± 1,1	4,4 ± 1,3	
Asup 06	28,6 ± 0,9	28,5 ± 1,0	13,5 ± 0,6	15 ± 1,2	
Asup 07	0,554 ± 0,007	< 1,3	< 2,0	< 1,3	
Asup 08	110 ± 0,3	113 ± 4	53,7 ± 2,2	59,3 ± 4,6	
Asup 09	73,7 ± 3,2	72,5 ± 2,7	13,6 ± 0,5	58,9 ± 2,7	
Asub 01	0,379 ± 0,022	< 1,3	< 2,0	< 1,3	
Asub 02	15,7 ± 1,2	14,1 ± 0,8	9,9 ± 0,5	4,2 ± 0,9	
Asub 03	1,62 ± 0,03	< 1,3	< 2,0	< 1,3	
Asub 04	1,11 ± 0,04	< 1,3	< 2,0	< 1,3	
Abica 01	0,265 ± 0,031	< 1,3	< 2,0	< 1,3	
2a Coleta - Novembro/2011					
		Incerteza			
Asup 01	8,50	0,39	8,8 ± 0,2	5,0 ± 0,1	3,8 ± 0,2
Asup 02	27,1	0,39	28,0 ± 0,2	17,1 ± 0,5	10,9 ± 0,5
Asup 03	17,9	0,39	19,9 ± 0,3	14,5 ± 0,5	5,4 ± 0,6
Asup 04	6,50	0,39	6,3 ± 0,1	3,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1
Asup 05	21,5	0,39	15,2 ± 0,4	7,4 ± 0,1	7,8 ± 0,4
Asup 06	25,8	0,39	26,9 ± 0,1	13,7 ± 0,4	13,2 ± 0,4
Asup 07	<0,5	0,27	0,50 ± 0,02	< 2,0	< 0,5
Asup 08	33,9	0,39	31,4 ± 0,2	4,3 ± 0,7	27,1 ± 0,7
Asup 09	5,50	0,39	6,4 ± 0,2	0,47 ± 0,02	5,9 ± 0,2
Asub 01	<0,5	0,27	1,9 ± 0,1	< 2,0	< 2,0
Asub 05	10,7	0,39	10,0 ± 0,3	< 2,0	10,0 ± 0,3
Asub 06	<0,5	0,27	0,35 ± 0,03	< 2,0	< 0,5
Asub 07	<0,5	0,27	2,1 ± 0,3	< 2,0	< 2,0
Asub 08	<0,5	0,27	3,3 ± 0,4	< 2,0	< 2,0
Abica 01	<0,5	0,27	1,4 ± 0,2	< 2,0	< 2,0
Abica 02	<0,5	0,27	3,6 ± 0,5	< 2,0	< 2,0
1643 e					
Certificado	60,45 ± 0,72				
Obtido	63,8 ± 3,7	59,6 ± 1,9			

Observa-se boa correlação entre os resultados de As total por ICP-MS e por HG AAS. Os resultados foram obtidos por medidas em triplicata e são concordantes ao nível de 95% de confiança pelo teste *t*-Student para a maioria das amostras.

Na primeira amostragem (outubro/2010), as amostras apresentaram de 18 a 49% do arsênio total na forma de arsenito. Já na segunda coleta (novembro/2011), verificou-se aumento relativo da espécie trivalente para a maioria dos pontos amostrados, a espécie trivalente foi encontrada variando de 7 a 73% da concentração total de As na água.

Conforme diagrama Eh/pH (Figura 18), nas condições observadas nessas coletas (Eh próximos de zero e pH neutro a levemente alcalino), a coexistência das duas espécies, arsenito e arsenato seria esperada, provavelmente nas formas  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  e  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , respectivamente.



**Figura 18.** Diagrama Eh/pH para as várias formas de As em meio aquoso. (Retirado de Ribeiro Júnior, 2002).

Deschamps & Matschullat (2007), Borba *et al.* (2009), Liang *et al.* (2009) e Tuzen *et al.* (2010) observaram em seus trabalhos predominância da espécie pentavalente em águas, que é a espécie inorgânica menos tóxica. A 1ª coleta foi



condizente com esses trabalhos. Entretanto, na 2ª coleta, as amostras de águas superficiais Asup 01 a Asup 06 mostraram predomínio da forma arsenito.

Em sedimentos ricos em As e em óxidos de ferro, as bactérias redutoras promovem a solubilização de As e Fe, liberando-os na forma de arsenato e íon férrico (oxidados). Porém, essas bactérias metabolizam o arsenato e o liberam novamente para o meio ambiente na forma de arsenito (reduzido, mais solúvel e mais móvel). (SARKAR *et al.*, 2013) No corpo d'água, haverá, portanto, predomínio da espécie trivalente sob condições redutoras e, em condições oxidantes, predomínio da espécie pentavalente. Entretanto, em condições oxidantes, com altos pHs e ambientes ricos em óxidos de ferro, o arsenato tão logo seja formado será precipitado junto aos óxidos de ferro. Na 2ª coleta, foi observada considerável redução das concentrações de As total (e conseqüentemente As trivalente - em valores absolutos) e aumento percentual da concentração de arsenito comparada à 1ª coleta, também foi observado aumento das concentrações de OD em todos os pontos amostrados. Esses dados podem justificar a notável redução da concentração de As total em todas as amostras de água superficial e subterrânea da 2ª coleta, além de sugerirem que os baixos percentuais de arsenato (Asup 01, Asup 02, Asup 03, Asup 04, Asup 05 e Asup 06) referem-se ao fato de sua rápida sorção nos sedimentos nessas condições, ou seja, o arsenito encontrado foi convertido a arsenato e removido da coluna d'água, depositando-se nos sedimentos. Mas ao mesmo tempo, mais As está sendo solubilizado a partir dos sedimentos e posteriormente liberado por esses micro-organismos, sendo esses processos concomitantes. Por essa razão, é que quando os solos e sedimentos são ricos em óxidos de ferro e arsênio, diz-se que o As está "imóvel", pois a contribuição da ação bacteriana é relativamente pouco significativa (MELLO *et al.*, 2006).

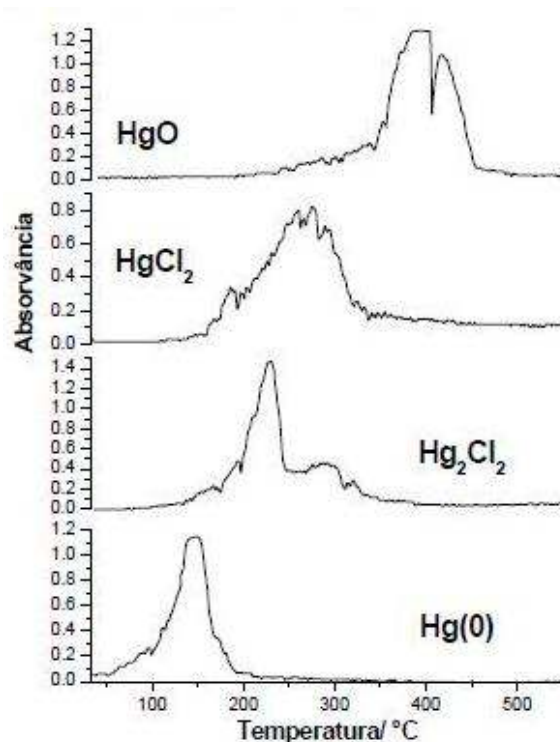
Quanto às amostras Asup 08 e Asup 09, além do aumento de OD também houve aumento de Eh, contribuindo para que nelas o percentual de arsenito fosse menor que o de arsenato.

O método de especiação proposto mostrou-se simples e eficiente para determinação das espécies inorgânicas de arsênio em águas, sendo aplicado de forma bem sucedida a amostras reais.

## 5.3 Análises Qualitativas

### 5.3.1 Especificação de Mercúrio

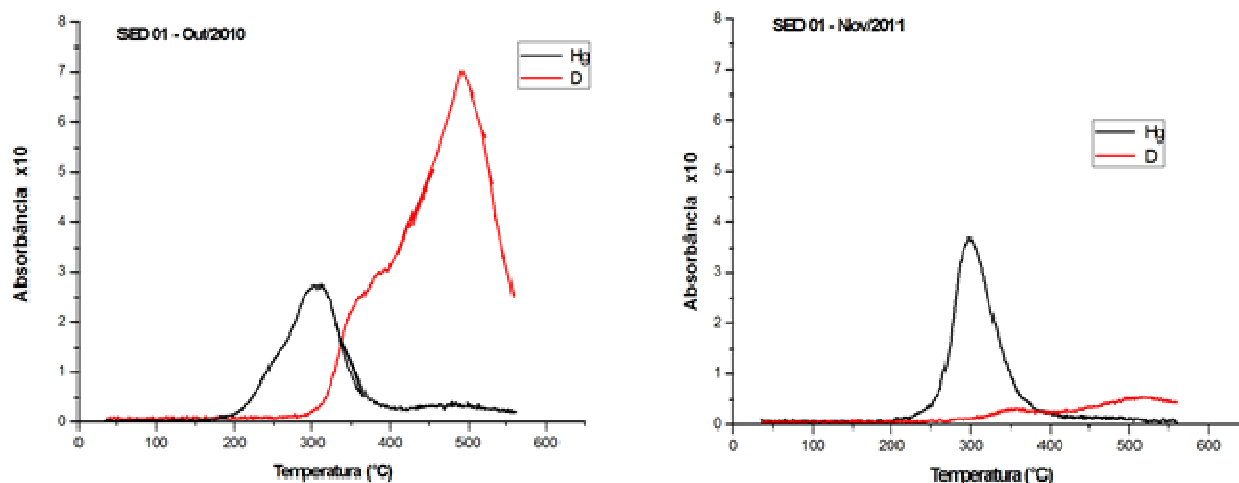
Para especificação de Hg nas amostras de sedimento, utilizou-se um sistema de termodesorção acoplado a um espectrômetro de absorção atômica (TDAAS). As diferentes espécies de Hg são liberadas da matriz, por aquecimento, em diferentes faixas de temperatura (Figura 19). O mercúrio elementar começa a ser liberado a partir da temperatura ambiente até no máximo 200 °C. O íon mercurioso começa a ser liberado a temperaturas na faixa de 100 °C até 250 °C. O íon mercúrico é liberado em temperaturas superiores a 200 °C. As espécies mercuriais ligadas a óxidos ou ao enxofre apresentam picos em temperaturas mais elevadas, acima de 400 °C, sendo que a 600 °C, todas as espécies mercuriais já foram completamente volatilizadas. (WINDMÖLLER, 1996; VALLE, 2005)



**Figura 19.** Termogramas experimentais de padrões de Hg. Retirado de VALLE *et al.* (2006).

Todos os termogramas obtidos revelaram um único pico presente na faixa de temperatura referente à liberação da espécie Hg<sup>2+</sup>. A Figura 20 mostra os termogramas da amostra SED 01 para exemplificar o tipo de perfil de dessorção

observado. O sinal vermelho corresponde à absorção de fundo pela lâmpada de deutério. Os demais termogramas das amostras de sedimento em ambas as coletas encontram-se disponíveis no Anexo C.

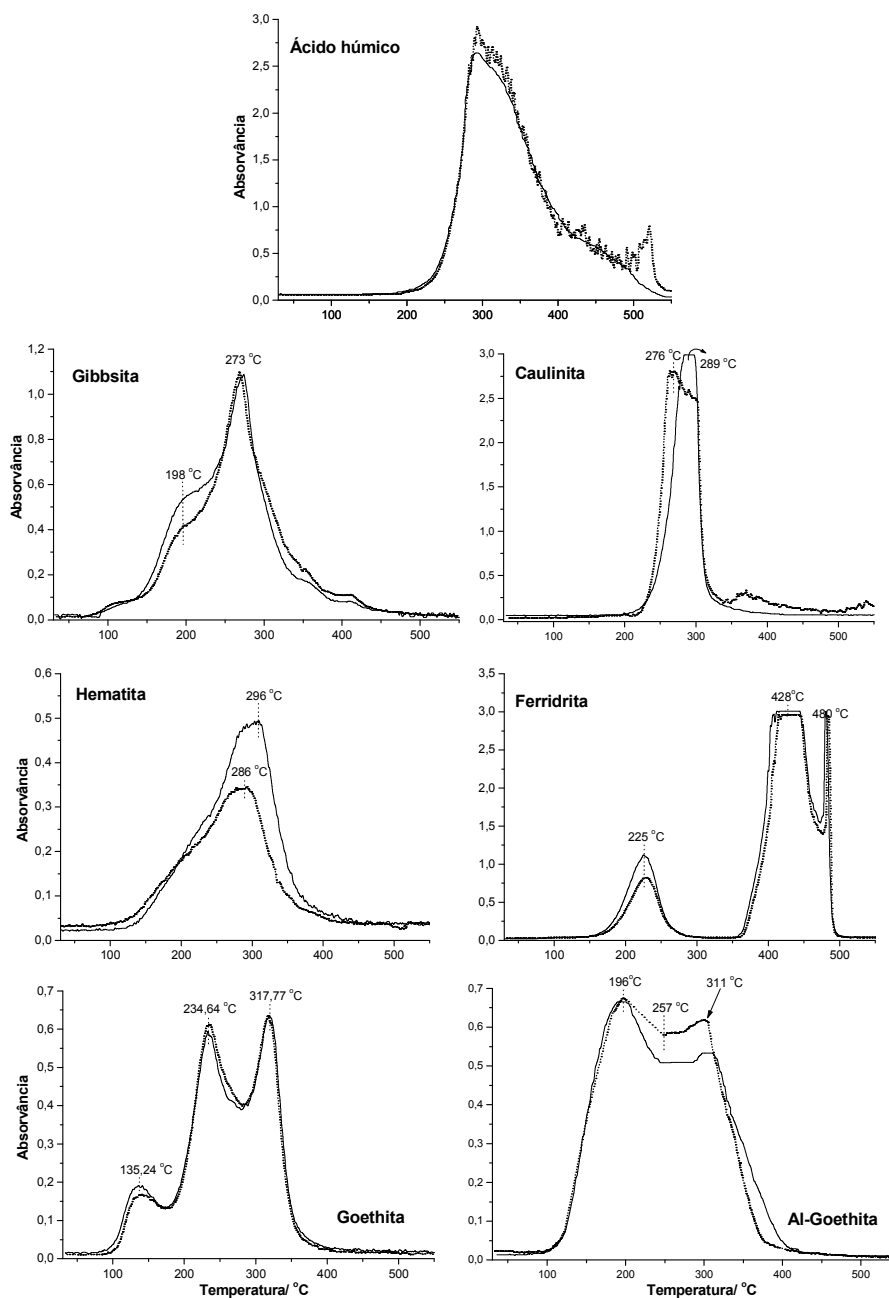


**Figura 20.** Termogramas de amostras de sedimento do ponto SED 01 (Outubro/2010 e Novembro/2011).

A área estudada, conforme dito anteriormente, devido à existência de ouro, foi exposta a mercúrio metálico ( $Hg^0$ ) por atividades garimpeiras. Desta forma, podemos inferir que o Hg sofreu oxidação nos sedimentos, apesar de a fonte de contaminação ser  $Hg^0$ . O  $Hg^0$  pode contaminar diretamente a área onde foi manipulado e sofrer reações redox devido às condições do meio, ou ser evaporado e transportado para outras áreas por ação dos ventos. Na atmosfera, ele pode se manter na fase vapor com estado de oxidação zero ou ser oxidado a  $Hg^{2+}$  por ação de  $O_2$  ou  $O_3$ . Na forma iônica, o íon mercúrico pode se unir ao material particulado do ar e posteriormente ser depositado por via seca ou úmida, em locais diferentes da fonte de emissão, atingindo corpos d'água, solos e plantas. No meio aquático, a presença de bactérias sulfato-redutoras, de matéria orgânica e de óxidos de ferro podem influenciar na especiação do Hg, além do pH, Eh e OD. (Figura 2)

Valle (2005) realizou um estudo com componentes-modelo dopados com Hg para verificar o formato do pico de liberação do Hg quando ligado a diferentes minerais ou a ácidos húmicos (Figura 21). A comparação entre os termogramas do Anexo C com os termogramas obtidos por Valle (2005) revela semelhanças de alguns deles com o termograma de caulinita dopado com Hg, com pico fino na faixa

200 – 400 °C, como melhor exemplo o termograma de SED 06 Nov/2011. Alguns termogramas de base mais larga, iniciando um pouco antes de 200 °C, podem indicar a ligação entre Hg e óxidos de ferro, tais como o da amostra SED 03 Nov/2011 que assemelham-se ao termograma obtido para hematita. Difratogramas de Raios-X de solos e sedimentos desta área comprovam que quartzo, caulinita, gibbsita, muscovita e goethita são alguns dos principais minerais presentes. (COSTA JR., 1997; MELLO *et al.*, 2006; ANDRADE *et al.*, 2008; REZENDE, 2009)



**Figura 21.** Termogramas de componentes-modelo dopados com  $Hg^{2+}$ . Retirado de VALLE (2005).

Na forma de  $\text{Hg}^{2+}$ , o íon pode se complexar com a matéria orgânica presente no sedimento, reduzindo sua disponibilidade para o curso d'água. O Hg ligado a enxofre, como HgS, ou a grupos sulfidrilas presentes nos ácidos húmicos apresenta baixa mobilidade para a coluna d'água. Porém, reações com participação de microorganismos em ambientes redutores podem levar à metilação, transformando-se em espécies mais tóxicas, que são solúveis e podem ser assimiladas pelos organismos aquáticos com conseqüente magnificação trófica.

#### **5.4 Transporte e Mobilidade de Elementos traço em Paracatu**

Os resultados obtidos foram avaliados com ferramentas estatísticas em busca de correlações e dependência entre eles, com a finalidade de melhorar a compreensão sobre a distribuição e transporte dos elementos estudados nos compartimentos ambientais avaliados.

Primeiramente, empregou-se a correlação de Pearson buscando-se encontrar relações lineares entre pares de variáveis. Os coeficientes de correlação de Pearson são índices que mostram o quanto dois parâmetros estão correlacionados. (QU & KELDERMAN, 2001) As Tabelas D1, D2, D3 e D4 disponíveis no Anexo D, apresentam os coeficientes de correlação de Pearson para os parâmetros avaliados para sedimento e água.

Observou-se que os conjuntos de dados apresentaram correlações múltiplas, sendo assim, a análise univariada mostra-se insuficiente para a interpretação das relações existentes. (QU & KELDERMAN, 2001) No entanto, a análise por estatística multivariada, ou análise exploratória de dados, pode ser usada de forma mais satisfatória, pois inclui métodos de análise que identificam relações múltiplas entre as variáveis, de forma a permitir uma melhor visualização dos dados. (NETO & MOITA, 1998; SENA *et al.*, 2000; QU & KELDERMAN, 2001; SENA *et al.*, 2002; LOSKA & WIECHULA, 2003)

A análise multivariada permite o estudo de um grande conjunto de dados a partir da utilização de ferramentas estatísticas, com o propósito de extrair o máximo de informação sobre esse conjunto. A extração de informações, muitas vezes, pode ser concentrada em um menor número de variáveis, as quais contribuem mais

significativamente para a interpretação dos resultados. Os métodos mais comuns para classificação das amostras em grupos de comportamento semelhante são a análise de agrupamentos hierárquicos (HCA, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) e a análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*). (NETO & MOITA, 1998; SENA *et al.*, 2000; QU & KELDERMAN, 2001; SENA *et al.*, 2002; LOSKA & WIECHULA, 2003)

A técnica de agrupamentos hierárquicos, HCA, interliga as amostras por suas similaridades, produzindo um dendograma na qual as amostras semelhantes são agrupadas entre si. (NETO & MOITA, 1998)

A PCA é usada para obtenção de uma visão geral simplificada dos dados, permitindo a identificação de agrupamentos e a verificação da existência de *outliers* (amostras com comportamento anômalo). A ideia central do PCA é extrair um pequeno número de componentes principais que descrevam tanto quanto possível a variação presente nos dados, conservando a maior parte da variância original dos dados. (SENA *et al.*, 2000; QU & KELDERMAN, 2001; LOSKA & WIECHULA, 2003)

Os gráficos obtidos por HCA e PCA para as amostras de águas e de sedimentos são apresentados nas Figuras 22, 23 e 24. Para construção dos modelos, os dados foram autoescalados previamente.

O dendograma de variáveis referente às amostras de sedimento da Figura 22a separa os parâmetros determinados em dois conjuntos principais. Verifica-se um agrupamento (B) entre o teor de Al e a porcentagem de fração fina no sedimento, também evidenciado em Pearson (Tabela D1), e junto a eles, as concentrações de Ba e Co neste compartimento, igualmente mostrado nos gráficos de PCA. Silicatos de alumínio são, frequentemente, os principais constituintes de argilomineirais (CPRM). A associação de Ba aos aluminossilicatos é favorável e tende à estabilidade, reduzindo consideravelmente a disponibilidade deste elemento para a solução do sedimento ou do solo e conseqüentemente para a coluna d'água, em decorrência, diminui também a CTC (AGUIAR *et al.*, 2002). A Tabela D1 corrobora a provável influência do teor de Al na CTC dessas amostras de sedimento, o que pode ser atribuído especialmente aos aluminossilicatos. As demais variáveis constituem outro agrupamento (A) que se subdivide. Destaca-se o grupo A2 formado por Hg, Fe e As, essas correlações também foram observadas em Pearson e em PCA,

indicando que possivelmente As e Hg estejam ligados aos oxi-hidróxidos de ferro, o que é bom do ponto de vista ambiental, pois essa ligação lhes confere reduzida mobilidade. Já os elementos Cr, Cu, Ni, Pb e Zn formaram outro grupo (A1), o qual ainda se associa às variações relativas ao pH do sedimento, aos conteúdos de Mn e de MO, sugerindo que esses elementos possam estar retidos na fase sólida tanto por adsorção quanto por complexação. Em Pearson, vê-se correlação positiva e significativa de Pb e Zn com MO. A separação em PC3 (Figura 22d) sugere que Cr e Cu também podem estar relacionados com Mn, neste caso pode ser por adsorção específica ou por oclusão, sendo que a liberação dos mesmos para a água ocorre apenas se houver variações expressivas no potencial redox do meio com subsequente solubilização dos óxidos, o que é raro na área estudada. Por outro lado, Ni e Pb podem estar relacionados às variações de pH, indicando interação mais fraca com o sedimento, ou seja, parte desses elementos pode estar apenas atraída eletrostaticamente. Quando ligados à matéria orgânica, esses elementos apresentam menor disponibilidade ambiental. Porém, se estiverem retidos apenas por interações eletrostáticas, variações no pH e outras espécies mais reativas presentes no meio podem deslocar o equilíbrio, tornando-os solúveis novamente.

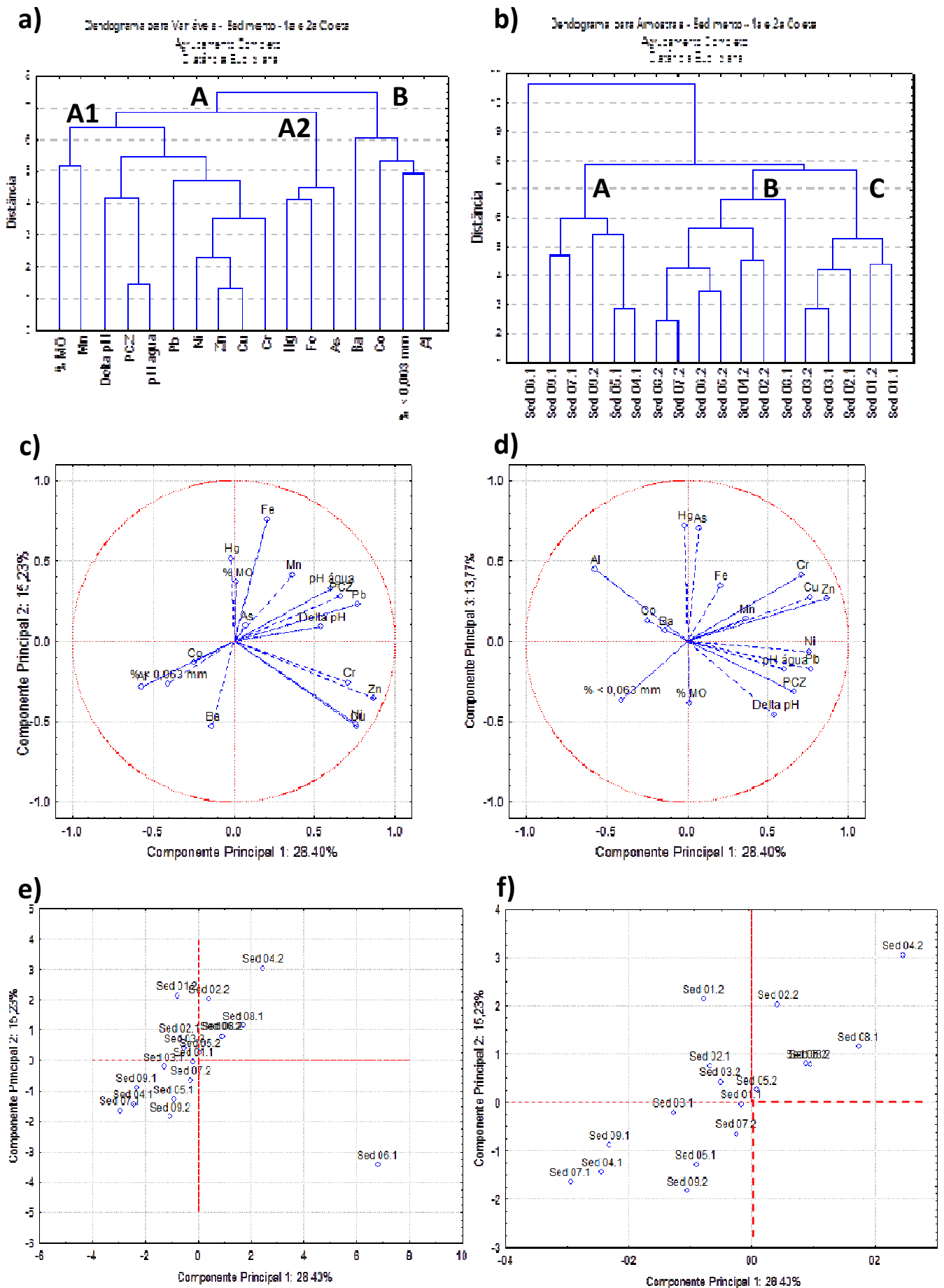
Segundo Alloway (1990), Pb é considerado um dos elementos com menor mobilidade em solos e sedimentos, normalmente encontrado nos horizontes superficiais preferencialmente complexado com a matéria orgânica. Todavia, o chumbo pode ainda, estar quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados, precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato em condições de alto pH, em todos os casos, com baixa mobilidade (McBRIDE, 1994).

O cromo também apresenta baixa mobilidade em solos e sedimentos, pois preferencialmente se liga aos óxidos de Fe e Mn. Não é comum a retenção de Cr junto à MO, porém, a presença desta última é de extrema relevância na especiação e imobilização do Cr, a MO contribui para a redução de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , espécie de menor mobilidade e toxicidade. Na forma trivalente, ele pode precipitar como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou se unir aos óxidos de Fe e Mn (por coprecipitação ou por quimiossorção). Há ainda a possibilidade de oxidação do Cr na presença de  $\text{MnO}_2$  em ambientes muito oxidantes, porém, o processo de redução é mais rápido e mais favorável, ou seja, no meio aquático, Cr é encontrado preferencialmente

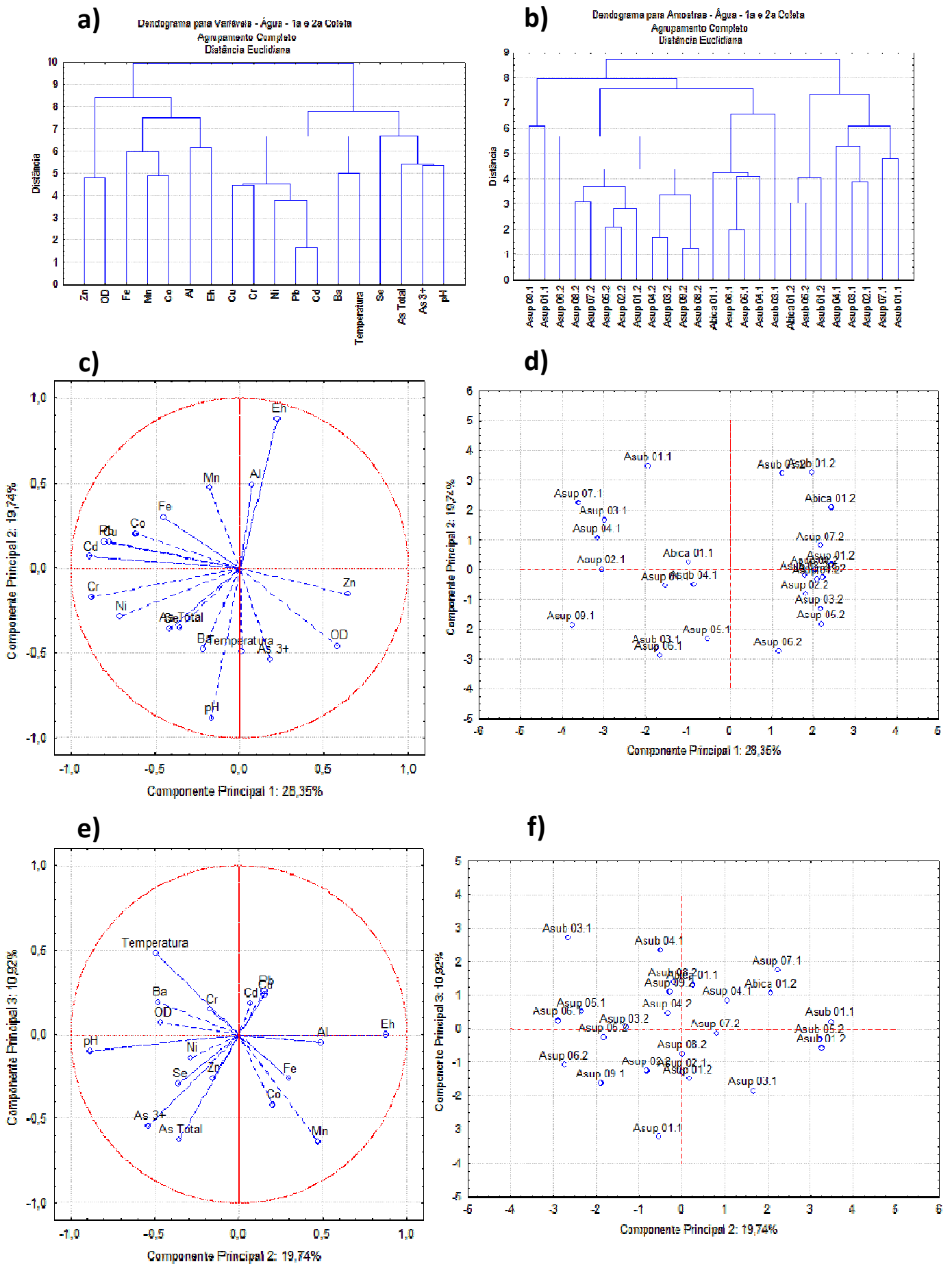
na forma trivalente. (ALLOWAY, 1990; BERRY et al., 2004; MATOS et al., 2008) Tal como com o Cr, o Ni não é muito encontrado complexado com MO. Ambos, Cr e Ni, são encontrados principalmente ligados aos óxidos de Fe e Mn ou na fração residual do sedimento. (ALLOWAY, 1990)

No entanto, os elementos Cd e Zn são mais lábeis e podem apresentar alta mobilidade, normalmente, sendo retidos nos sedimentos por atração eletrostática. Embora, eles também tenham afinidade pelos grupos sulfidril de MO, tornando-se, assim, menos disponíveis. Cobre e mercúrio também têm elevada afinidade por MO. Deve-se considerar também a possibilidade da associação desses quatro elementos aos SVA (sulfetos volatilizáveis por acidificação). (ALLOWAY, 1990; ACCIOLLY & SIQUEIRA, 2000; YU *et al.*, 2001; SCHEFFER *et al.*, 2007; NIZOLI & LUIZ-SILVA, 2009; FAGNANI *et al.*, 2012) Os principais fatores que favorecem a retenção de Cu nos sedimentos são elevação do pH e MO. A força dos complexos entre MO e os metais segue a ordem:  $Cu > Pb > Zn > Cd$  (LAGERWERFF *et al.*, 1977 *apud* NASCENTES, 1998). Em solos e sedimentos, o Hg é encontrado principalmente adsorvido a óxidos de ferro ou complexado com MO. Assim como o Pb, o Hg tende a se acumular na superfície, devido à maior incidência de MO. Ele possui pouca afinidade com o oxigênio, por essa razão liga-se preferencialmente ao enxofre, daí a alta afinidade pela MO. (BIESTER & SCHOLZ, 1997; BIESTER & ZIMMER, 1998; BIESTER *et al.*, 2002; VALLE, 2005; DURÃO Jr., 2010) Em Pearson, verificou-se correlação significativa e positiva entre Hg e Fe, como visto também nos agrupamentos de HCA e PCA.

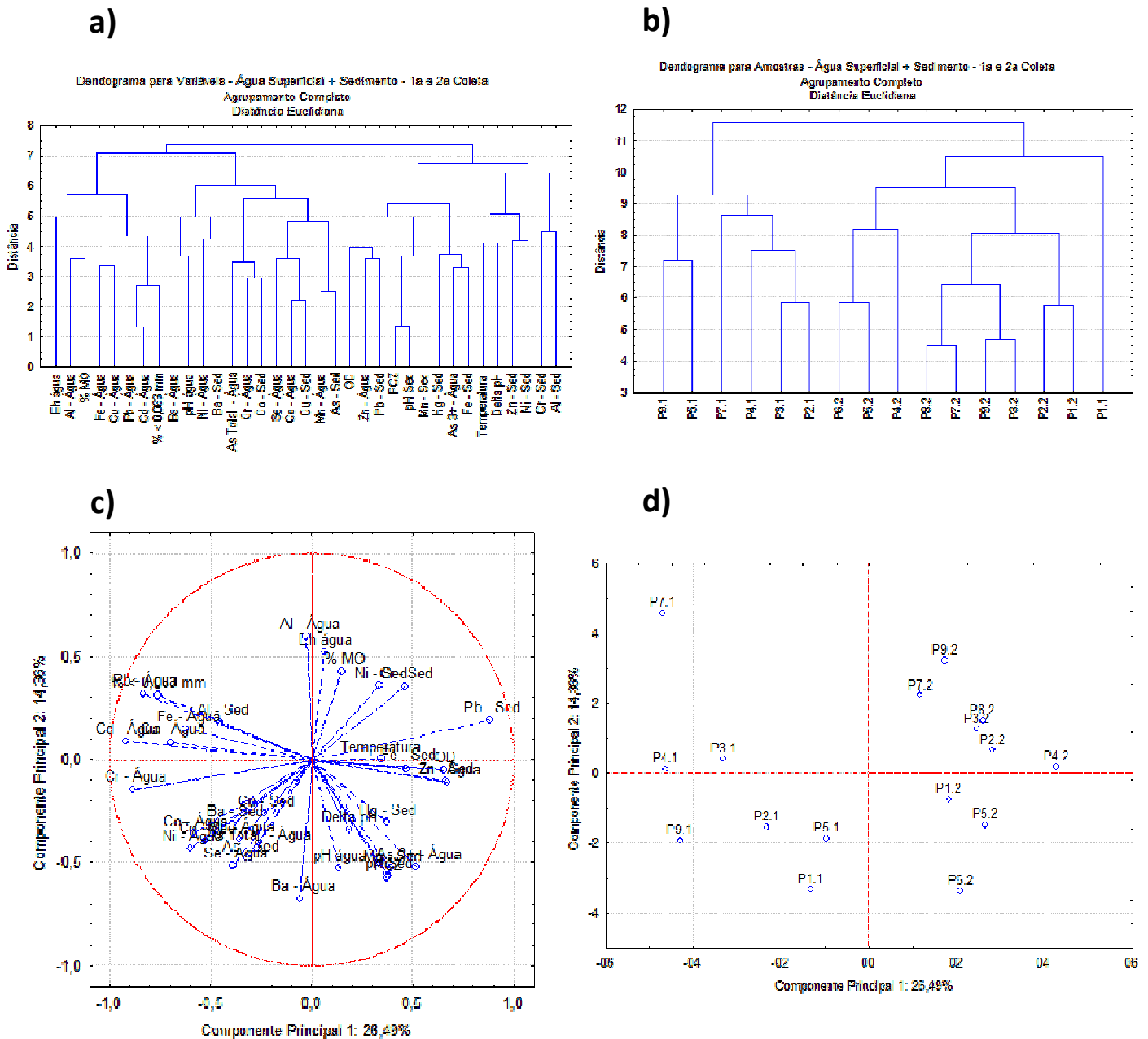




**Figura 22.** Separações obtidas por HCA e PCA para as amostras de sedimento do município de Paracatu nas duas coletas.



**Figura 23.** Separações obtidas por HCA e PCA para as amostras de águas superficiais e subterrâneas do município de Paracatu nas duas coletas.



**Figura 24.** Separações obtidas por HCA e PCA para as amostras de águas superficiais e sedimentos do município de Paracatu nas duas coletas.

Para discutir a separação das amostras, é válido lembrar a localização dos pontos de coleta: Bacia do Córrego Rico: 01, 02, 03 e 04 (área urbana de Paracatu), 08 (“nascente”) e 09 (coletado na BR-040, já afastado da área urbana); 05 (Córrego São Domingos); 06 (Ribeirão Neto); e, 07 (Ribeirão Santa Izabel – captação de água para abastecimento público de Paracatu). (Ver Figuras A2 e A3 – Anexo A). Observa-se, na Figura 22b, a separação das amostras 01, 02 e 03 pelos teores de

As, Fe e Hg (C). O ponto 04 como já mencionado anteriormente tinha passado por revitalização pouco antes da 1ª coleta, daí as concentrações mais baixas que em outros pontos próximos. O ponto 09 apresentou concentrações mais baixas, demonstrando redução da contaminação à medida que se afasta das fontes poluidoras e autodepuração do córrego, visto que neste ponto não há despejos nem domésticos nem industriais próximos. O ponto 05 localiza-se em área rural, não se tem informações se há ou não, despejo de esgotos, mas suspeita-se que ainda pode abrigar atividades de garimpo ilegal ou serem afetadas por deposição atmosférica. No ponto 07 foram observadas concentrações baixas para a maioria dos elementos determinados, ele é afastado da cidade e não recebe despejo de efluentes, o que é desejável, uma vez que essa água é usada para consumo da população. As amostras SED 04, SED 05, SED 07 da 1ª coleta e SED 09 de ambas as coletas foram agrupados pelos teores de Al e % de fração mais fina (A). O ponto 06 também é afastado da cidade, localizado no Ribeirão Neto, mas apresentou concentrações elevadas de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na 1ª coleta, o que não foi observado na 2ª coleta e nem em outros pontos, por essa razão não se agrupou a nenhum outro ponto (*outlier*), como pode ser visto nas Figura 22c e 22e. A Figura 22f corresponde a uma expansão da escala da Figura 22e. As demais amostras, principalmente provenientes da 2ª coleta constituem o terceiro grupo (B), pois apresentam resultados semelhantes para a maioria dos elementos determinados.

A Figura 23 apresenta os gráficos de HCA e PCA para as amostras de águas superficiais e subterrâneas. Ao observar as Figuras 23c e 23e, nota-se que a separação em PC2 é devida principalmente aos valores de Eh e pH, os quais contribuem para a separação das variáveis no dendograma da Figura 23a em dois grupos principais. É importante destacar que as três primeiras componentes principais explicam mais de 60% da variância. Isso nos mostra o quanto esses dois parâmetros são importantes nas discussões sobre disponibilidade e mobilidade de contaminantes inorgânicos nessas águas. Pode-se observar na Tabela D2, que foram muitas as correlações significativas para os parâmetros determinados em águas. Destaca-se a correlação significativa e positiva entre vários elementos traço que são, em geral, imobilizados junto aos óxidos de Fe e Mn nos sedimentos, indicando que a dissolução desses óxidos pode tê-los liberado para a coluna d'água,

também observadas nos gráficos de HCA e PCA de variáveis. Outra consideração importante é relativa à concentração de As, que é a questão ambiental mais preocupante da região, verifica-se correlação significativa e positiva com o pH e correlação significativa e negativa com o Eh, tal como nos gráficos de HCA e PCA. Os valores de pH da água correlacionaram positivamente com as concentrações de As Total e As(III) na água, e, negativamente com as concentrações de Fe e Mn na água. A Figura 23a mostra o agrupamento entre As(III) na água e pH da água. O aumento do pH pode favorecer a disponibilidade de As para a coluna d'água, porém condições oxidantes reduzem sua solubilidade. Nota-se também, a associação entre OD e Zn na água. Já a maioria dos demais metais agrupa-se com temperatura ou Eh, mostrando que o aumento da temperatura e do potencial redox favorecem a solubilização desses elementos a partir do sedimento, conseqüentemente aumentando suas concentrações na água.

Uma possível explicação para a relação Zn-OD, talvez possa ser baseada no trabalho de De Jonge *et al.* (2012). Os autores realizaram testes, em escala de laboratório, com sedimentos contaminados com Cd, Cu e Zn e com altas concentrações de Fe e Mn. Eles aumentaram a concentração de OD no meio, monitoraram os valores de Eh e concentração desses metais na água. As concentrações de Cd e Zn aumentaram expressivamente na água em poucos dias após o aumento de OD. Eles atribuíram essa observação ao fato de que o aumento de OD promoveu a elevação de Eh e a oxidação de SVA, levando à dissolução de sulfetos insolúveis formados com Cd, Zn e outros metais. Desta forma, pode-se atribuir ao aumento de OD observado na 2ª coleta a causa para o aumento da concentração de Zn nas amostras de água superficial e subterrânea, bem como, a presença de Cd em concentração superior à permitida para consumo humano na amostra Asub 06. Outros autores também discutem que a associação entre Cd e Zn com SVA em meios aquáticos pode ser significativa (YU *et al.*, 2001; SCHEFFER *et al.*, 2007; NIZOLI & LUIZ-SILVA, 2009; FAGNANI *et al.*, 2012).

Quanto ao agrupamento das amostras, como as duas coletas apresentaram perfis bem distintos, observa-se na Figura 23b e na 23d, a separação das coletas, e, também, das amostras de águas superficiais das subterrâneas, uma vez que, as concentrações de alguns elementos nas águas subterrâneas foram

consideravelmente menores. Nas Figuras 23e e 23f pode ser observado que as concentrações de As em água tiveram importante contribuição na separação por PC3 (ver Figura 23e) resultando em um agrupamento das amostras com concentrações mais altas de As em água no 3º quadrante da Figura 23f.

Tendo em vista entender como se relacionam os parâmetros da água e do sedimento em conjunto, uma vez que alterações em um compartimento não ocorrem sozinhas e sim como resultado de vários fatores em ambos, foram geradas as Tabela D3 e D4 e foram plotados os gráficos da Figura 24.

Verifica-se que os teores de Fe e Mn no sedimento correlacionaram positivamente com as concentrações de As total, As(III) em água e As total em sedimento. Também, observa-se que As total apresentou correlação positiva com Mn em água, sugerindo que a dissolução de As pode estar associada à dissolução de óxidos de Mn também. Na Figura 24a, pode-se ver o agrupamento entre As(III) em água e Fe em sedimento, indicando que o arsenito pode ser resultante da solubilização do As ligado aos óxidos de ferro. O aumento do pH da água pode favorecer a dissolução do arsênio a partir do sedimento, que esteja retido por interação eletrostática (WELCH *et al.*, 2000; MANDAL & SUZUKI, 2002; RODRIGUES, 2008; FIGUEIREDO, 2010).

Pode-se observar também, na Figura 24a, o agrupamento da fração < 0,063 mm no sedimento com a concentração de vários elementos em água. As partículas com menor granulometria apresentam maior área superficial e, se estiverem em contato direto com a coluna d'água, de fato, tornam-se mais fáceis de serem solubilizadas, principalmente se as condições de pH, Eh, temperatura e OD favorecerem.

As concentrações de As total e trivalente em água e As total no sedimento correlacionaram-se positivamente com pH em sedimento,  $\Delta$ pH e PCZ, enquanto que com OD essas correlações foram negativas. Na 2ª coleta, observou-se aumento de OD na água em todos os pontos, aumento do pH do sedimento, dos teores de ferro e manganês em sedimento na maioria dos pontos, e redução da porcentagem de fração < 0,063 mm. Durante a dissolução total ou parcial dos minerais secundários de As pode ocorrer a retenção de uma parte desse As solúvel por adsorção em óxidos de Fe, Al e Mn presentes no solo ou no sedimento. Com o aumento de Fe e

Mn nos sedimentos, certamente, houve maior retenção de As na fase sólida, contribuindo para sua redução na água. Anawar *et al.* (2011) também encontraram correlação positiva e significativa entre as concentrações de As, Fe e Mn em sedimentos. Os autores sugerem que a atenuação do As nos sedimentos pode ocorrer por coprecipitação junto com os íons ferro e manganês, podendo ficar ocluído no óxido ou por adsorção específica, evidenciando assim forte interação entre eles e contribuindo para a baixa mobilidade do As a partir do sedimento. Segundo Nriagu (1994), o arsenato é predominante em meio alcalino e oxigenado, sendo que essa espécie apresenta também menor mobilidade e maior afinidade pelos óxidos de Fe e Mn, o que também pode justificar a redução das concentrações de As em água na 2ª amostragem. As concentrações em água de As total e conseqüentemente de As(III) foram menores na 2ª coleta, porém a espécie trivalente apresentou percentuais relativos à concentração total mais elevados nesta coleta, possivelmente devido à sua maior mobilidade e por interagir de forma mais fraca com as partículas sólidas. Devido às diferenças entre a 1ª e a 2ª coleta, a Figura 24d mostra que ao avaliar os dados em água e em sedimento conjuntamente, as amostras se separam por amostragem.

Pode-se verificar que o emprego das técnicas de agrupamento HCA e PCA foi muito útil para a percepção de relações entre algumas variáveis estudadas. Porém, destaca-se que em virtude do grande número de parâmetros determinados e da heterogeneidade das áreas de coleta (em termos de características locais e fontes de contaminação), a variância apresentou-se muito particionada entre as componentes principais, prejudicando uma melhor exploração dos dados a partir dos gráficos de PCA.

A Figura 25 apresenta correlações entre a concentração da espécie arsenito e As total em água *versus* Eh, confirmando a importância desse parâmetro na especiação de As no meio aquático, na qual pode-se ver que pontos com baixos potenciais de redução apresentaram altas concentrações de As total na água. O As, por ser encontrado na forma de ânion, apresenta comportamento contrário aos demais elementos traços, pois ele aumenta sua mobilidade com o aumento do pH e em ambientes redutores (ASSIS, 2010). Alguns pontos amostrados apresentaram valores de Eh negativos, indicando condições redutoras e também pH alcalino,

fatores que favorecem a sua mobilidade. A correlação com o ferro pode indicar que a concentração de arsenito na água pode estar associada à dissolução desta espécie coprecipitada junto aos óxidos de ferro ou adsorvida por interação eletrostática superficialmente, uma vez que, também há correlação significativa e positiva com o valor de  $\Delta\text{pH}$ . Outra importante informação é que quanto mais oxidante o meio, menor a concentração de arsênio total na água.

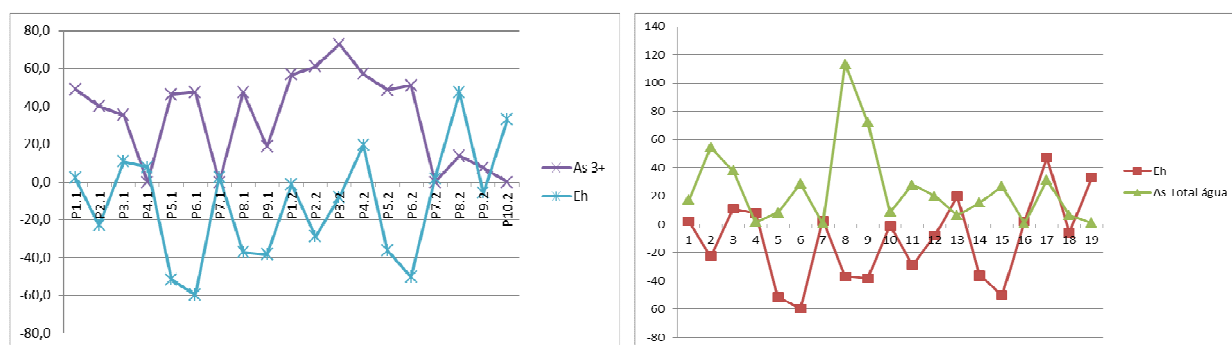


Figura 25. a) Correlação entre as concentrações de arsenito em água e medidas de Eh. b) Correlação entre as concentrações de As Total em água e medidas de Eh.

Alguns autores demonstraram que além das condições de pH, conteúdos de matéria orgânica e oxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn; micro-organismos também desempenham importante papel no processo de solubilização e transporte de As de sedimentos para águas superficiais e subterrâneas. Anawar *et al.* (2011) estudaram a contaminação de águas subterrâneas em Bangladesh. Os autores encontraram concentrações de As em águas superficiais variando de 0,4 a 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; em águas subterrâneas, variando de 47,5 a 216,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; e, em sedimentos, de 0,27 a 13,26  $\text{mg kg}^{-1}$ . Foram observados também, baixos valores de Eh, OD, pH aproximadamente neutro e elevados conteúdos de óxidos de Al, Fe e Mn. Liao *et al.* (2011) estudaram a mobilidade de As para aquíferos em áreas contaminadas em Taiwan. Os autores encontraram concentrações de As em água de até 562,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sedimentos com concentrações de As de aproximadamente 7  $\text{mg kg}^{-1}$ , com baixos teores de matéria orgânica e altos teores de óxidos de ferro. Phuong *et al.* (2012) avaliaram os fatores e fontes de contaminação de águas subterrâneas no Vietnã. Eles encontraram concentrações de As em água de até 703  $\mu\text{g L}^{-1}$  e nos sedimentos variando entre 7,37 e 25,1  $\text{mg kg}^{-1}$ , caracterizado por altos teores de Fe e Mn nos



sedimentos, baixos valores de Eh e OD, e, pH praticamente neutro. Nos três trabalhos citados, vemos condições físico-químicas bem semelhantes, e em todos, os autores concluem que a alta mobilidade do As, culminando com a contaminação dos recursos hídricos, é decorrente da participação de micro-organismos, em condições redutoras, nos processos de dissolução redutiva dos óxidos de ferro e decomposição da matéria orgânica, dois importantes meios de fixação do As nos sedimentos. Estes trabalhos diferem do nosso apenas nas concentrações de As em sedimentos e em água. Como discutido anteriormente no item 5.3.4, possivelmente os micro-organismos contribuem para a solubilização do As retido no sedimento, porém em Paracatu, a concentração de As no sedimento é elevada, e na água, comparada a esses trabalhos, é baixa. Apesar dos elevados teores de arsênio nos sedimentos de Paracatu, a presença de óxi-hidróxidos de Fe e aluminossilicatos contribuem significativamente para sua retenção nos sedimentos. Tal como se vê em outras áreas no Brasil, como na região de Nova Lima e Santa Bárbara. (DESCHAMPS & MATSCHULLAT, 2007; MELLO *et al.*; 2006; MELLO *et al.*; 2007)

Estudos realizados (PEREIRA *et al.*; 2007; ANDRADE *et al.*, 2008; REZENDE, 2009) com amostras de sedimento e de rejeitos oriundas de áreas brasileiras com elevados teores de As, Fe e Mn, submetidas a procedimentos de extração sequencial, mostraram que o arsênio, mesmo em elevadas concentrações, presente em sedimentos com elevados teores de Fe e Mn, apresenta-se praticamente imóvel.

Quando altos teores de óxi-hidróxidos de ferro estão presentes, mesmo em superfícies óxicas ou em água do solo a concentração de arsênio dissolvido é baixa, e também geralmente baixa quando sulfetos de ferro estão presentes. (FIGUEIREDO, 2010; SUN *et al.*; 2012) Em ambos estados de oxidação, arsenato e arsenito, podem ser adsorvidos em óxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, evidenciando um papel importante destes elementos no controle da mobilidade do arsênio (DESCHAMPS & MATSCHULLAT, 2007; MELLO *et al.*; 2006; MELLO *et al.*; 2007; SILVA *et al.*; 2010; SILVA *et al.*; 2012). Porém, o As(III) é mais móvel, mais tóxico e mais solúvel que o As(V). A maior mobilidade do As(III) pode ser explicada pela natureza da interação desta espécie com a superfície do sólido presente no solo, realizando complexação superficial, enquanto o As(V) faz troca de ligante. (RODRIGUES, 2008; LADEIRA & CIMINELLI, 2000; LADEIRA & CIMINELLI, 2004)

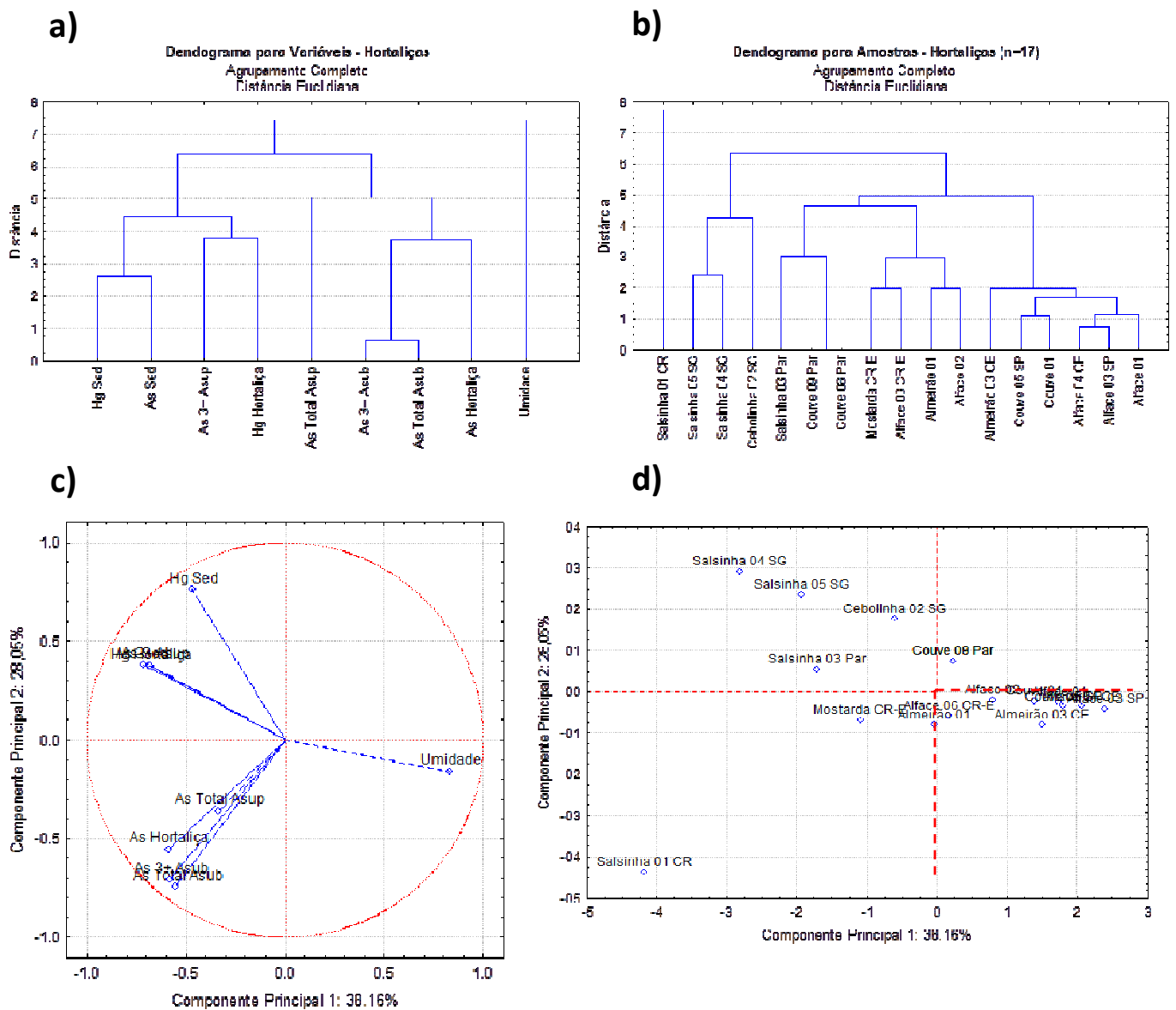
Em pH > 5 e em ambientes ricos em partículas contendo ferro, o arsênio fica praticamente imóvel. (RODRIGUES, 2008; NRIAGU, 1994)

Mello *et al.* (2006) estudaram a mobilidade de As em solos e sedimentos ricos em As em áreas contaminadas em Minas Gerais, Brasil. Os autores verificaram que a mobilidade de As é independente da concentração total de As, e sim, principalmente correlacionada com os teores de oxi-hidróxidos de Fe e Mn, teor de matéria orgânica e gibbsita. Mesmo na presença de micro-organismos e sob condições redutoras, o As apresenta baixa mobilidade, pois haverá constantes processos de solubilização e precipitação, porém em baixas proporções.

Nosso estudo é concordante com o trabalho de Mello *et al.* (2006), nossos resultados sugerem que o As encontrado na água foi solubilizado principalmente devido a condições redutoras, com baixa oxigenação e pH alcalino. Porém, a natureza da interação dos óxidos de Fe e Mn com a elevada concentração de As no sedimento é forte o suficiente para reter a maior parte do As na fase sólida, reduzindo consideravelmente sua solubilidade e liberação para as águas superficiais e subterrâneas de Paracatu.

E como última parte no propósito de avaliar o transporte de As e Hg, foram construídos a Tabela D5 (Anexo D) e os gráficos de HCA e PCA da Figura 26 utilizando dados referentes às amostras de hortaliças associados a concentrações desses elementos em águas e sedimentos de áreas próximas de onde os vegetais foram cultivados. Apenas 17 amostras foram usadas para a construção do modelo, pois são desconhecidas as áreas de cultivo para as demais (Ver Tabela 6).

Pela Tabela D5 (Anexo D), verifica-se correlação positiva e significativa entre as concentrações de As nas hortaliças e em águas superficiais e subterrâneas. Para o Hg, também se observa correlação positiva entre a sua concentração em hortaliças e no sedimento. A umidade das hortaliças correlaciona-se negativamente com a concentração do elemento, sendo que para o Hg, esta correlação foi significativa. As Figuras 26a e 26c também mostram esses agrupamentos. Já as figuras 26b e 26d mostram a separação das amostras de hortaliça pelo local de cultivo, mais uma vez demonstrando que a acumulação de As e Hg na planta é proporcional às concentrações presentes nas águas e solos da área. Esses dados são coerentes com o que mostram os gráficos de Box-Plot das Figuras 10 e 11.



**Figura 26.** Separações obtidas por HCA e PCA para 17 amostras de hortaliças do município de Paracatu nas duas coletas.

Alguns elementos como As, Cr, Cu, Pb e Zn são encontrados nos sedimentos em todos os pontos em concentrações mais altas que em outras áreas, uma vez que são provenientes da mineralogia local. Entretanto, atividades antrópicas como extração mineral e despejo de efluentes domésticos podem alterar as condições do meio aquático e aumentar a disponibilidade deles para a coluna d'água. Contudo, a presença de Hg em concentrações acima do estabelecido pelo CONAMA em diversas amostras de sedimento remete à possibilidade de exercício de garimpo ilegal na atualidade.

Destaca-se ainda que apesar da concentração de As na água ser superior ao valor da legislação em alguns pontos, ela é relativamente baixa perante às elevadas concentrações encontradas nos sedimentos. A presença de altos teores de Al, Fe e Mn nos sedimentos, pH levemente básico e baixos potenciais redox favorecem a retenção de grande parte do As no sedimento. Para evitar qualquer situação de prejuízo à saúde humana e ao meio ambiente de uma forma geral, recomenda-se o monitoramento periódico e detalhado das concentrações de As em água nos córregos e rios dessa região. Visto que na 2ª coleta, o aumento da concentração de OD mostrou-se importante na redução da concentração de As na água, pode-se sugerir que a preservação e manutenção das margens, revegetação, tratamento de esgotos antes do lançamento nos rios, são algumas alternativas que podem favorecer a concentração de OD acima de 5 ppm e levar à redução do As total na água, além de favorecer a oxidação para arsenato, que é menos tóxico.

## 6 – CONCLUSÕES

Aproximadamente 13% das determinações em água superficial e 6% das determinações em água subterrânea encontraram-se acima dos limites de consumo humano estabelecido pelo CONAMA. Os elementos mais frequentes em concentrações elevadas foram Al, As, Cu, Fe, Mn e Zn.

Para as amostras de sedimentos, considerando-se que as amostras foram submetidas à digestão total, dentre os elementos estudados contemplados pelo CONAMA 344/2004 (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn), 75% das determinações encontram-se acima do valor de qualidade de nível 1, sendo que 29% estão acima do nível 2, sendo As, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn os elementos mais comumente encontrados em excesso. Todas as amostras de sedimento apresentaram As e Cr acima da legislação, sendo que As foi encontrado acima do nível 2 do CONAMA em todos os pontos. Cobre foi observado acima do nível 1 para todas as amostras, exceto SED01. De forma geral, observou-se que os teores de As e Cu foram menores na 2ª coleta, porém, registrou-se aumento nas concentrações de Cr, Hg, Ni, Pb e Zn nos sedimentos da 2ª amostragem em quase todos os pontos.

Nas amostras de hortaliças foram determinadas apenas as concentrações de As e Hg, que variaram de  $< 5 \mu\text{g kg}^{-1}$  a  $125 \mu\text{g kg}^{-1}$  e de  $1 \mu\text{g kg}^{-1}$  a  $26 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. Devido aos elevados teores de umidade, essas concentrações não representam riscos para a saúde, pois os valores de ingestão diária não são atingidos. Para ambos os elementos observou-se correlação entre as concentrações totais nas hortaliças e as concentrações em água e sedimentos nas diferentes coletas. Os dados obtidos, embora envolvendo um número não muito grande de amostras, sugerem que há transporte de As e Hg entre solo e planta, porém, pode-se dizer que a mobilidade é pequena uma vez que as concentrações são baixas. Além disso, os cálculos de taxa de ingestão semanal mostraram que não há riscos ao servirem de alimento.

A metodologia proposta para especiação de arsênio baseada na geração seletiva de hidreto apresentou boa exatidão (veracidade e precisão adequadas),

mostrou-se simples, de baixo custo e eficiente. A tioureia foi empregada como agente pré-redutor na determinação de As total, e para a determinação seletiva de arsenito foram utilizadas condições brandas de formação do hidreto, como a substituição de HCl por ácido cítrico como ácido carreador. A concentração de arsenato foi calculada como a diferença entre arsênio total e arsenito. Esta metodologia foi validada com base no guia do INMETRO e em recomendações da IUPAC e mostrou-se adequada para análise de As total e arsenito em águas. As amostras de água apresentaram concentrações de arsênio variando de  $< 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $113 \mu\text{g L}^{-1}$ . Destaca-se que houve redução da concentração total de As em todas as amostras de águas superficiais e subterrâneas. Na 1ª coleta, observou-se predominância da espécie pentavalente, menos tóxica, porém na 2ª coleta, houve predomínio da espécie trivalente para a maioria das amostras.

Apesar dos elevados teores de arsênio encontrados nos sedimentos variando de 125 a 466 vezes o valor de nível 1, pode-se afirmar que o mesmo apresenta baixa disponibilidade para o corpo d'água, e, até mesmo para plantas, principalmente devido à presença de óxi-hidróxidos de Fe e Mn e de minerais de Al, que contribuem significativamente para sua imobilização em fase sólida.

A partir da análise estatística pode-se inferir que dentre os elementos determinados, exceto Zn, os demais apresentam baixa mobilidade devido principalmente à retenção junto aos óxidos de Al, Fe e Mn presentes em grandes quantidades na região, além do pH levemente básico, ou seja, nas condições observadas nessas coletas. Porém, recomenda-se que seja realizado um monitoramento frequente das concentrações desses elementos - em especial, As - em águas e sedimentos da região, além de medidas de pH, Eh e OD para que, caso haja alguma variação nas condições do meio, possam ser executadas ações corretivas que impeçam ou minimizem os danos causados pela solubilização dos elementos presentes nos sedimentos.

## 7 – REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: Preservação e Técnicas de Amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1997, 22 p.

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. **Contaminação química e biorremediação do solo**. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v.1, 352 p.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL). **Plano Decenal de Recursos Hídricos da Bacia do Rio São Francisco (PBHSF) (2004 – 2013)**. Brasília: ANA, 2004 – Projeto de gerenciamento integrado das atividades desenvolvidas em terra na Bacia do São Francisco.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova, 2002, v. 25 (6B), p. 1145 – 1154.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley e Sons, 1990, 339 p.

ALMEIDA, B.S. **Geoquímica dos filitos carbonosos do depósito Morro do Ouro, Paracatu, Minas Gerais**. Dissertação de Mestrado, UnB – Instituto de Geociências, Brasília (2009), 80 p.

ALP, O.; ERTAS, N. **Determination of inorganic and total mercury by flow injection vapor generation atomic absorption spectrometry using a W-coil atomizer**. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, v. 24, p. 93 – 96.

ANAWAR, H.M.; AKAI, J.; MIHALJEVIC, M.; SIKDER, A.M.; AHMED, G.; TAREQ, S.M.; RAHMAN, M.M. **Arsenic contamination in groundwater of Bangladesh: Perspectives on Geochemical, Microbial and Anthropogenic Issues**. Water, 2011, v. 3, p. 1050 – 1076.

ANAWAR, H.M.; GARCIA-SANCHEZ, A.; HOSSAIN, M.N.; AKTER, S. **Evaluation of health risk and arsenic levels in vegetables sold in markets of Dhaka (Bangladesh) and Salamanca (Spain) by Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, v. 89, p. 620 – 625.

ANDRADE, R.P. **Controle da mobilidade geoquímica do arsênio em ambiente de drenagem ácida de mina**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP – Instituto de Geociências, Campinas (2007), 53 p.

ANDRADE, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; MELLO, J.W.V.; SANTOS, J.C.Z.; ZANDONADI, L.U. **Control of geochemical mobility of arsenic by liming in materials subjected to acid mine drainage**. Journal of Soils and Sediments, 2008, v. 8, p. 123 – 129.

ANDRADE, R.P.; MELLO, J.W.V.; WINDMÖLLER, C.C.; SILVA, J.B.B.; FIGUEIREDO, B.R. **Evaluation of arsenic availability in sulfidic materials from gold mining areas in Brazil**. Water, Air and Soil Pollution, 2012a, v. 223, p. 4679 – 4686.

ANDRADE, R.P.; MICHEL, R.F.M.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B.; WINDMÖLLER, C.C. **Hg distribution and speciation in Antarctic soils of the Fildes and Ardley peninsulas, King George Island**. Antarctic Science, 2012b, v.24 (4), p. 395 – 407.

ARBOS, K.A.; FREITAS, R.J.S.; STERTZ, S.C.; CARVALHO, L.A. **Segurança alimentar de hortaliças orgânicas: aspectos sanitários e nutricionais**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2010, v. 30, p. 215 – 220.

ARORA, M.; KIRAN, B.; RANI, S.; RANI, A.; KAUR, B.; MITTAL, N. **Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources**. Food Chemistry, 2008, v. 111. p. 811 – 815.

ASSIS, I.R. **Mitigação da lixiviação de arsênio, ferro e enxofre e revegetação de substratos minerados em área de ocorrência de drenagem ácida**. Dissertação de Mestrado, UFV – Programa de Solos e Nutrição de Plantas, Viçosa (2006), 90 p.

ASSIS, I.R. **Adsorção e disponibilidade de arsênio em solos com diferentes composições mineralógicas**. Tese de doutorado, UFV – Programa de Solos e Nutrição de Plantas, Viçosa (2010), 73 p.

ASSIS, R.A. **Aperfeiçoamento e Aplicações de uma metodologia para análise de especiação de arsênio por eletroforese capilar com detector de ICP-MS**. Tese de doutorado, PUC-Rio – Departamento de Química, Rio de Janeiro (2006), 159 p.

ATSDR – Agency for toxic substances and disease registry. **2011 Priority List of Hazardous Substances**. Disponível em: <[http://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/ATSDR\\_2011\\_SPL\\_Detailed\\_Data\\_Table.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/ATSDR_2011_SPL_Detailed_Data_Table.pdf)>. Acesso em 25/02/2013.

BAIG, J.A.; KAZI, T.G.; SHAH, A.Q.; ARAIN, M.B.; AFRIDI, H.I.; KANDHRO, G.A.; KHAN, S. **Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique**, Analytica Chimica Acta, 2009, v. 651, p. 57 – 63.

BAIG, J.A.; KAZI, T.G. **Translocation of arsenic contents in vegetables from growing media of contaminated areas**. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, v. 75, p. 27 – 32.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 622 p.

BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J.; de la GUARDIA, M. **Especiação de Arsênio – uma revisão**. Química Nova, 2000, v. 23 (1), p. 58 – 70.

BEDNAR, A.J.; GARBARINO, J.R.; RANVILLE, J.F.; WILDEMAN, T.R. **Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples**. Environmental Science and Technology, 2002, v. 36, p. 2213 – 2218.

BEICHERT, A.; PADBERG, S.; WENCLAWIAK, B. W. **Selective determination of alkylmercury compounds in solid matrices after subcritical water extraction, followed by solid-phase microextraction and GC-MS**. Applied Organometallic Chemistry, 2000, v. 14 (9), p. 493 – 498.

BERRY, W.J.; BOOTHMAN, W.S.; SERBST, J.R.; EDWARDS, P.A. **Predicting the toxicity of chromium in sediments**. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, v. 23 (12), p. 2981 – 2992.

BIESTER, H.; SCHOLZ, C. **Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions**. Environmental Science and Technology, 1997, v. 31, p. 233 – 239.

BIESTER, H.; ZIMMER, H. **Solubility and changes of mercury binding forms in contaminated soils after immobilization treatment**. Environmental Science and Technology, 1998, v. 32, p. 2755 – 2762.

BIESTER, H.; MÜLLER, G.; SCHÖLER, H.F. **Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants**. Science of the Total Environment, 2002, v. 284, p. 191 – 203.



BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F. **O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente**. Química Nova, 2004, v. 27 (4), p. 593 – 600.

BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; MATSCHULLAT, J. **Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil**. Environmental Geology, 2003, v. 4, p. 39 – 52.

BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; CAVALCANTI, J.A. **Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Revista da Escola de Minas, 2004, v. 57 (1), p. 45 – 51.

BORBA, R.P.; COSCIONE, A.R.; FIGUEIREDO, B.R.; ZAMBELLO, F. **Estudo da especiação de arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas**. Química Nova, 2009, v. 32 (4), p. 970 – 975.

BORGES JR, M.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; DUSSIN, T. M.; AMIM JR, J. **Distribuição e formas de ocorrência de zinco em solos no município de Vazante – MG**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2008a, v. 32, p. 2183 – 2194.

BORGES JR, M.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; DUSSIN, T. M.; ABRAHÃO, W. A. P. **Valores de referência local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áreas mineradas no município de Vazante – MG**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2008b, v. 32, p. 2883 – 2893.

BORTOLETO, G.G.; CADORE, S. **Determination of total inorganic arsenic in water using on-line pre-concentration and hydride generation-atomic absorption spectrometry**. Talanta, 2005, v. 67, p. 169 – 174.

BOYLAN, H.M.; RICHTER, R.C.; KINGSTON, H.M.S.; RICOTTA, A. **Rapid mercury analysis for the field: method development and application to natural gas utility sites**. Water, Air and Soil Pollution, 2001, v. 127, p. 255 – 270.

BRASIL. Ministério do Interior. **Lei Federal N° 6938/81**, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, DF: 1981.

BUNDSCHUH, J.; LITTER, M.I.; PARVEZ, F.; ROMÁN-ROSS, G.; NICOLLI, H.B.; JEAN, J.S.; LIU, C.W.; LÓPEZ, D.; ARMIENTA, M.A.; GUILHERME, L.G.R.; CUEVAS, A.G.; CORNEJO, L.; CUMBAL, L.; TOUJAGUEZ, R. **One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries**. Science of the Total Environment, 2012, v. 429, p. 2 – 35.

BURAK, D.L. **Geoquímica e distribuição de metais pesados em solos na região de Unaí, Paracatu e Vazante, MG**. Tese de Doutorado, UFV – Programa de Solos e Nutrição de Plantas, Viçosa (2008), 159 p.

CAMPOS, M.L.A.M. **Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos**. Campinas: Editora Átomo, 2010, 209 p.

CARABANTES, A.G.; DE FERNICOLA, N.A.G.G. **Arsénico en el agua de bebida: un problema de salud pública**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, 2003, v. 39, p. 365 – 372.

CBHPARACATU – COMITÊ DA SUB-BACIA HIDROGRÁFICA MINEIRA DO RIO PARACATU. **Plano Diretor de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Paracatu**. 2006. Disponível em: <[http://comites.igam.mg.gov.br/new/index.php?option=com\\_content&task=view&id=875&Itemid=819](http://comites.igam.mg.gov.br/new/index.php?option=com_content&task=view&id=875&Itemid=819)> Acesso em: 27/03/2013.

CCME – CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Arsenic**. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999a, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

CCME – CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Mercury**. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999b, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

CEBRIAN, M.E.; ALBORES, A.; AQUILAR, M.; BLAKELY, E. **Chronic arsenic poisoning in the North of Mexico**. Human Toxicology, 1983, v. 2, p. 121 – 133.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2ª ed. Campinas: Editora UNICAMP, 2003, 207 p.

CHAKRABORTY, A.K.; SAHA, K.C. **Arsenical dermatosis from tubewell water in West Bengal**. Indian Journal of Medical Research, 1987, v. 85, p. 326 – 334.

CHEN, S.L.; DZENG, S.R.; YANG, M.H.; CHIU, K.H.; SHICH, G.M.; WAI, C.M. **Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan**. Environmental Science and Technology, 1994, v. 28, p. 877 – 881.

CIPRIANI, H.N. **Respostas morfofisiológicas de plantas de *Acacia magium* Willd. e *Mimosa caesalpiniaefolia* Benth., inoculadas com rizóbio e micorriza arbuscular, sob efeito de arsênio**. Dissertação de Mestrado, UFV – Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Viçosa (2011), 68 p.

CIZDZIEL, J.V.; TOLBERT, C.; BROWN, G. **Direct analysis of environmental and biological samples for total mercury with comparison of sequential atomic absorption and fluorescence measurements from a single combustion event**. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, v. 65 (2), p. 176 – 180.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **Resolução nº 344/2004**, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Brasília, DF: 2004.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **Resolução nº 357/2005**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF: 2005.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **Resolução nº 396/2008**, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, DF: 2008.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **Resolução nº 397/2008**, de 03 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, DF: 2008.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **Resolução nº 420/2009**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF: 2009.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **Resolução nº 430/2011**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, DF: 2011.

COSTA JR., C.N. **Caracterização mineralógica dos diferentes tipos de minérios e concentrado de flotação da mina Morro do Ouro, Paracatu, MG**. Dissertação de Mestrado, UnB – Instituto de Geociências, Brasília (1997).

COSTLEY, C.T.; MOSSOP, K.F.; DEAN, J.R.; GARDEN, L.M.; MARSHALL, J.; CARROLL, J. **Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation**. Analytica Chimica Acta, 2000, v. 405, p. 179 – 183.

CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Arsênio**. 2003. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/pgagem/puerto/arsenio.pdf>>. Acesso em 25/02/2013.

CSAVINA, J.; FIELD, J.; TAYLOR, M.P.; GAO, S.; LANDÁZURI, A.; BETTERTON, E.A.; SÁEZ, A.E. **A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations**. Science of the Total Environment, 2012, v. 433, p. 58 – 73.

DE JONGE, M.; TEUCHIES, J.; MEIRE, P.; BLUST, R.; BERVOETS, L. **The impact of increased oxygen conditions on metal-contaminated sediments part I: Effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability**. Water Research, 2012, v. 46, p. 2205 – 2214.

DEDINA, J.; TSALEV, D. **Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1995, 526 p.

DESCHAMPS, E.; CIMINELLI, V.S.T.; LANGE, F.T.; MATSCHULLAT, J.; RAUE, B.; SCHMIDT, H. **Soil and sediment geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil**. Journal of Soils and Sediments, 2002, v. 2 (4), p. 216 – 222.

DESCHAMPS, E.; MATSCHULLAT, J. **Arsênio antrópico e natural: Um estudo em regiões do Quadrilátero Ferrífero**. Belo Horizonte: FEAM – Fundação Estadual de Meio Ambiente, 2007, 330 p.

DUFFUS, J.H. **Toxicologia Ambiental**. Barcelona: Ediciones Omega, 1983, 173 p.

DUFFUS, J.H. **“Heavy metals – a meaningless term?”** Pure and Applied Chemistry, 2002, v. 74 (5), p. 793 – 807.

DURÃO JÚNIOR, W.A.; CASTRO, C.A.; WINDMÖLLER, C.C. **Mercury reduction studies to facilitate the thermal decontamination of phosphor powder residues from spent fluorescent lamps**. Waste Management, 2008, v. 28, p. 2311 – 2319.

DURÃO JÚNIOR, W.A.; PALMIERI, H.E.L.; TRINDADE, M.C.; BRANCO, O.E.A.; CARVALHO FILHO, C.A.; FLEMING, P.M.; SILVA, J.B.B.; WINDMÖLLER, C.C. **Speciation, distribution and transport of mercury in contaminated soils from Descoberto, Minas Gerais, Brazil**. Journal of Environmental Monitoring, 2009, v. 11, p. 1056 – 1063.

DURÃO JÚNIOR, W.A. **Especiação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos contaminados do município de Descoberto, Minas Gerais**. Tese de doutorado, UFMG – Departamento de Química, Belo Horizonte (2010), 113 p.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA / Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997, 212 p.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento: Mapeamento das áreas irrigadas por pivôs centrais no Estado de Minas Gerais.** 2011. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/57934/1/bol-40.pdf>>. Acesso em 06/01/2013.

EPA – **A Guidance Manual to Support the Assessment of Contaminated Sediments in Freshwater Ecosystems.** United States: 2002.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia.** 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1998, 602 p.

FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J.R.; GRASSI, M.T.; FADINI, P.S. **Controle da qualidade na determinação potenciométrica de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) utilizando adições de padrão.** Química Nova, 2012, v. 35 (4), p. 832 – 836.

FARIAS, S.S.; CASA, V.A.; VÁSQUEZ, C.; FERPOZZI, L.; PUCCI, G.N.; COHEN, I.M. **Natural Contamination with arsenic and other trace elements in ground waters or Argentine Pampean Plain.** Science of the Total Environment, 2003, v. 309, p. 187 – 199.

FERGUSON, J.E. **The Heavy Elements – Chemistry, Environment Impact and Health Effects.** Oxford, England: Pergamon Press, 1990, 614 p.

FIGUEIREDO, B.R. **Minérios e Ambiente.** Campinas: Editora UNICAMP, 2010, 399p.

FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. **Evaluation of distribution, mobility and binding behavior of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study.** Science of the total Environment, 2004, v. 330, p. 115 - 129.

FRENTIU, T.; VLAD, S.N.; PONTA, M.; BACIU, C.; KASLER, I.; CORDOS, E. **Profile distribution of As (III) and As (V) species in soil and groundwater in Bozanta Area,** Chemical Paper, 2007, v. 61, p. 186 – 193.

GOERING, P.L.; APOSHIAN, H.V.; MASS, M.J.; CEBRIÁN, M.; BECK, B.D.; WAALKES, M.P. **The enigma of arsenic carcinogenesis: Role of metabolism.** Toxicological Sciences, 1999, v. 49, p. 5 – 14.

GONZALVEZ, A.; CERVERA, M.L.; ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. **A review of non-chromatographic methods for speciation analysis.** Analytica Chimica Acta, 2009, v. 636, p. 129 – 157.

GUEDES, J.A. **Teores geoquímicos em sedimentos de fundo do Rio Jundiá, Macaíba/RN.** Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities Research Medium, 2012, v. 3 (1), p. 70 – 79.

GURGEL, B.S. **Avaliação de impactos ambientais por estudo geoquímico na Bacia do Córrego Rico, Paracatu – MG.** Dissertação de Mestrado, UnB – Instituto de Geociências, Brasília (2007), 98 p.

HERBELLO-HERMELO, P.; CASTRO, F.M.; BERMEJO-BARRERA, P. **Evaluation of direct determination of mercury in whole human blood using a mercury analyzer.** Atomic Spectroscopy, 2011, v. 32 (3), p. 102 – 106.

HOPENHAYN-RICH, C.; BIGGS, M.L.; KALMAN, D.A.; MOORE, L.E.; SMITH, A.H. **Arsenic methylation patterns before and after change from high to lower arsenic concentrations in drinking water.** Environmental Health Perspectives, 1996, v. 104, p. 1200 – 1207.

HOPENHAYN-RICH, C.; BIGGS, M.L.; SMITH, A.H. **Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina**. International Journal of Epidemiology, 1998, v. 27, p. 561 – 569.

HOWARI, F.M.; BANAT, K.M. **Assessment of Fe, Zn, Cd, Hg, and Pb in the Jordan and Yarmouk River sediments in relation to their physicochemical properties and sequential extraction characterization**. Water, Air and Soil Pollution, 2001, v. 132, p. 43 – 59.

HUANG, J.; ILGEN, G. **Blank values, adsorption, pre-concentration, and sample preservation for arsenic speciation of environmental water samples**. Analytica Chimica Acta, 2004, v. 512, p. 1 – 10.

HUANG, R.; GAO, S.; WANG, W.; STAUNTON, S.; WANG, G. **Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China**. Science of the Total Environment, 2006, v. 368, p. 531 – 541.

HUBNER, R.; ASTIN, K.B.; HERBERT, R.J.H. **Comparison of sediment quality guidelines (SQGs) for the assessment of metal contamination in marine and estuarine environments**. Journal of Environmental Monitoring, 2009, v. 11, p. 713 – 722.

IBRAM – INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira**. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000284.pdf> >. Acesso em 20/02/2013.

IGAM – INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS – Projeto Águas de Minas. **Resumo da avaliação da qualidade das águas**. 2008.

IGAM – INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. **Monitoramento da Qualidade das águas superficiais na Bacia do Rio São Francisco e afluentes em 2009 – Relatório Anual**. 2010.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientações sobre validação de métodos e ensaios químicos**, 2006 (revisado – 2007).

IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis**. Pure Applied Chemistry, 2002, v. 74 (5), p. 835 – 855.

KELLY, J.G.; HAN, F.X.; SU, Y.; XIA, Y.; PHILIPS, V.; SHI, Z.; MONTS, D.L.; PICHARDO, S.T.; XIA, K. **Rapid determination of mercury in contaminated soil and plant samples using portable mercury direct analyzer without sample preparation, a comparative study**. Water, Air and Soil Pollution, 2012, v. 223, p. 2361 – 2371.

KENG, J.C.W.; UEHARA, G. **Chemistry, mineralogy and taxonomy of oxysols and ultisols**. Proceedings of the Soil and Crop Science Society of Florida, 1974, v. 33, p. 119 – 126.

KRUG, F.J. **Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª ed. Piracicaba: editado por Francisco José Krug, 2008, 340 p.

LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T. **Mobility of As(III) and As(V) on soils**. In: C. Young C. (Editor) **Minor Elements 2000 SME**, USA, 2000, p. 191 – 198.

LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T. **Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents**. Water Research, 2004, v.38, p. 2087 – 2094.

LEERMARKERS, M.; BAEYENS, W.; DE GIETER, M.; SMEDTS, B.; MEERT, C.; DE BISSCHOP, H.C.; MORABITO, R.; QUEVAUVILLER, PH. **Toxic arsenic compounds in**

**environmental samples: speciation and validation**, Trends in Analytical Chemistry, 2006, v. 25 (1), p. 1 – 10.

LEIVA G., M.A.; MORALES, S.; SEGURA, R. **Comparative measurements and their compliance with standards of total mercury analysis in soil by cold vapour and Thermal Decomposition, Amalgamation and Atomic Absorption Spectrometry**. Water, Air and Soil Pollution, 2013, v. 224, p. 1390 – 1403.

LIANG, P.; PENG, L.; YAN, P. **Speciation of As(III) and As(V) in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction separation and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry**. Microchimica Acta, 2009, v. 166, p. 47 – 52.

LIAO, V.H.; CHU, Y.; SU, Y.; LIN, P.; HWANG, Y.; LIU, C.; LIAO, C.; CHANG, F.; YU, C. **Assessing the mechanisms controlling the mobilization of arsenic in the arsenic contaminated shallow alluvial aquifer in the blackfoot disease endemic area**. Journal of Hazardous Materials, 2011, v. 197, p. 397 – 403.

LIMA, E.A.M. **Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do Rio Botafogo, Pernambuco**. Tese de Doutorado, UFPE, Recife (2008), 172 p.

LIMA, E.A.R.; SIQUEIRA, G.W.; LIMA, W.N. **Utilização dos critérios de avaliação ambiental de metais pesados nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas**. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi – Ciências Naturais, 2006, v. 1 (1), p. 105 – 114.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. Caldwell, New Jersey: The Blackburn Press, 2001, 449 p.

LOMAX, C.; LIU, W.; WU, L.; XUE, K.; XIONG, J.; ZHOU, J.; MCGRATH, S.P.; MEHARG, A.A.; MILLER, A.J.; ZHAO, F. **Methylated arsenic species in plants originate from soil microorganisms**. New Phytologist, 2012, v. 193, p. 665 – 672.

LOPES, A.S.; ABREU, C.A. **Micronutrientes na agricultura brasileira: Evolução histórica e futura**. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v.1, 352 p.

LOSKA, K.; WIECHULA, D. **Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir**. Chemosphere, 2003, v. 51, p. 723 – 733.

MACAROVSKA, G.T.; BORTOLETO, G.G.; CADORE, S. **Silica modified with zirconium oxide for on-line determination of inorganic arsenic using a hydride generation-atomic absorption system**. Talanta, 2007, v. 71, p. 1150 – 1154.

MACHADO, F.M.V.F.; CANNIATTI-BRAZACA, S.G.; PIEDADE, S.M.S. **Avaliação da disponibilidade de ferro em ovo, cenoura e couve e em suas misturas**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2006, v. 26, p. 610 – 618.

MACHADO, P.L.O.A.; CAMPOS, A.C.; SANTOS, F.S. **Métodos de preparo de amostras e de determinação de carbono em solos tropicais**. Rio de Janeiro: Circular Técnica 19 MAPA / EMBRAPA, 2003.

MAGGI, C.; BERDUCCI, M. T.; BIANCHI, J.; GIANI, M.; CAMPANELLA, L. **Methylmercury determination in marine sediment and organisms by direct mercury analyzer**. Analytica Chimica Acta, 2009, v. 641, p. 32 – 36.

MAITY, S.; CHAKRAVARTY, S.; THAKUR, P.; GUPTA, K. K.; BHATTACHARJEE, S.; ROY, B. C. **Evaluation and standardization of a simple HG AAS method for rapid speciation**

**of As(III) and As(V) in some contaminated groundwater samples of West Bengal, India.** Chemosphere, 2004, v. 54, p. 1199 – 1206.

MANDAL, B.K.; SUZUKI, K.T. **Arsenic round the world: a review.** Talanta, 2002, v. 58, p. 201 – 235.

MATOS, W.O.; NÓBREGA, J.A.; SOUZA, G.B.; NOGUEIRA, A.R.A. **Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica.** Química Nova, 2008, v. 31 (6), p. 1450 – 1454.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. **Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil.** Applied Geochemistry, 2000, v. 15 (2), p. 181 – 190.

MCBRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of soils.** New York: Oxford University, 1994, 406 p.

MELLO, J.W.V.; ROY, W.R.; TALBOTT, J.L.; SCOTT, J.; STUCKI, J.W. **Mineralogy and Arsenic mobility in arsenic-rich Brazilian soils and sediments.** Journal of Soils and Sediments, 2006, v. 6 (1), p. 9 – 19.

MELLO, J.W.V.; TALBOTT, J.L.; SCOTT, J.; ROY, W.R.; STUCKI, J.W. **Arsenic speciation in arsenic-rich Brazilian soils from gold mining sites under anaerobic incubation.** Environmental Science and Pollution Research, 2007, v. 14 (6), p. 388 – 396.

MELO, M.C.A.; ASSUNÇÃO, W.L. **Bacia do Rio Paracatu: Regime pluviométrico X Consumo de água por pivô central.** Uberlândia: XII Seminário de Iniciação Científica - UFU, 2008.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo.** 3ª ed. Porto Alegre: editado por Egon José Meurer, 2008, 285 p.

MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.F. **Compostos de mercúrio: Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte.** Química Nova, 2000, v. 23 (4), p. 487 – 495.

MISHRA, S.; TRIPATHI, R.M.; BHALKE, S.; SHUKLA, V.K.; PURANIK, V.D. **Determination of methylmercury and mercury(II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry.** Analytica Chimica Acta, 2005, v. 551, p. 192 – 198.

MONTEIRO, L.V.S.; BITTENCOURT, J.S.; JULIANI, C.; OLIVEIRA, T.F. **Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil.** Ore Geology Reviews, 2006, v. 28, p. 201 – 234.

MORAES, A.M.F.; ABREU JÚNIOR, C.H.; RIBEIRO, A.C.S.; FERNANDES, H.M.G. **Determinação de mercúrio em alface por ICP-MS.** 15º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – Universidade de São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.usp.br/siicusp/Resumos/15Siicusp/3505.pdf>.

MORAES, D.P. **Análise de especiação de arsênio por HG AAS com aprisionamento criogênico e uso de multiatomizador.** Tese de doutorado, UFSM – Departamento de Química, Santa Maria (2010), 141 p.

MORETTO, A.; CADORE, S. **Determination of arsenic in food samples by hydride generation – atomic absorption spectrometry.** Microchimica Acta, 2004, v. 146, p. 239 – 244.

- MULHOLLAND, D.S. **Geoquímica aplicada à avaliação da qualidade de sistemas aquáticos da Bacia do Rio Paracatu (MG)**. Dissertação de Mestrado, UnB – Instituto de Geociências, Brasília (2009), 95 p.
- MULLHOLLAND, D.S.; BOAVENTURA, G.R.; ARAÚJO, D.F. **Modelo geoquímico aplicado à avaliação da qualidade de água da Bacia do Alto Curso do Rio Paracatu – MG**. Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology, 2010, v. 14 (2), p. 39 – 46.
- MULLHOLLAND, D.S.; BOAVENTURA, G.R.; ARAÚJO, D.F. **Geological and anthropogenic influences on sediment metal composition in the upper Paracatu River Basin, Brazil**. Environmental Earth Sciences, 2012, v. 67 (5), p. 1307 – 1317.
- NALI, C.; BALDUCCI, E.; FRATI, L.; PAOLI, L.; LOPPI, S.; LORENZINI, G. **Lettuce plants as bioaccumulators of trace elements in a community of central Italy**. Environmental Monitoring Assessment, 2009, v. 149, p. 143 – 149.
- NASCENTES, C.C. **Efeitos de composto de lixo urbano na disponibilidade e absorção de metais pesados em alface**. Dissertação de Mestrado, UFV, Viçosa (1998), 98 p.
- NASCIMENTO, L.V.; VON SPERLING, M. **Os padrões brasileiros de qualidade das águas e os critérios para proteção da vida aquática, saúde humana e animal**, disponível em: <http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST405/Aqua.pdf>, acessado em 15/05/2011.
- NETO, J.M.M.; MOITA, G.C. **Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados**. Química Nova, 1998, v. 21 (4), p. 467 – 469.
- NGUYEN, K.P.; ITOI, R. **Source and release mechanism of arsenic in aquifers of Mekong Delta, Vietnam**. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, v. 103, p. 58 – 69.
- NGUYEN, V.A.; BANG, S.; VIET, P.H.; KIM, K.W. **Contamination of groundwater and risk assessment for arsenic exposure in Hanam province, Vietnam**. Environment International, 2009, v. 35, p. 466 – 472.
- NICKSON, R.T.; MACARTHUR, J.M.; BURGESS, W.G.; AHMED, K.M.; RAVENSCROFT, P.; RAHMAN, M. **Arsenic poisoning in Bangladesh groundwater**. Nature, 1998, v. 395, p. 338.
- NICKSON, R.T.; MACARTHUR, J.M.; RAVENSCROFT, P.; BURGESS, W.G.; AHMED, K.M. **Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal**. Applied Geochemistry, 2000, v. 15, p. 403 – 413.
- NIZOLI, E.C.; LUIZ-SILVA, W. **O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil**. Química Nova, 2009, v. 32 (2), p. 365 – 372.
- NOMURA, C.S.; SILVA, C.S.; OLIVEIRA, P.V. **Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: uma revisão**. Química Nova, 2008, v. 31 (1), p. 104 – 113.
- NRIAGU, J.O. **Arsenic in the environment, part II: Human health and ecosystems**. New York: John Wiley & Sons, 1994, p 1 – 16.
- OLIVEIRA, M.R. **Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais**. Tese de Doutorado, UFMG – Instituto de Geociências, Belo Horizonte (2007), 150 p.



- ONO, F.B. **Bioacessibilidade de arsênio em área de mineração de ouro, Paracatu (MG)**. Dissertação de Mestrado, UFLA – Programa de Ciência do Solo, Lavras (2009), 70 p.
- ONO, F.B.; GUILHERME, L.R.G.; MENDES, L.A.; CARVALHO, G.S. **Replication of an IVG protocol to estimate bioaccessible arsenic in materials from a gold mining area in Brazil**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2012a, v. 36, p. 1355 – 1360.
- ONO, F.B.; GUILHERME, L.R.G.; PENIDO, E.S.; CARVALHO, G.S.; HALE, B.; TOUJAGUEZ, R.; BUNDSCHUH, J. **Arsenic bioaccessibility in a gold mining area: a health risk assessment for children**. Environmental Geochemistry and Health, 2012b, v. 34, p. 457 – 465.
- PALMIERI, H.E.L. **Distribuição, especiação e transferência de Hg e As para a biota em áreas do sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG**. Tese de Doutorado, UFOP – Departamento de Geologia da Escola de Minas, Ouro Preto (2006), 172 p.
- PANTA, Y.M.; QIAN, S.; CROSS, C.L.; CIZDZIEL, J.V. **Mercury content of whole cigarettes, cigars and chewing tobacco packets using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, v. 83, p. 7 – 11.
- PEREIRA, J.C.; SILVA, A.K.G.; JÚNIOR, H.A.N.; SILVA, E.P.; LENA, J.C. **Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais**. Química Nova, 2007, v. 30 (5), p. 1249 – 1255.
- PHUONG, N.M.; KANG, Y.; SAKURAI, K.; SUGIHARA, M.; KIEN, C.N.; BANG, N.D.; NGOC, H.M. **Arsenic contamination in groundwater and its possible sources in Hanam, Vietnam**. Environmental Monitoring Assessment, 2012, v. 184, p. 4501 – 4515.
- PONTES, F.V.M.; CARNEIRO, M.C.; VAITSMAN, D.S.; MONTEIRO, M.I.C.; NETO, A.A.; TRISTÃO, M.L.B.; GUERRANTE, M.F. **Comparative study of sample decomposition methods for the determination of total Hg in crude oil and related products**. Fuel Processing Technology, 2013, v. 106, p. 122 – 126.
- POPP, M.; HANN, S.; KOELLENSPERGER, G. **Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled mass spectrometry – a review**, Analytica Chimica Acta, 2010, v. 668, p. 114 – 129.
- PU, X.; CHEN, B.; HU, B. **Solvent bar microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of inorganic arsenic in water samples**, Spectrochimica Acta Part B, 2009, v. 64, p. 679 – 684.
- QIAN, J.; ZHANG, L.; CHEN, H.; HOU, M.; NIU, Y.; XU, Z.; LIU, H. **Distribution of mercury pollution and its source in the soils and vegetables in Guilin Area, China**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, v. 83, p. 920 – 925.
- QU, W.; KELDERMAN, P. **Heavy metal contents in the Delft canal sediments and suspended solids of the River Rhine: multivariate analysis for source tracing**. Chemosphere, 2001, v. 45, p. 919 – 925.
- RADOJEVIC, M.; BASHKIN, V.N. **Practical Environmental Analysis**. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry. 1999. 464 p.
- REYES, M.N.M.; CERVERA, M.L.; CAMPOS, R.C.; DE LA GUARDIA, M. **Non-chromatographic speciation of toxic arsenic in vegetables by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction**. Talanta, 2008, v. 75, p. 811 – 816.

- REZENDE, P.S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco**. Dissertação de Mestrado, UFMG – Departamento de Química, Belo Horizonte (2009), 97 p.
- RIBEIRO JÚNIOR, E.S. **Adsorção e dessorção de arsênio em solos e substratos de mineração de ouro e práticas de mitigação de drenagem ácida em colunas de lixiviação**. Dissertação de Mestrado, UFV – Programa de Solos e Nutrição de Plantas, Viçosa (2002), 102 p.
- RIVAS, R.E.; LÓPEZ-GARCÍA, I.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. **Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry**, Spectrochimica Acta Part B, 2009, v. 64, p. 329 – 333.
- ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004, 154 p.
- RODRIGUES, L.C.V. **Estudo da disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimentos no Vale do Ribeira - SP**. Tese de doutorado, UFF – Instituto de Química, Niterói (2008), 133 p.
- SAMPAIO, A.C.S. **Metais pesados na água e sedimentos dos rios da Bacia do Alto Paraguai**. Dissertação de Mestrado, UFMS, Campo Grande (2003), 66p.
- SANTANA FILHO, S.D.S. **Distribuição de arsênio e oxidação de materiais sulfetados de águas de mineração de ouro no Estado de Minas Gerais**. Tese de doutorado, UFV – Programa de Solos e Nutrição de Plantas, Viçosa (2005), 177 p.
- SANTOS, M.J. **O ouro e a dialética territorial em Paracatu: Opulência e Resistência**. Dissertação de Mestrado, UnB – Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Planejamento e Gestão Ambiental, Brasília (2012), 193 p.
- SANTOS, R.C. **Análise qualitativa e quantitativa de mercúrio em sedimentos e solos da área de garimpo de ouro de Minas Gerais**. Dissertação de Mestrado, UFMG – Departamento de Química, Belo Horizonte (2004), 74 p.
- SARKAR, A.; KAZY, S.K.; SAR, P. **Characterization of arsenic resistant bacteria from arsenic rich groundwater of West Bengal, India**. Ecotoxicology, 2013, v. 22, p. 363 – 376.
- SCHEFFER, E.W.; SODRÉ, F.F.; GRASSI, M.T. **Fatores que governam a especiação de cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição dos sulfetos solúveis**. Química Nova, 2007, v. 30 (2), p. 332 – 338.
- SEGNINI, A.; SANTOS, L.M.; SILVA, W.T.L.; MARTIN-NETO, L.; BORATO, C.E.; MELO, W.J.; BOLONHEZI, D. **Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (latossolos)**. Química Nova, 2008, v. 31 (1), p. 94 - 97.
- SENA, M.M.; POPPI, R.J.; FRIGHETO, R.T.S.; VALARINI, P.J. **Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos**. Química Nova, 2000, v. 23 (4), p. 547 – 556.
- SENA, M.M.; FRIGHETO, R.T.S.; VALARINI, P.J.; TOKESHI, H.; POPPI, R.J. **Discrimination of management effects on soil parameters by using principal component analysis: a multivariate analysis case study**. Soil & Tillage Research, 2002, v. 67, p. 171 – 181.
- SEVÁ-FILHO, O.; RICK, A. T. **O ambiente do planeta, o trabalho humano, a produção e a poluição**, 2003, disponível em <http://www.fem.unicamp.br/~seva/apostSevaRick.PDF> acessado em 15/05/2011.

- SILVA, J.; MELLO, J.W.V.; GASPARON, M.; ABRAHÃO, W.A.P.; CIMINELLI, V.S.T.; JONG, T. **The role of Al-goethites on arsenate mobility**. *Water Research*, 2010, v. 44, p. 5684 – 5692.
- SILVA, J.; MELLO, J.W.V.; GASPARON, M.; ABRAHÃO, W.A.P. **Effects on competing anions and iron bioreduction on arsenic desorption**. *Water, Air and Soil Pollution*, 2012, v. 223, p. 5707 – 5717.
- SINGH, S.; KUMAR, M. **Heavy metal load of soil, water and vegetables in peri-urban Delhi**. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, v. 120, p. 79 – 91.
- SINHA, S.; SINAM, G.; MISHRA, R. K.; MALLICK, S. **Metal accumulation, growth, antioxidants and oil yield of *Brassica juncea* L. exposed to different metals**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, v. 73, p. 1352 – 1361.
- SMITH, A.H.; HOPENHAYN-RICH, C.; BATES, M.N.; GOEDEN, H.M.; HERTZ-PICCIOTTO, I.; DUGGAN, H. M.; WOOD, R.; KOSNETT, M.J.; SMITH, M. T. **Cancer risks from arsenic in drinking water**. *Environmental Health Perspectives*, 1992, v. 97, p. 259 – 267.
- SOUSA, M.D. **Utilização de aspectos regulatórios internacionais como fundamento para indicadores de gestão: Estabelecimento de um indicador progressivo de vazamentos e derramamentos (IPVD) através da aplicação de elementos das leis (Acts) Americanas CERCLA e SARA**. In: II Workshop Gestão Integrada: Risco e Sustentabilidade, 2006, São Paulo – Centro Universitário SENAC.
- STEAD-DEXTER, K.; WARD, N.I. **Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater**. *Science of the Total Environment*, 2004, v. 334-335, p. 271 – 277.
- SUN, F.; DEMPSEY, B.A.; OSSEO-ASARE, K.A. **As(V) and As(III) reactions on pristine and on surface-oxidized pyrite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, v. 388, p. 170 – 175.
- TAKASE, I.; PEREIRA, H.B.; LUNA, A.S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R.C. **A geração química de vapor em espectrometria atômica**. *Química Nova*, 2002, v. 25 (6B), p. 1132 - 1144.
- TANNÚS, M.B.; PIMENTEL, P.F.; CASTRO E SILVA, M.E.M.; MOREIRA, C.V.R.; OLIVEIRA, E.C. **Projeto Paracatu: Concepção e Resultados Preliminares**. In: Jornada Ambiental sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal em Iberoamérica, 2001, Lima, Peru.
- TORRES, D.P.; MARTINS-TEIXEIRA, M.B.; SILVA, E.F.; QUEIROZ, H.M. **Method development for the control determination of mercury in seafood by solid-sampling thermal decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry (TDA AAS)**. *Food Additives and contaminants Part A – Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2012, v. 29 (4), p. 625 – 632.
- TSENG, W.P.; CHU, H.M.; HOW, S.W.; FONG, J.M.; LIN, C.S.; YEH, S. **Prevalence of skin cancer in and endemic area of chronic arsenicism in Taiwan**. *Journal of the National Cancer Institute*, 1968, v. 40, p. 453 – 463.
- TUZEN, M.; SAYGI, K.O.; KARAMAN, I.; SOYLAK, M. **Selective speciation and determination of inorganic arsenic in water, food and biological samples**. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, v. 48, p. 41 – 46.
- UMBUZEIRO, G.A.; KUMMROV, F.; REI, F.F.C. **Toxicologia, padrões de qualidade e a legislação**. *INTERFACEHS – Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente*, São Paulo, v. 5 (1), jan/abr 2010.

US EPA. **Method 200.8 – Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma – mass spectrometry**. United States: 1994.

VAHTER, M. **Mechanisms of arsenic biotransformation**. Toxicology, 2002, 181 – 182, p. 211 – 217.

VALLE, C.M. **Especiação, quantificação, distribuição e comportamento redox do mercúrio em alguns solos da região de Manaus, AM**. Tese de Doutorado, UFMG – Departamento de Química, Belo Horizonte (2005), 136 p.

VALLE, C.M.; SANTANA, G.P.; WINDMÖLLER, C.C. **Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis**. Chemosphere, 2006, v. 65, p. 1966 – 1975.

VIEIRA, E.C.; KAMOGAWA, M.Y.; LEMOS, S.G.; NÓBREGA, J.A.; NOGUEIRA, A.R.A. **Decomposição de amostras de solos assistida por radiação micro-ondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2005, v. 29, p. 547 – 553.

VIEIRA, M.A.; GRINBERG, P.; BOBEDA, C.R.R.; REYES, M.N.M.; CAMPOS, R.C. **Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: a review**. Spectrochimica Acta Part B, 2009, v. 64, p. 459 – 476.

WELCH, A.H.; WESTJOHN, D.B.; HELSEL, D.R.; WANTY, R.B. **Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and Geochemistry**. Ground Water, 2000, v. 38, p. 589 – 604.

WINDMÖLLER, C.C. **Especiação de mercúrio em solos contaminados por análise de termodesorção acoplada à absorção atômica**. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas (1996), 107 p.

WINDMÖLLER, C.C.; SANTOS, R.C.; ATHAYDE, M.; PALMIERI, H.E.L. **Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro no Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Química Nova, 2007, v. 30 (5), p. 1088 – 1094.

[www.ana.gov.br](http://www.ana.gov.br) Acesso em 21/11/2012.

[www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br) Acesso em 21/11/2012.

[www.codexalimentarius.net/](http://www.codexalimentarius.net/) Acesso em 19/11/2012.

[www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br) Acesso em 26/03/2013.

[www.fao.org.br/](http://www.fao.org.br/) Acesso em 19/11/2012.

[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br) Acesso em 21/03/2013.

[www.ibram.org.br](http://www.ibram.org.br) Acesso em 26/03/2013.

[www.igam.mg.gov.br](http://www.igam.mg.gov.br) Acesso em 21/11/2012.

[www.kinross.com.br/](http://www.kinross.com.br/) Acesso em: 28/03/2013.

[www.milestonesrl.com/analytical/](http://www.milestonesrl.com/analytical/) Acesso em: 10/04/2013.

[www.who.int/en/](http://www.who.int/en/) Acesso em 19/11/2012.

YAN, D.; YANG, L.; WANG, Q. **Alternative thermodiffusion interface for simultaneous speciation of organic and inorganic lead and mercury species by capillary GC-ICP-MS using tri-n-propyl-lead chloride as an internal standard**. Analytical Chemistry, 2008, v. 80 (15), p. 6104 – 6109.

YU, K.; TSAI, L.; CHEN, S.; HO, S. **Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments**. Water Research, 2001, v. 35 (17), p. 4086 – 4094.

ZHENG, N.; WANG, Q.; ZHENG, D. **Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc Plant in China via consumption of vegetables.** Science of the Total Environment, 2007, v. 383, p. 81 – 89.

## 8 – PERSPECTIVAS FUTURAS

A Bacia do Rio Paracatu caracteriza-se por clima seco com poucas chuvas e temperaturas elevadas durante a maior parte do ano, teores naturais elevados de As, Cr, Cu, Pb e Zn em solos, abrigando grandes mineradoras em seu território, recebendo despejos de efluentes domésticos e industriais sem tratamento em seus afluentes, e provavelmente ainda é afetada por atividades garimpeiras ilegais, apresentando trechos de rios assoreados.

Feitas essas considerações, são dadas algumas sugestões para continuidade deste trabalho:

- Realizar novas coletas incluindo outros pontos da Bacia do Rio Paracatu.
- Monitorar periodicamente a concentração de As nas águas da região.
- Realizar estudos de especiação de As em sedimentos.
- Realizar estudos de especiação de espécies orgânicas de Hg nos sedimentos.
- Determinar As, Cr, Cu, Pb e Zn em solos, hortaliças e água de irrigação da mesma área.
- Realizar estudos de especiação de As nas hortaliças que possam auxiliar na compreensão dos processos de translocação e biotransformação nessas plantas.
- Realizar estudos sobre translocação de As e Hg em hortaliças envolvendo solos e águas de irrigação de Paracatu, para avaliar a distribuição desses elementos nas partes das plantas a partir da absorção pelas raízes bem como a influência da deposição atmosférica local na assimilação desses elementos por essas plantas.
- Determinar As e Hg na atmosfera da cidade de Paracatu.
- Realizar estudos envolvendo amostras ambientais em cidades vizinhas para estimar a extensão da área impactada.
- Realizar estudos com amostras biológicas (sangue, urina, cabelo) para avaliar riscos de exposição da população a esses contaminantes.
- Realizar estudos estatísticos com registros de enfermidades, internações e concentrações de As e Hg em água e ar.

## **ANEXO A – MAPAS**

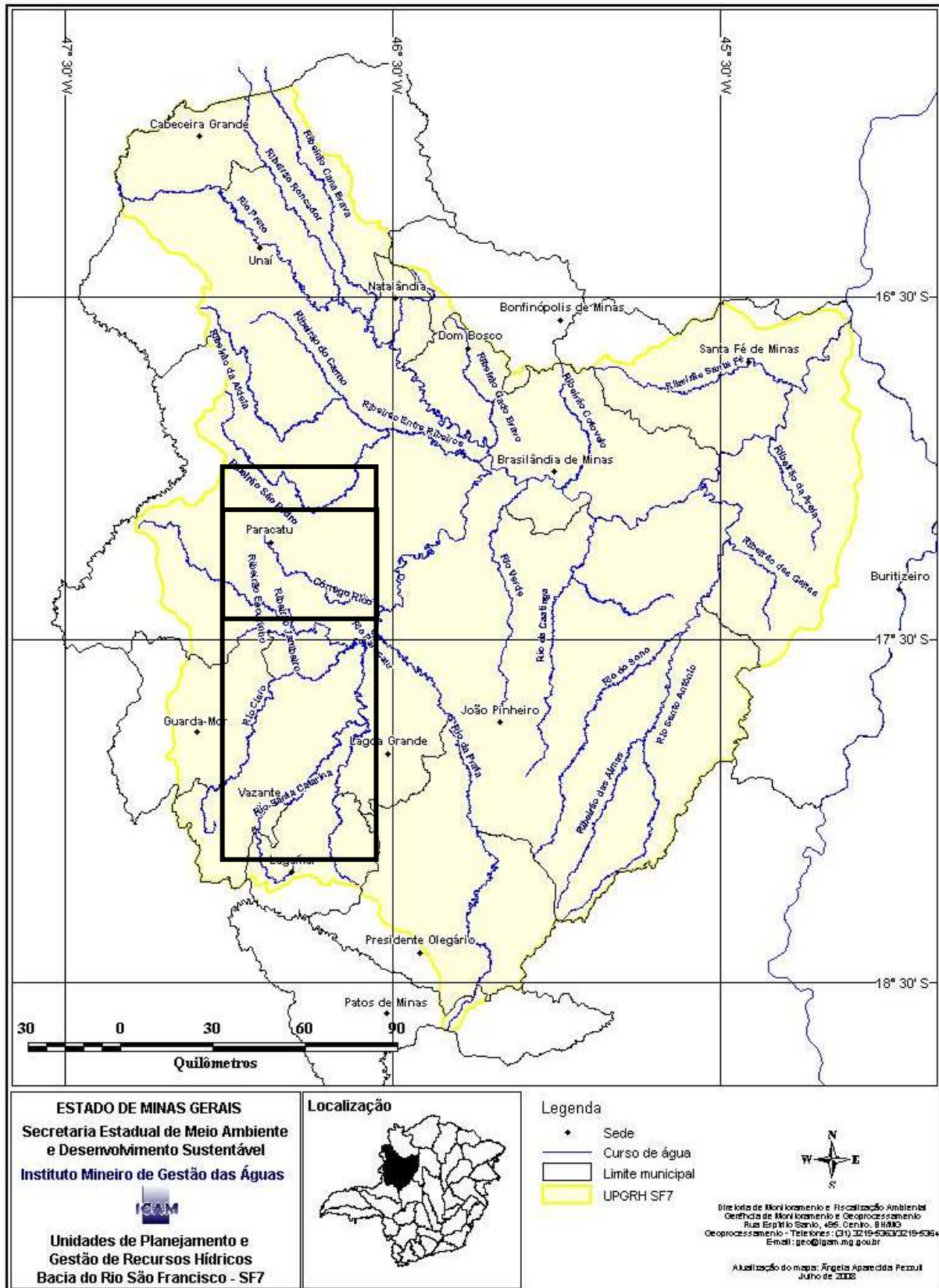
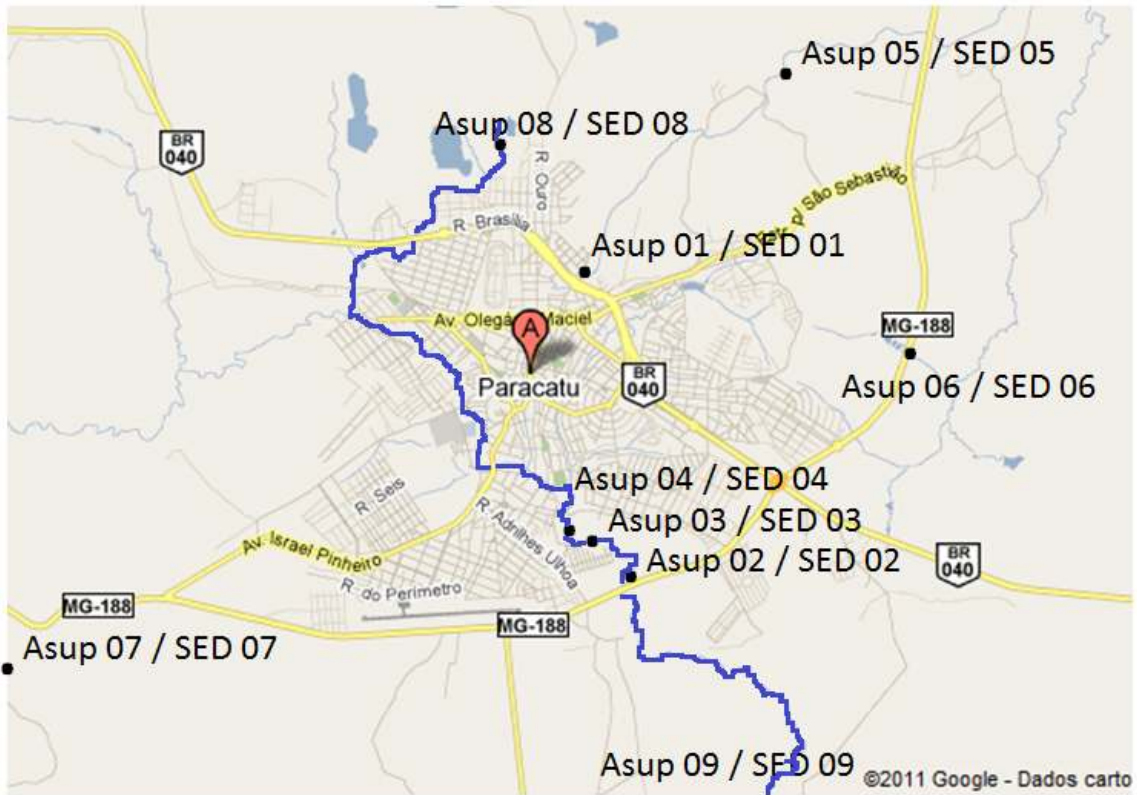


Figura A1. Mapa Hidrográfico da Bacia do Rio Paracatu.





**Figura A2.** Mapa Urbano do Município de Paracatu – Pontos de Coleta de Água Superficial e Sedimento.



**Figura A3.** Mapa Urbano do Município de Paracatu – Pontos de Coleta de Água Subterrânea e de “Bica”.

## **ANEXO B – FOTOS**

Identificação do Ponto de Coleta: Ponto 01 – Asep 01/SED 01

**Córrego São Gonçalo**

Área Urbana

Latitude: S 17 °12'698"

Longitude: W 46 °53'462"



**2011**

Identificação do Ponto de Coleta: Ponto 02 – Asup 02/SED 02

**Córrego Rico**

MG-188 – Sentido Guarda-Mor

Latitude: S 17°14'413"

Longitude: W 46°51'697"



**2008**



**2011**

Identificação do Ponto de Coleta: Ponto 03 – Asep 03/SED 03

**Córrego Rico**

Área Urbana

Latitude: S 17°13'868"

Longitude: W 46°52'471"

**2011**



Identificação do Ponto de Coleta: Ponto 04 – Asup 04/SED 04

**Córrego Rico**

Área Urbana

Latitude: S 17°13'057"

Longitude: W 46°53'427"



**2010**

**2011**

Identificação do Ponto de Coleta: Ponto 05 – Asep 05/SED 05

**Córrego São Domingos**

Área Rural

Latitude: S 17°12'081"

Longitude: W 46°51'551"



**2011**

Identificação do Ponto de Coleta: Ponto 06 – Asup 06/SED 06

**Ribeirão Neto**

MG-188 Sentido Unai

Latitude: S 17°08'856"

Longitude: W 46°49'443"



**2011**



Identificação do Ponto de Coleta: Ponto 07 – Asup 07/SED 07

**Ribeirão Santa Izabel**

MG-188 Sentido Guarda-Mor

Latitude: S 17°15'360"

Longitude: W 46°57'662"



**2011**

Identificação do Ponto de Coleta: Ponto 08 – Asup 08/SED 08

**Córrego Rico**

Área Urbana

Latitude: S 17°12'249"

Longitude: W 46°52'500"

(Acesso)



**2011**



Identificação do Ponto de Coleta: Ponto 09 – Asup 09/SED 09

**Córrego Rico**

BR-040 – Sentido João Pinheiro

Latitude: S 17°18'15"

Longitude: W 46°46'15"



**2010**



**2011**

Identificação do Ponto de Coleta: Abica 01

**Córrego Rico**

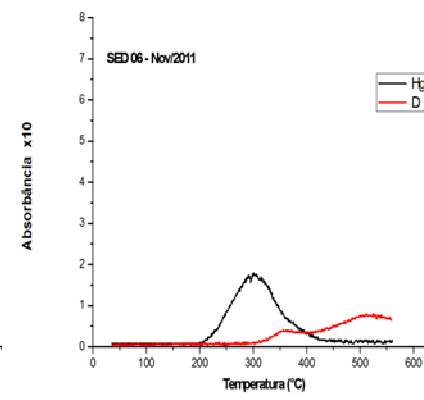
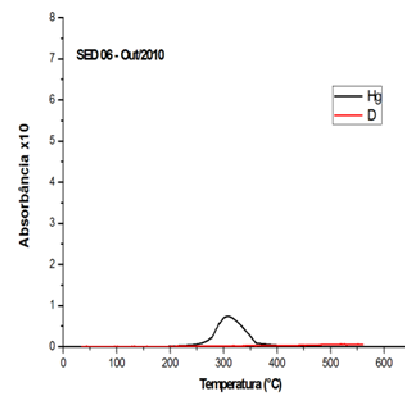
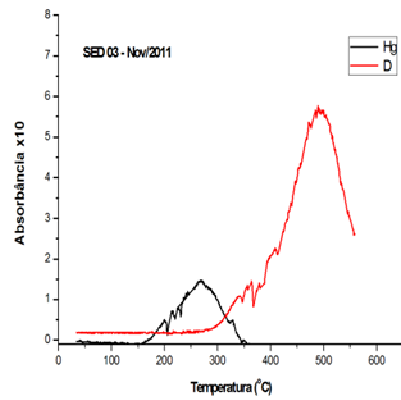
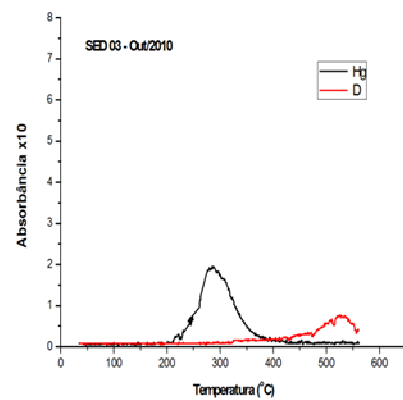
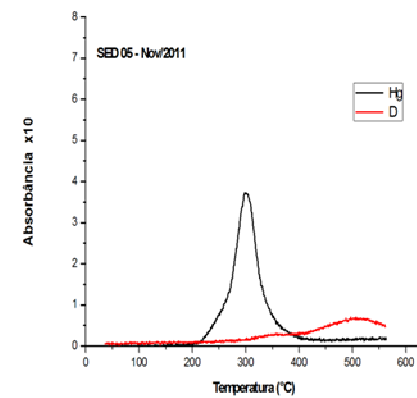
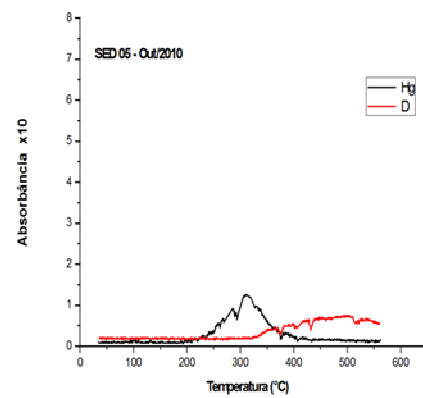
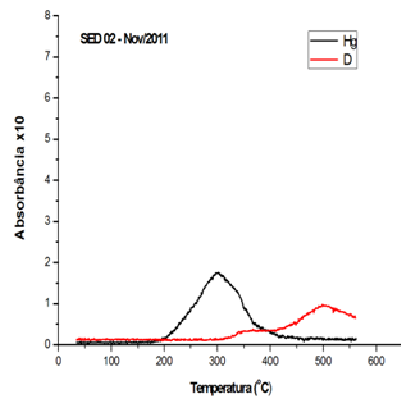
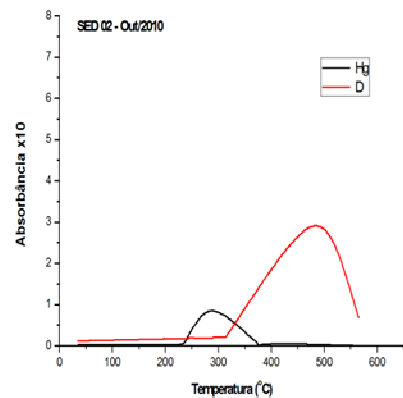
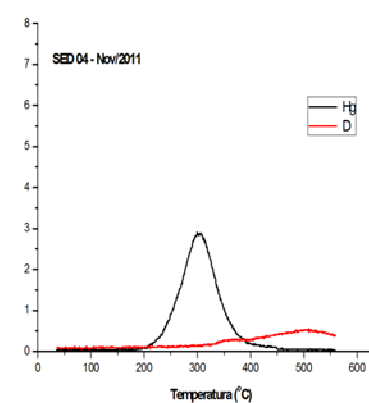
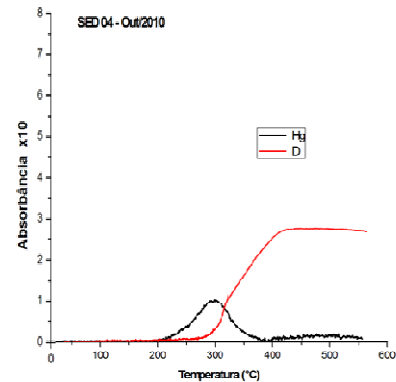
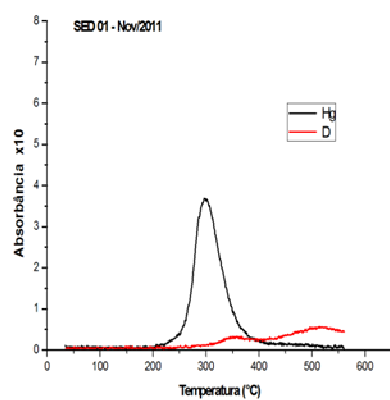
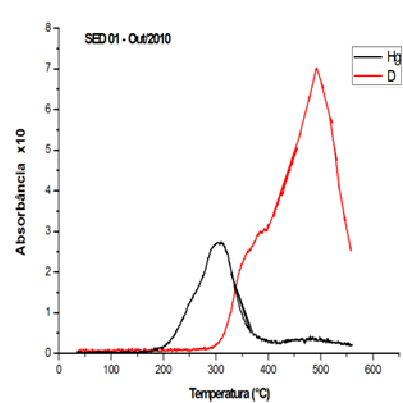
BR-040 – Sentido Brasília

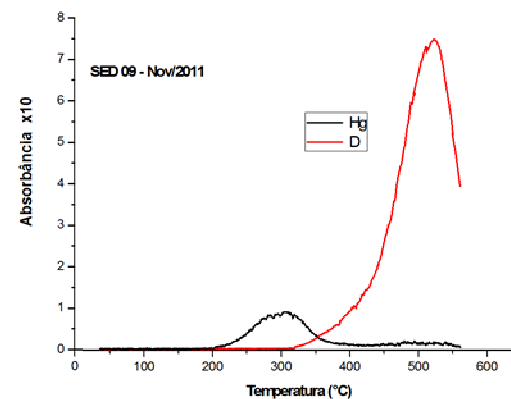
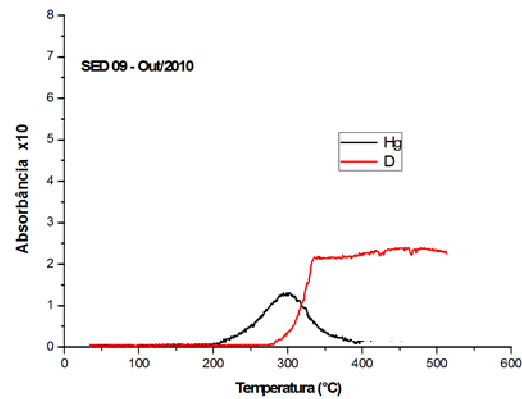
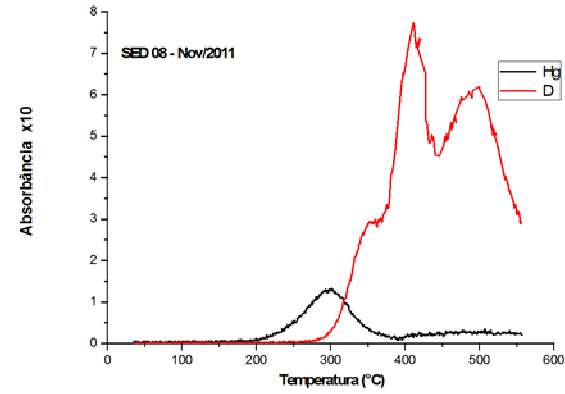
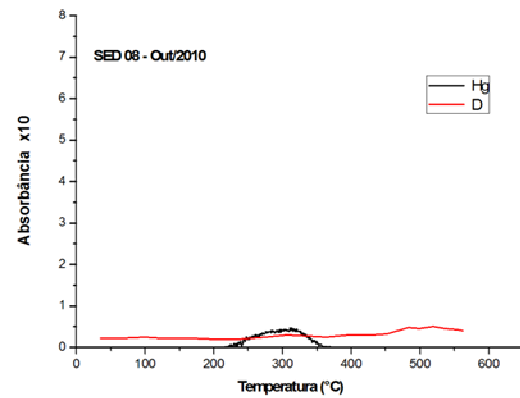
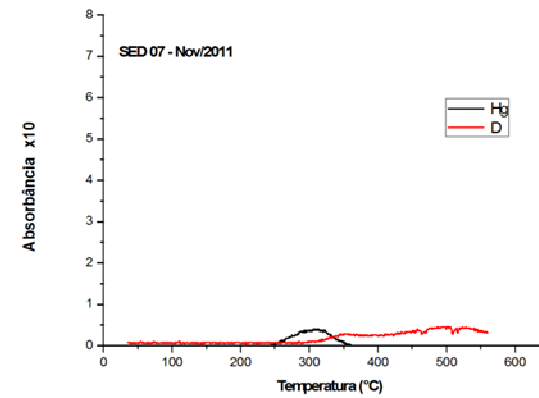
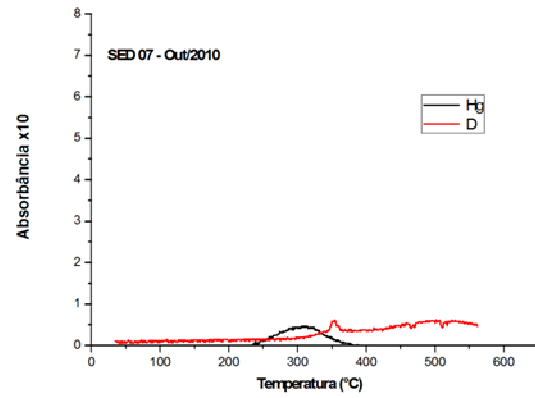
Latitude: S 17°11'503"

Longitude: W 46°55'355"



## **ANEXO C – TERMOGRAMAS**





## **ANEXO D – TABELAS DE CORRELAÇÃO DE PEARSON**



Tabela D1. Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados em amostras de sedimentos de nove pontos do município de Paracatu. (P < 0,05 e N=18)

	Al	As	Ba	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	pH água	Delta pH	PCZ	% < 0,063 mm	% MO
Al	1,00	<b>0,43</b>	0,35	0,20	-0,03	-0,15	-0,05	0,12	-0,24	-0,31	<b>-0,67</b>	<b>-0,50</b>	<b>-0,45</b>	<b>-0,46</b>	<b>-0,52</b>	0,35	-0,37
As		1,00	0,17	0,27	0,22	0,28	<b>0,41</b>	<b>0,45</b>	0,21	-0,16	-0,26	-0,33	0,05	0,00	0,04	0,14	<b>-0,51</b>
Ba			1,00	0,12	-0,20	0,15	<b>-0,61</b>	-0,08	0,24	0,04	<b>-0,59</b>	-0,39	0,04	-0,25	-0,07	0,04	<b>-0,55</b>
Co				1,00	-0,27	0,02	-0,20	0,07	0,07	-0,06	-0,40	-0,17	-0,02	-0,16	-0,08	0,24	-0,11
Cr					1,00	<b>0,75</b>	0,29	0,04	-0,13	<b>0,63</b>	<b>0,53</b>	<b>0,81</b>	0,13	0,15	0,16	-0,27	-0,08
Cu						1,00	-0,12	-0,11	0,11	<b>0,84</b>	0,23	<b>0,95</b>	0,19	0,24	0,24	-0,19	-0,21
Fe							1,00	<b>0,51</b>	0,12	-0,26	0,30	0,06	0,15	0,14	0,17	-0,23	0,29
Hg								1,00	0,38	-0,29	-0,11	-0,13	0,07	-0,35	-0,09	-0,35	-0,27
Mn									1,00	0,15	-0,06	-0,16	<b>0,41</b>	0,00	0,29	<b>-0,53</b>	0,05
Ni										1,00	<b>0,48</b>	<b>0,88</b>	0,14	0,26	0,21	-0,21	0,07
Pb											1,00	<b>0,71</b>	0,39	0,40	<b>0,45</b>	-0,41	<b>0,46</b>
Zn												1,00	0,22	0,29	0,28	-0,31	<b>0,51</b>
pH água													1,00	<b>0,51</b>	<b>0,94</b>	-0,23	0,04
Delta pH														1,00	<b>0,78</b>	0,19	0,09
PCZ															1,00	-0,09	0,06
% < 0,063 mm																1,00	-0,15
% MO																	1,00

Tabela D2. Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados em amostras de águas superficiais e subterrâneas coletadas no município de Paracatu. (P < 0,05 e N=28)

	pH	Temperatura	Eh	OD	Al	As Total	As(III)	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
pH	1,00	0,23	<b>-0,87</b>	0,29	0,02	<b>0,40</b>	<b>0,36</b>	0,16	0,00	-0,19	0,05	0,09	-0,14	-0,21	0,25	0,06	0,16	0,05
Temperatura		1,00	-0,35	-0,11	<b>0,48</b>	0,19	0,29	<b>0,48</b>	-0,07	<b>0,38</b>	<b>0,58</b>	<b>0,50</b>	0,33	<b>0,40</b>	<b>0,47</b>	0,26	<b>0,48</b>	-0,22
Eh			1,00	-0,16	-0,06	-0,36	<b>-0,38</b>	-0,24	-0,04	0,17	-0,11	-0,14	0,11	0,18	-0,32	-0,12	-0,18	-0,02
OD				1,00	-0,30	-0,16	0,25	-0,33	<b>-0,36</b>	-0,21	-0,38	-0,31	-0,33	-0,24	<b>-0,48</b>	<b>-0,40</b>	-0,23	0,30
Al					1,00	<b>0,65</b>	0,23	0,11	0,30	0,35	<b>0,80</b>	<b>0,92</b>	<b>0,56</b>	<b>0,44</b>	<b>0,79</b>	<b>0,81</b>	<b>0,95</b>	-0,14
As Total						1,00	<b>0,43</b>	-0,02	0,15	0,04	<b>0,56</b>	<b>0,66</b>	<b>0,37</b>	0,12	<b>0,61</b>	<b>0,53</b>	<b>0,72</b>	-0,18
As(III)							1,00	0,01	-0,14	0,30	0,26	0,18	0,26	0,32	0,11	0,04	0,26	0,10
Ba								1,00	-0,06	<b>0,42</b>	<b>0,38</b>	0,07	0,23	<b>0,40</b>	0,31	0,01	0,10	-0,12
Cd									1,00	0,01	0,22	0,35	0,10	0,05	<b>0,48</b>	<b>0,77</b>	0,30	0,12
Co										1,00	<b>0,70</b>	0,29	<b>0,73</b>	<b>0,99</b>	0,22	0,19	0,26	-0,14
Cr											1,00	<b>0,83</b>	<b>0,78</b>	<b>0,75</b>	<b>0,70</b>	<b>0,66</b>	<b>0,79</b>	<b>-0,38</b>
Cu												1,00	<b>0,60</b>	<b>0,38</b>	<b>0,83</b>	<b>0,85</b>	<b>0,92</b>	-0,30
Fe													1,00	<b>0,77</b>	<b>0,45</b>	<b>0,43</b>	<b>0,49</b>	-0,27
Mn														1,00	0,29	0,27	0,35	-0,13
Ni															1,00	<b>0,81</b>	<b>0,81</b>	-0,06
Pb																1,00	<b>0,81</b>	-0,13
Se																	1,00	-0,23
Zn																		1,00

Tabela D3. Coeficientes de correlação de Pearson para todos os parâmetros determinados em amostras de sedimentos e alguns parâmetros de água superficial de nove pontos do município de Paracatu. (P < 0,05 e N=18)

	Al	As	Ba	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	pH sed	Delta pH	PCZ	% < 0,063 mm
Al	1,00	<b>0,43</b>	0,35	0,20	-0,03	-0,15	-0,05	0,12	-0,24	-0,31	<b>-0,67</b>	<b>-0,50</b>	<b>-0,45</b>	<b>-0,46</b>	<b>-0,52</b>	0,35
As		1,00	0,17	0,27	0,22	0,28	<b>0,41</b>	<b>0,45</b>	0,21	-0,16	-0,26	-0,33	0,05	0,00	0,04	0,14
Ba			1,00	0,12	-0,20	0,15	<b>-0,61</b>	-0,08	0,24	0,04	<b>-0,59</b>	-0,39	0,04	-0,25	-0,07	0,04
Co				1,00	-0,27	0,02	-0,20	0,07	0,07	-0,06	-0,40	-0,17	-0,02	-0,16	-0,08	0,24
Cr					1,00	<b>0,75</b>	0,29	0,04	-0,13	<b>0,63</b>	<b>0,53</b>	<b>0,81</b>	0,13	0,15	0,16	-0,27
Cu						1,00	-0,12	-0,11	0,11	<b>0,84</b>	0,23	<b>0,95</b>	0,19	0,24	0,24	-0,19
Fe							1,00	<b>0,51</b>	0,12	-0,26	0,30	0,06	0,15	0,14	0,17	-0,23
Hg								1,00	0,38	-0,29	-0,11	-0,13	0,07	-0,35	-0,09	-0,35
Mn									1,00	0,15	-0,06	-0,16	<b>0,41</b>	0,00	0,29	<b>-0,53</b>
Ni										1,00	<b>0,48</b>	<b>0,88</b>	0,14	0,26	0,21	-0,21
Pb											1,00	<b>0,71</b>	0,39	0,40	<b>0,45</b>	-0,41
Zn												1,00	0,22	0,29	0,28	-0,31
pH sed													1,00	<b>0,51</b>	<b>0,94</b>	-0,23
Delta pH														1,00	<b>0,78</b>	0,19
PCZ															1,00	-0,09
% < 0,063 mm																1,00
% MO																
Eh água																
OD																
pH água																
As Total água																
As(III) água																
Fe - água																

Continuação Tabela D3. Coeficientes de correlação de Pearson para todos os parâmetros determinados em amostras de sedimentos e alguns parâmetros de água superficial de nove pontos do município de Paracatu. (P < 0,05 e N=18)

	% MO	Eh água	OD	pH água	As Total água	As(III) água	Fe - água
Al	-0,37	0,08	-0,32	-0,44	-0,07	-0,09	0,18
As	<b>-0,51</b>	-0,13	-0,38	0,05	0,28	0,38	0,28
Ba	<b>-0,55</b>	-0,33	0,19	0,16	-0,29	-0,23	-0,13
Co	-0,11	-0,20	-0,23	0,14	0,32	-0,18	0,04
Cr	-0,08	-0,18	-0,05	0,19	0,11	0,25	-0,17
Cu	-0,21	-0,38	-0,08	0,39	0,03	0,15	-0,20
Fe	0,29	0,26	-0,06	-0,22	0,19	<b>0,61</b>	0,03
Hg	-0,27	0,11	0,34	-0,18	-0,24	<b>0,47</b>	-0,28
Mn	0,05	-0,18	0,31	0,32	-0,06	0,46	-0,41
Ni	0,07	-0,24	0,11	0,42	-0,11	-0,04	-0,38
Pb	<b>0,46</b>	-0,17	0,20	0,34	0,28	0,34	-0,25
Zn	<b>0,51</b>	-0,35	0,06	0,38	-0,02	0,30	-0,37
pH sed	0,04	-0,33	0,04	0,27	0,30	<b>0,49</b>	0,10
Delta pH	0,09	-0,08	-0,18	0,25	0,38	0,19	0,30
PCZ	0,06	-0,27	-0,05	0,30	0,38	0,44	0,20
% < 0,063 mm	-0,15	0,02	<b>-0,56</b>	-0,13	0,33	-0,42	<b>0,62</b>
% MO	1,00	0,33	-0,12	-0,19	0,05	0,02	-0,05
Eh água		1,00	0,09	<b>-0,57</b>	-0,32	-0,37	0,27
OD			1,00	0,11	<b>-0,54</b>	0,05	<b>-0,64</b>
pH água				1,00	0,41	0,23	-0,40
As Total água					1,00	0,18	0,41
As(III) água						1,00	-0,30
Fe - água							1,00

Tabela D4. Coeficientes de correlação de Pearson para todos os parâmetros determinados em água superficial e alguns parâmetros de sedimentos de nove pontos do município de Paracatu. (P < 0,05 e N=18)

	pH água	Temp	Eh	OD	Al – água	As Total água	As(III) água	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe – água	Mn – água
pH água	1,00	-0,02	<b>-0,53</b>	0,07	0,11	0,43	0,19	<b>0,56</b>	0,16	0,12	0,22	0,08	-0,37	0,06
Temperatura		1,00	-0,24	-0,16	<b>0,61</b>	0,34	0,39	0,13	0,42	0,36	<b>0,53</b>	<b>0,61</b>	0,22	0,47
Eh			1,00	0,14	-0,18	-0,35	-0,34	<b>-0,69</b>	-0,31	-0,11	-0,34	-0,21	0,23	-0,11
OD				1,00	-0,40	<b>-0,55</b>	0,02	-0,12	<b>-0,56</b>	<b>-0,52</b>	<b>-0,59</b>	<b>-0,49</b>	<b>-0,63</b>	<b>-0,48</b>
Al – água					1,00	<b>0,72</b>	0,09	0,20	<b>0,82</b>	<b>0,67</b>	<b>0,91</b>	<b>0,94</b>	<b>0,54</b>	<b>0,87</b>
As Total água						1,00	0,18	<b>0,51</b>	<b>0,66</b>	<b>0,63</b>	<b>0,85</b>	<b>0,71</b>	0,42	<b>0,70</b>
As(III) água							1,00	0,24	-0,15	0,06	0,01	0,01	-0,28	0,16
Ba								1,00	0,27	0,26	0,36	0,20	-0,10	0,19
Cd									1,00	<b>0,75</b>	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>	<b>0,61</b>	<b>0,76</b>
Co										1,00	<b>0,78</b>	<b>0,73</b>	<b>0,64</b>	<b>0,87</b>
Cr											1,00	<b>0,95</b>	<b>0,62</b>	<b>0,86</b>
Cu												1,00	<b>0,68</b>	<b>0,89</b>
Fe – água													1,00	<b>0,70</b>
Mn – água														1,00
Ni														
Pb														
Se														
Zn														
pH Sed														
Delta pH														
PCZ														
% < 0,063 mm														
% MO														
Al – Sed														
As – Sed														
Fe – Sed														
Mn – Sed														

Continuação Tabela D4. Coeficientes de correlação de Pearson para todos os parâmetros determinados em água superficial e alguns parâmetros de sedimentos de nove pontos do município de Paracatu. (P < 0,05 e N=18)

	Ni	Pb	Se	Zn	pH Sed	Delta pH	PCZ	% < 0,063 mm	% MO	Al - Sed	As - Sed	Fe - Sed	Mn - Sed
pH água	0,19	0,14	0,26	-0,23	0,20	0,20	0,23	-0,05	-0,16	-0,37	0,11	-0,15	0,22
Temperatura	<b>0,54</b>	<b>0,56</b>	<b>0,62</b>	-0,29	0,45	<b>0,68</b>	<b>0,62</b>	0,20	0,07	0,00	-0,03	0,23	-0,10
Eh	-0,29	-0,27	-0,30	0,36	-0,26	-0,02	-0,20	-0,07	0,31	-0,04	-0,20	0,18	-0,05
OD	<b>-0,57</b>	<b>-0,50</b>	-0,38	<b>0,62</b>	-0,01	-0,22	-0,10	<b>-0,55</b>	-0,10	-0,29	-0,36	-0,02	0,27
Al – água	<b>0,90</b>	<b>0,94</b>	<b>0,96</b>	-0,19	0,23	<b>0,56</b>	0,40	<b>0,58</b>	0,02	-0,16	0,11	0,24	-0,27
As Total água	<b>0,78</b>	<b>0,70</b>	<b>0,76</b>	-0,39	0,32	0,39	0,40	0,34	0,05	-0,08	0,29	0,20	-0,06
As(III) água	0,00	-0,04	0,14	0,03	<b>0,47</b>	0,16	0,41	-0,39	0,04	-0,04	0,43	<b>0,69</b>	0,45
Ba	0,32	0,24	0,32	-0,26	0,36	0,10	0,30	0,05	-0,37	-0,11	0,13	-0,27	0,12
Cd	<b>0,94</b>	<b>0,95</b>	<b>0,84</b>	<b>-0,61</b>	0,09	0,47	0,26	<b>0,81</b>	-0,07	-0,02	0,23	-0,11	-0,35
Co	<b>0,84</b>	<b>0,71</b>	<b>0,77</b>	<b>-0,56</b>	0,06	<b>0,63</b>	0,30	<b>0,55</b>	-0,32	-0,02	<b>0,49</b>	0,14	-0,33
Cr	<b>0,99</b>	<b>0,96</b>	<b>0,94</b>	<b>-0,50</b>	0,26	<b>0,56</b>	0,43	<b>0,67</b>	-0,07	-0,05	0,28	0,07	-0,26
Cu	<b>0,96</b>	<b>0,97</b>	<b>0,93</b>	-0,40	0,29	<b>0,58</b>	0,45	<b>0,64</b>	-0,02	-0,11	0,22	0,11	-0,21
Fe – água	<b>0,67</b>	<b>0,61</b>	<b>0,50</b>	-0,33	0,17	0,36	0,27	<b>0,60</b>	-0,08	-0,11	0,25	-0,02	-0,37
Mn – água	<b>0,89</b>	<b>0,83</b>	<b>0,89</b>	-0,28	0,25	<b>0,61</b>	0,44	<b>0,52</b>	-0,18	-0,09	0,47	0,32	-0,15
Ni	1,00	<b>0,97</b>	<b>0,94</b>	<b>-0,52</b>	0,25	<b>0,60</b>	0,44	<b>0,68</b>	-0,15	-0,07	0,32	0,06	-0,32
Pb		1,00	<b>0,93</b>	-0,42	0,21	<b>0,54</b>	0,38	<b>0,72</b>	-0,04	-0,11	0,17	0,03	-0,32
Se			1,00	-0,30	0,31	<b>0,66</b>	<b>0,51</b>	<b>0,58</b>	-0,14	-0,17	0,23	0,21	-0,27
Zn				1,00	0,03	-0,31	-0,10	-0,45	0,06	-0,22	-0,30	0,26	0,20
pH Sed					1,00	0,47	<b>0,93</b>	-0,13	-0,02	-0,36	0,19	0,25	0,38
Delta pH						1,00	<b>0,76</b>	0,32	-0,01	-0,37	0,14	0,19	-0,04
PCZ							1,00	0,04	-0,02	-0,42	0,20	0,26	0,26
% < 0,063 mm								1,00	-0,08	0,20	0,01	-0,32	<b>-0,57</b>
% MO									1,00	-0,24	-0,42	0,29	0,31
Al – Sed										1,00	0,26	-0,15	-0,27
As – Sed											1,00	0,38	0,25
Fe – Sed												1,00	0,30
Mn – Sed													1,00

Tabela D5. Coeficientes de correlação de Pearson para As e Hg em amostras de águas superficiais e subterrâneas, sedimentos e hortaliças coletadas no município de Paracatu. (P < 0,05 e N=17)

	Umidade	As Hortaliça	Hg Hortaliça	As Total Asup	As(III) Asup	As Total Asub	As Sed	Hg Sed
Umidade	1,00	<u>-0,38</u>	<b>-0,73</b>	0,06	<b>-0,52</b>	-0,36	-0,44	-0,47
As Hortaliça		1,00	0,21	<u>0,44</u>	0,20	<b>0,57</b>	0,18	-0,18
Hg Hortaliça			1,00	0,10	<b>0,55</b>	0,03	0,38	<u>0,42</u>
As Total Asup				1,00	0,33	0,27	0,26	-0,28
As(III) Asup					1,00	0,00	<b>0,53</b>	0,45
As Total Asub						1,00	0,17	-0,20
As Sed							1,00	<b>0,79</b>
Hg Sed								1,00

## **ANEXO E – ARTIGOS**



Total and trivalent inorganic arsenic determination in water samples by selective hydride generation atomic absorption spectrometry

Patrícia Sueli Rezende, Leticia Malta Costa, Cláudia Carvalhinho Windmöller\*

*Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brazil, CEP 31270-901.*

\*Corresponding author:

Cláudia C. Windmöller ([claudiaufmg@hotmail.com](mailto:claudiaufmg@hotmail.com))

Telephone fax: +55-31-3409-5725

**ABSTRACT:** The development of methodologies to quantify inorganic arsenic species is relevant due to the physical and chemical properties of each species, such as mobility and toxicity. In this study, a methodology was optimized and validated for inorganic arsenic speciation using selective hydride generation coupled to atomic absorption spectrometry (HG AAS). For As(III) determination, the samples were diluted in citrate buffer, 0.1 mol L<sup>-1</sup> citric acid (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) was used as the acid carrier and NaBH<sub>4</sub> was used as the hydride generation reagent. For total As determination, the samples were pre-reduced using thiourea and were introduced into the HG AAS using 10% v/v HCl as the acid carrier. The As(V) concentration was estimated from the difference between the total and As(III) concentrations. After validation of the methodology, surface and ground water samples from an impacted gold mining area were analyzed. The total As concentration ranged from 1.6 µg L<sup>-1</sup> to 113 µg L<sup>-1</sup>. After speciation analysis, a predominance of pentavalent species was observed, ranging from 51% to 81%. After optimization of the instrumental conditions, arsenic quantification was performed using solutions in a lower concentration than those described in the literature.

**Keywords:** arsenic, speciation, water samples, hydride generation.

Artigo Aceito pelo Brazilian Journal of Analytical Chemistry – BrJAC - em 17/06/2013.

Arsenic mobility in sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil

Patrícia Sueli Rezende, Letícia Malta Costa, Cláudia Carvalhinho Windmüller\*

*Departamento de Química, IEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Pampulha,  
Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901.*

Letícia M. Costa ([leticia@qui.ufmg.br](mailto:leticia@qui.ufmg.br))

Cláudia C. Windmüller ([claudiaufmg@hotmail.com](mailto:claudiaufmg@hotmail.com))

\*Corresponding Author:

Patrícia S. Rezende ([clicpatricia@yahoo.com.br](mailto:clicpatricia@yahoo.com.br))

Fone fax: +55-31-3409-5725

**ABSTRACT:** Paracatu River Basin, MG, Brazil, houses long areas of irrigated agriculture and gold, lead and zinc mining activities. This region presents prevalence of sulfide minerals, and a natural occurrence of high levels of arsenopyrite. In this work, superficial water and groundwater, sediments and local greens samples were collected in October/2010 and in November/2011 and analyzed to evaluate the As distribution, mobility and transport in these environmental compartments. All the sediment samples and 37% of the water samples from rivers and streams of Paracatu presented concentrations above the established quality standards by national and international environmental organizations. Most greens samples presented As concentrations within the normal range for plants and offer no risk of poisoning to living beings. It was verified that there is correlation between the concentrations in water, sediment and greens samples. Although the As concentrations in sediments are elevated, they show low mobility to other environmental compartments.

**Keywords:** arsenic, mobility, sediment, Paracatu River Basin.

Artigo submetido ao periódico Ecotoxicology and Environmental Safety em 01/08/2013.