EDUARDO VINÍCIUS VIEIRA VAREJÃO

DISTRIBUIÇÃO E MOBILIDADE DE ARSÊNIO E METAIS PESADOS EM RIBEIRÕES DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

EDUARDO VINÍCIUS VIEIRA VAREJÃO

DISTRIBUIÇÃO E MOBILIDADE DE ARSÊNIO E METAIS PESADOS EM RIBEIRÕES DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 29 de janeiro de 2008.

Prof. Antônio Augusto Neves

Profª. Maria do Carmo Hespanhol da Silva

Profª. Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz

Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Co-orientador)

Prof. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

Wxw|vÉ xáàx àÜtutÄ{É õ Å|Ç{t xáÑÉát] Éw|x{? tÉá Åxâá
Ñt|á VÄtâwxv| x ` tÜ|t? x tÉ Åxâ |ÜÅûÉ] âÇ|Ç{É? ÑÉÜ
àÉwÉ tÑÉ|É? |ÇvxÇà|äÉ x vÉÇy|tÇ†tA

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade a mim concedida;

Ao CNPq e à FAPEMIG, pelo suporte financeiro;

Ao Professor Carlos Roberto Bellato, pela orientação, confiança e amizade;

Aos Professores Maurício Paulo Ferreira Fontes e Jaime Wilson Vargas de Mello, por todo o apoio e contribuição;

A todos os professores que comigo compartilharam uma parcela de seus conhecimentos;

A todos os colegas do Laboratório de Química Ambiental, pelo convívio e pelas contribuições dadas ao bom andamento de todo o trabalho;

Aos Funcionários do Departamento de Química, em especial ao Ricardo, à Marisa e à Onesina, por todo o suporte oferecido;

Aos meus pais, Claudeci e Maria, e ao meu irmão Juninho, pela longa história de caminhada, apoio, respeito e incentivo de toda uma vida;

À minha esposa jodieh, pela cumplicidade, tolerância e incentivo. Pelos objetivos alcançados e por todos os projetos que ainda se realizarão.

A Deus, sobre tudo e sobre todos, por investir-me das faculdades necessárias para galgar mais um degrau na busca pelo conhecimento; pelo dom da vida, mais uma oportunidade para prosseguir na incansável e infinita senda do desenvolvimento moral e espiritual.

Â f öu|É ° ÖâxÅ uâávt t átuxwÉÜ|tA gÉÄÉ ° É Öâx tv{t à£@
Ät xÇvÉÇàÜtwÉAÊ

SUMÁRIO

	Página
Resumo	**x**
Abstract	**xii**
Lista de Abreviaturas	**xiv**
Lista de Figuras	**xvi**
Lista de Tabelas	**xviii**
1. Introdução	**1**
2. Revisão de Literatura	**9**
2.1. Arsênio	9
2.1.1. Ocorrência e distribuição	9
2.1.2. A liberação do arsênio para ambientes aquáticos	11
2.1.3. A especiação do arsênio na água	13
2.1.4. Distribuição do arsênio em sedimentos	17
2.1.5. Toxicidade dos compostos de arsênio	21
2.2. Metais pesados	25

2.2.1. Conceitos 25

2.2.2. Ocorrência, liberação e comportamento dos metais pesados em ambientes aquáticos 27

2.2.3. Mercúrio 28

2.2.3.1. Ocorrência, distribuição e liberação do Hg para o ambiente 28

2.2.3.2. O mercúrio em ambientes aquáticos 30

2.2.3.3. O mercúrio nos sedimentos 32

2.2.3.4. Bioacumulação e biomagnificação do mercúrio 33

2.2.3.5. O uso do mercúrio em garimpos de ouro 34

2.2.3.6. O “Caso Minamata” 35

2.2.3.7. Toxicidade do mercúrio 36

2.2.4. Cádmio 36

2.2.5. Chumbo 38

2.2.6. Cobalto 39

2.2.7. Cobre 40

2.2.8. Cromo 42

2.2.9. Níquel 44

2.2.10. Zinco 45

2.3. Legislação 47

2.4. O Quadrilátero Ferrífero 48

2.5. Métodos de extração seqüencial 54

2.6. O método BCR 63

2.7. A geração de hidretos na determinação de arsênio 69

3. Indução da redução do As(V) nos extratos obtidos pelo método BCR para a determinação do arsênio por HG-AAS 75

Resumo 75

Abstract 76

3.1. Introdução 77

3.2. Parte experimental 80

3.2.1. Vidrarias, reagentes e soluções 80

3.2.2. Equipamentos 80

3.2.3. Amostras de sedimentos 81

3.2.4. Extração seqüencial 81

3.2.5. Pré-redução do As(V) 83

3.2.6. Limites de detecção e quantificação 84

3.3. Resultados e discussão 85

3.3.1. Estudo das condições redutoras do As(V) nos extratos 85

3.3.2. Limites de detecção e quantificação 92

3.3.3. Avaliação da eficiência do método na recuperação do As 92

3.4. Conclusões 94

4. Distribuição e mobilidade de arsênio e metais pesados em água e sedimentos de ribeirões do Quadrilátero Ferrífero (MG) 96

Resumo 96

Abstract 97

4.1. Introdução 98

4.2. Material e métodos 102

4.2.1. Descrição do local de estudo 102

4.2.2. Reagentes, soluções e frascos 102

4.2.3. Equipamentos 103

4.2.4. Coleta, pré-tratamento e armazenamento das amostras 104

4.2.5. Determinação das características físico-químicas da qualidade da água 105

4.2.6. Determinação dos teores totais de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na água 107

4.2.7. Determinação dos teores de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na fração solúvel 108

4.2.8. Determinação dos teores de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no material particulado suspenso 108

4.2.9. Coeficientes de distribuição (K_d) 109

4.2.10. Caracterização físico-química e mineralógica dos sedimentos 109

4.2.10.1. pH 109

4.2.10.2. Carbono orgânico (processo Walkley-Black) 110

4.2.10.3. Nitrogênio total (método de Kjeldahl) 110

4.2.10.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) 111

4.2.10.5. Análise granulométrica 112

4.2.10.6. Análise mineralógica 112

4.2.10.7. Extração seqüencial de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn 113

4.2.10.8. Extração seqüencial de Hg 116

4.3. Resultados e discussão 119

4.3.1. Análise físico-química da qualidade da água 119

4.3.2. Análise de As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb e Zn na água 122

4.3.3. Caracterização físico-química e mineralógica dos sedimentos 125

4.3.4. Extração seqüencial de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos 128

4.3.5. Fracionamento do Hg nos sedimentos 138

5.4. Conclusões 144

Referências bibliográficas **147**

Apêndices **179**

Apêndice A 180

Apêndice B 182

Apêndice C 184

RESUMO

VAREJÃO, Eduardo Vinícius Vieira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2008. **Distribuição e Mobilidade de Arsênio e Metais Pesados em Águas e Sedimentos de Ribeirões do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais**. Orientador: Carlos Roberto Bellato. Co-orientadores: Jaime Wilson Vargas de Mello e Mauríco Paulo Ferreira Fontes.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a distribuição de arsênio e metais pesados em água e sedimentos dos ribeirões Tripuí e do Carmo. A área de estudo abrangeu parte do percurso dos ribeirões, entre os municípios de Ouro Preto e Mariana, região sudeste do Quadrilátero Ferrífero. O método BCR (Bureau Communautaire de Référence) de extração seqüencial foi utilizado para o fracionamento do As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos. A concentração total dos elementos na água, no material particulado suspenso e na fração solúvel foram determinadas. A determinação do arsênio foi realizada por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS). Esta técnica requer a pré-redução das formas de As(V) presentes nas amostras, o que tem sido obtido pelo uso de KI. Como o método BCR preconiza o uso de agentes oxidantes em algumas etapas da extração, a presença destes extratores nas soluções de leitura interfere na redução do As(V) devido à oxidação do iodeto, além de gerar grandes quantidades de iodo, que prejudica a formação e liberação dos hidretos voláteis. Para evitar tais interferências, foram avaliadas diferentes condições reacionais para a redução do As(V). Os resultados mostraram que a redução quantitativa do As(V) pode ser obtida pela associação do KI ao ácido ascórbico, que atua reduzindo o iodo a iodeto, permitindo a redução do As(V) a As(III) e a quantificação do As nos

extratos por HG-AAS. A concentração final de ácido ascórbico necessária variou segundo a etapa da extração seqüencial envolvida, em função das diferentes forças oxidantes dos agentes extratores utilizados em cada uma delas. Nos extratos obtidos em cada uma das quatro etapas do método BCR, a redução do As(V) foi obtida, portanto, associando-se KI a 1% (m/v) ao ácido ascórbico nas seguintes concentrações: 1% (m/v) para as etapas 1 e 2; 3% (m/v) para a etapa 3; e 2% (m/v) para a etapa 4. Este estudo preliminar permitiu então a utilização da HG-AAS para a determinação do As nos extratos do método BCR. Os resultados das análises em água mostraram concentrações de As total entre 36,7 e 68,3 µg L^{-1}, quantidades superiores ao limite máximo recomendado pelos órgãos brasileiros de monitoramento ambiental, para águas destinadas ao consumo humano. Arsênio e metais pesados apresentaram quantidades significativamente elevadas em frações dos sedimentos consideradas potencialmente disponíveis para o meio aquático. A concentração total do Hg nos sedimentos variou de 179,71 a 690,12 µg kg^{-1}, havendo predomínio da forma elementar (42 a 56%) em todos os pontos de amostragem. Os resultados do fracionamento do Hg nos sedimentos constituem evidência da liberação recente do Hg elementar para os ambientes estudados, em função de atividades de garimpo desenvolvidas na região. Os resultados das análises da água e o perfil de distribuição dos elementos estudados nas diferentes frações dos sedimentos refletem a contribuição antropogênica para a liberação destes elementos a partir dos minerais de origem e o risco potencial à saúde da população local.

ABSTRACT

VAREJÃO, Eduardo Vinícius Vieira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January of 2008. **Arsenic and Heavy Metals distribution and Mobility in river water and sediments from the Iron Quadrangle, State of Minas Gerais, Brazil**. Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-advisers: Jaime Wilson Vargas de Mello and Mauríco Paulo Ferreira Fontes.

The aim of this work was to evaluate the arsenic and heavy metal distribution and mobility in water and sediments from the Tripuí and Carmo rivers. The studied area involved part of the rivers course located between the Ouro Preto and Mariana municipalities, southwest region of the Iron Quadrangle, Brazil. The BCR sequential extraction method was used to fractionate As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples. The total amounts of the elements in the dissolved phase and in suspended particulate matter were determined. The arsenic quantification was carried out by utilizing Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry (HG-AAS). The As(V) reduction before the hydride formation is necessary to As quantification by HG-AAS, and it has been obtained by using potassium iodide. However, the BCR protocol utilize oxidizing agents in some extraction steps, and the presence of these extractors in the final solutions interfere on the arsenic reduction due to iodide oxidation. Besides, the iodide oxidation by the extractants leads to production of great quantities of iodine, which may prejudice the formation and release of the hydrides. To avoid these interferences, different reaction conditions were evaluated to As(V) reduction in the BCR extracts. The results showed that quantitative reduction of As(V) can be obtained by the use of KI in association to ascorbic acid, which acts reducing iodine to iodide, allowing the

reduction of As(V) to As(III) and the arsenic quantification by HG-AAS. The ascorbic acid concentration in the final solutions varied depending on the sequential extraction step, due to the different oxidizing character of the extractants utilized in each one. So, in the extracts obtained from the four steps of the BCR procedure, the reduction of the As(V) was carried out utilizing 1% (w/v) KI plus ascorbic acid in the subsequent concentrations: 1% (w/v) to the steps 1 and 2; 3% (w/v) to the step 3; and 2% (w/v) to the step 4. This preliminary study allowed the use of HG-AAS to quantify As in the BCR extracts. The analyses of water showed arsenic in concentration between 36,7 and 68,3 µg L^{-1}, above the maximum limit permitted by the Brazilian legislation in water destined to human consumption. Arsenic and heavy metals are present at elevated concentrations in the sediment fractions regarded as potentially available to aquatic medium. Total Mercury in sediments ranged from 179,71 to 690,12 µg kg^{-1}, constituting signal of the recent release of the elemental Hg into the environment from small-scale gold mining activities. Results of water analysis and sediment fractionation reflect the anthropogenic contribution to the element release from the parent minerals and the associated local human health risk.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
AFS	Atomic Fluorescence Spectrometry
BCR	Bureau Communautaire de Référence
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca catiônia
DMA	Ácido dimetilarsínico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Eh	Potencial redox
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
HG-AAS	Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LD	Limite de detecção
LMC	Limite máximo de contaminação
LQ	Limite de quantificação
MMA	Ácido monometilarsônico
MMHg	Monometilmercúrio
MPS	Material particulado suspenso
NIST	National Institute of Standards and Technology
OD	Oxigênio dissolvido
PCZ	Ponto de carga zero
PEL	Probable effect level
PTFE	Politetrafluoretileno
SM&T	Standard, Measurement and Testing Programme
SRM	Standard reference material
STD	Sólidos totais dissolvidos
TEL	Threshold effect level
TFSA	Terra fina seca ao ar

LISTA DE FIGURAS

Página

1. Principais compostos de arsênio de ocorrência natural em ambientes aquáticos 16

2. Ciclo natural do mercúrio 31

3. Contribuição antrópica para o ciclo do mercúrio 32

4. Localização geográfica do Quadrilátero Ferrífero 50

5. Mapa geológico estrutural do Quadrilátero Ferrífero 53

6.Teores de As nos extratos da Etapa 1 (ácido-solúvel) obtidos pela aplicação do método BCR de extração seqüencial a quatro amostras de sedimentos, em função das condições de pré-redução do As(V) utilizadas. 86

7. Teores de As nos extratos da Etapa 2 (redutível) obtidos pela aplicação do método BCR de extração seqüencial a quatro amostras de sedimentos, em função das condições de pré-redução do As(V) utilizadas. 88

8. Teores de As nos extratos da Etapa 2 (redutível) obtidos pela aplicação do método BCR de extração seqüencial a quatro amostras de sedimentos, em função das condições de pré-redução do As(V) utilizadas. 89

9. Teores de As nos extratos da Etapa 2 (redutível) obtidos pela aplicação do método BCR de extração seqüencial a quatro amostras de sedimentos, em função das condições de pré-redução do As(V) utilizadas. 90

10. Quantidades de As detectadas a partir de soluções dos extratores utilizados contendo concentrações conhecidas de As(V) versus quantidades detectadas a partir de soluções de As(III) nas mesmas condições. 91

11. Localização geográfica dos sítios de amostragem. 106

12. Caracterização mineralógica das amostras de sedimento obtida por difração de raios-X. 127

13. Porcentagem de distribuição do arsênio nas diferentes frações dos sedimentos. 135

14. Porcentagem de distribuição de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas diferentes frações dos sedimentos. 136

15. Porcentagem de distribuição do Hg nas diferentes frações do sedimento. 140

16. Diagrama Eh *versus* pH para espécies de Hg. 141

LISTA DE TABELAS

Página

1. Principais minerais de arsênio e suas porcentagens em As. 10

2. Exemplos de reagentes extratores utilizados em métodos de extração seqüencial, suas fases alvo e respectivas frações operacionalmente definidas. 61

3. Protocolo BCR de extração seqüencial. 66

4. Frações operacionalmente definidas e fases-alvo de cada etapa do método BCR de extração seqüencial 67

5. Valores dos limites de detecção do método para análise de arsênio nas diferentes etapas de extração do método BCR. 92

6. Quantidades de arsênio extraídas a partir de 4 amostras de sedimentos, coletados ao longos dos ribeirões Tipuí e do Carmo. 93

7. Programação utilizada para a digestão de amostras de água em forno de

microondas, para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. 107

8. Programação utilizada para a digestão de material particulado suspenso em forno de microondas, para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. 108

9. Protocolo BCR. 115

10. Programação utilizada para a digestão sedimentos em forno de microondas, para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. 116

11. Programação utilizada para a digestão de sedimentos em forno de microondas, para determinação do Hg total. 119

12. Parâmetros físico-químicos de de qualidade da água. 120

13. Concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no material particulado suspenso. 123

14. Concentrações de As total, dissolvido, no material particulado e coeficientes de distribuição. 124

15. Caracterização físico-química das amostras de sedimentos. 126

16. Quantidades de As e metais Cd, Cr, Ni, Zn, Co, Cu e Pb recuperadas em cada etapa do método BCR e porcentagens de recuperação. 129

17. Valores de arsênio e metais extraídos a partir de material de referência SRM 2704 NIST (Buffalo River Sediment). 132

18. Valores máximos de As e metais estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” e pela Resolução CONAMA 344/04 para sedimentos a serem dragados. 137

19. Concentração do Hg em diferentes frações dos sedimentos. 139

1. INTRODUÇÃO

Desde o início das atividades de mineração, na Idade Média, os metais têm estado associados a problemas de contaminação ambiental, problemas estes intensificados a partir do início do século XIX com o processamento de metais em indústrias químicas e de fundição. Desta forma, apesar da grande contribuição ao desenvolvimento industrial, os metais são também responsáveis por sérios problemas de poluição quando lançados em grande quantidade ao meio-ambiente (BISINOT & JARDIM, 2004; COTTA et al., 2006).

Devido à presença natural em diversos tipos de depósitos minerais, metais pesados e metalóides são liberados para o ambiente através da dissolução destes minerais, causada pelo intemperismo. Quando depósitos minerais são utilizados para atividades mineradoras, a liberação é tipicamente elevada, graças ao aumento da superfície mineral exposta, o que acelera o processo de intemperismo, e à produção de rejeitos de mineração (BROWN Jr et al., 1999; SILVA et al., 2004; AELION & DAVIS, 2006).

Além disso, poluição ambiental por metais pesados oriunda de minas abandonadas tem se tornado uma importante fonte de contaminação para solos e água (MARGUÍ et al., 2004). Por serem não-biodegradáveis, os metais pesados se acumulam no ambiente, sendo os ecossistemas aquáticos

particularmente sensíveis à contaminação (VALLE, 2005). Os índices de contaminação atingem valores especialmente elevados quando os depósitos minerados são ricos em minerais sulfetados, como a pirita (FeS_2) e arsenopirita (FeSAs). A pirita é o mais abundante mineral sulfetado do planeta e, por ser instável em sistemas aeróbicos, sua exposição ao oxigênio e à água leva a uma aceleração de sua oxidação, formando óxidos de ferro e liberando íons H^+ e sulfato (SO_4^{2-}), o que ocasiona a formação das chamadas águas de drenagem ácida, responsáveis por um aumento da mobilidade de metais pesados e arsênio (SILVA et al., 2004; LOREDO et al., 2006). Como as principais fontes de arsênio são a arsenopirita e a pirita enriquecida em arsênio, a exploração de depósitos contendo quantidades significativas destes minerais constitui também uma importante fonte de liberação de compostos de arsênio para o ambiente (SMEDLEY & KINNINBURG, 2000; LEEMRKERS et al., 2006).

O enriquecimento de solos e sedimentos por arsênio é bastante significativo do ponto de vista ambiental graças à elevada toxicidade de suas espécies (OEHMEN et al., 2006), de maneira que compostos de arsênio têm recebido especial atenção, principalmente a partir dos relatos de altos níveis de contaminação aquática e conseqüente intoxicação humana pelo As em Bangladesh e West Bengal, na Índia. Tal incidente levou a uma série de debates, ocorridos nos Estados Unidos, com relação ao limite máximo de contaminação de sistemas de água potável por arsênio (HUNTSMAN-MAPILA et al., 2006; MATTSCHULLAT, 2000). Em Bangladesh e West Bengal, cerca de 130 milhões de pessoas foram sujeitas à ingestão de água contaminada por arsênio em concentrações superiores a 10 µg L^{-1}, valor recomendado como limite máximo para águas de abastecimento humano pela Organização Mundial

de Saúde (HARVEY et al., 2006). Pesquisas indicam correlação entre concentrações de arsênio na água ingerida por crianças em Bangladesh e baixos índices de desenvolvimento mental (AELION & DAVIS, 2006; OPAR et al., 2007).

Existem relatos de contaminação de ambientes aquáticos por arsênio em diversas outras partes do mundo, podendo citar-se incidentes em Taiwan, Chile, Índia, México, Argentina, Hungria, Canadá, Polônia, Vietnam, Nova Zelândia, Espanha, China, Japão e Estados Unidos (MUÑOZ & PALMERO, 2005; AGUSA et al., 2006; GOSH et al., 2006; LOREDO et al., 2006; MONDAL et al., 2006; VARSÁNYI & KOVÁCS, 2006; ONGLEY et al., 2007; OPAR et al., 2007). Na América do Sul, devido à preocupação com o grande número de casos de contaminação pelo arsênio em águas destinadas ao abastecimento humano, a Organização dos Estados Americanos criou um projeto envolvendo vários grupos de pesquisa de diferentes países da América Latina que atualmente realizam estudos no sentido de promover a remoção ou redução do As nessas águas (PEREIRA, 2005).

No Brasil, existem diversos casos de contaminação de águas, solos e sedimentos por arsênio provocados por atividades de mineração. No estado do Amapá, em Vila de Santana, a 30 km da capital Macapá, e áreas ao norte do Estado, no município de Serra do Navio, lençóis freáticos apresentam-se contaminados por arsênio devido ao lançamento de rejeitos produzidos durante o processamento do manganês (Santos et al., 2003). No Vale do Ribeira, Estado de São Paulo, foram encontrados elevados teores de arsênio em sedimentos, possivelmente oriundo de descargas de subprodutos de mineração (SILVA, 1997; DE LA ROSA, 1999; COTTA, 2003; COTTA et al., 2006). Em Minas Gerais, a região conhecida como Quadrilátero Ferrífero

apresenta diversas mineralizações auríferas sulfetadas, com as quais a distribuição de arsênio guarda importante associação. Esta região é considerada uma das mais mineralizadas do globo e seus depósitos minerais estão entre os mais bem conhecidos. A região vem sendo explorada desde meados do século XVII e os metais associados aos minérios vêm sendo historicamente liberados para os cursos d'água que drenam a região (MATSCHULLAT et al., 2000; DESCHAMPS et al., 2002; BORBA et al., 2003; MELLO et al., 2006; GONÇALVES et al. 2007). Na Bacia do Rio das Velhas, em parte situada no Quadrilátero Ferrífero, o arsênio é encontrado em águas superficiais em concentrações acima dos limites preconizados para o consumo humano (IGAM, 2003). Segundo BORBA et al. (2004), níveis elevados de arsênio estão presentes em águas subterrâneas captadas e utilizadas para o abastecimento das cidades de Ouro Preto e Mariana. A contaminação de sedimentos foi também reportada. Água, sedimentos e peixes do ribeirão do Carmo e seus afluentes encontram-se contaminados por grandes quantidades de arsênio (RAMOS, 2005). Em alguns locais do Quadrilátero Ferrífero, os níveis de contaminação de águas superficiais e subterrâneas chegam a atingir 2200 µg L^{-1} (PEREIRA, 2005). A contaminação humana na região foi pesquisada por MATTSCHULATT et al. (2000) por meio da avaliação dos teores de As em urina de crianças de 7 a 12 anos, tendo sido encontrados valores entre 2 e 106 µg L^{-1}, sendo que 22% das crianças apresentaram concentrações acima de 40 µg L^{-1}, para os quais efeitos tóxicos não podem ser excluídos. Segundo o autor, as principais vias de contaminação seriam pelo consumo de peixes e águas dos rios.

Quanto ao mercúrio (Hg), desde a tragédia de Minamata, nas décadas de 50-60, muitos pesquisadores têm dedicado esforços ao monitoramento de

seus teores em ecossistemas aquáticos, devido à ingestão de peixes contaminados por espécies químicas de Hg constituir a segunda maior fonte de intoxicação humana pelo metal (VOEGBORLO, 2007). O episódio de Minamata, cidade localizada às margens do mar Yatsushiro, no Japão, resultou de contaminação aquática por efluentes industriais ricos em $HgSO_4$, que primeiramente precipitou na forma de HgS e então sofreu metilação por bactérias nos sedimentos, formando a espécie metilmercúrio extremamente tóxica aos humanos (SHAO et al., 2006).

Os ambientes aquáticos são particularmente sensíveis à contaminação por Hg, pois as condições físico-químicas e biológicas podem facilitar a conversão do mercúrio inorgânico para formas orgânicas como metilmercúrio ($HgCH_3^+$) e conseqüente acúmulo na cadeia trófica (DAY, 2006).

Os depósitos de minerais de Hg apresentam-se distribuídos globalmente, e o elemento pode ainda ser encontrado como constituinte minoritário em muitos tipos de minerais como minérios de ouro, prata e sulfetos, onde pode ser encontrado enriquecido a concentrações anormalmente elevadas (RYTUBA, 2003). Impactos ambientais decorrentes de atividades mineradoras em regiões da Califórnia, Estados Unidos, continuam visíveis embora as atividades de mineração tenham cessado há mais de 100 anos, sendo reportadas, ainda, elevadas concentrações de mercúrio em ambientes próximos a locais de extração de ouro (MICARONI, 2000).

Não obstante a liberação de Hg naturalmente associado aos minerais de ouro (Au), o mercúrio elementar (Hg^0) é introduzido em regiões de mineração do ouro pela sua utilização na amalgamação do metal precioso. Seu uso indiscriminado tem levado a contaminação de solos, ar e água em diversas partes do mundo. Embora a amalgamação do ouro possa ser substituída pela

lixiviação deste metal por cianetos, estes podem aumentar a solubilização de diversos metais (inclusive o Hg) que estejam presentes em associação com os minerais de Au. Portanto, vários aspectos da contaminação de ambientes decorrente da liberação inadvertida de Hg relacionada a mineração de ouro e a partir de depósitos que contenham o Hg como constituinte minoritário têm sido reportados (SHAW, 2006). Silva (1997) descreve a ocorrência de altas concentrações de Hg em material particulado suspenso nas águas do rio Rato, região amazônica, atribuídas à emissão do metal decorrente de atividades de extração de ouro. Amostras de pescado coletadas nos rios Acre e Purú, no Estado do Acre, mostraram teores de Hg acima de 0,500 µg g^{-1} (peso úmido), valor recomendado pela Organização Mundial de Saúde para o consumo humano (SANTOS, 2003). Na Guiana francesa, a exploração do ouro tem levado a sérios problemas de contaminação de solos, água, vegetação e produtos alimentícios, com conseqüente intoxicação humana tanto por arsênio quanto por mercúrio (GUEDRON et al., 2006; ASANTE et al., 2007).

Desta forma, solos, sedimentos e águas de regiões vizinhas às instalações mineradoras refletem a influência tanto de mineralizações naturais quanto de contaminação antropogênica oriunda de produtos de rejeito dos processos de mineração e beneficiamento (LOREDO et al., 2006).

Os sedimentos têm sido cada vez mais utilizados em estudos de avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos, por retratar condições históricas da influência de atividades antropogênicas sobre esses ambientes, nem sempre detectáveis pela análise de características físico-químicas da água. Sedimentos constituem um compartimento aquático ativo, atuando não apenas como reservatórios ou sítios de deposição de elementos traço, mas também influenciando na mobilização e biodisponobilização de metais e

metalóides para ambientes aquáticos profundos e superficiais, desempenhando desta forma um papel fundamental na redistribuição dessas espécies químicas à biota aquática (COTTA et al., 2006; BUSZEWSKI & KOWALKOWSKI; 2006). A mobilidade e a biodisponibilidade de espécies químicas nestes ambientes depende das propriedades físico-químicas das espécies presentes, da distribuição destas formas nas diferentes fases de solos e sedimentos, do tipo de ligação espécie-sedimento, de fatores como pH, potencial redox, teor de matéria orgânica e dos tipos de minerais presentes. A tudo isto está associada a possibilidade de transformação de algumas espécies em formas mais lábeis.

Portanto, a simples determinação das concentrações totais destes elementos constitui uma informação limitada sobre seus comportamentos no ambiente e sobre os riscos à saúde humana (AZEVEDO & CHASIN, 2003; GISMERA et al., 2004; MELLO et al., 2006). Em função da influência de todos estes fatores, procedimentos de extração seqüencial em solos e sedimentos são de vital importância para o entendimento do comportamento destes elementos no ambiente (GISMERA et al., 2004 ; RAPOSO et al., 2006; SERAFIMOVSKY et al., 2006).

Diversos trabalhos anteriores têm reportado a presença de arsênio, mercúrio e outros metais pesados em água, solos e sedimentos da região. Entretanto, os dados a respeito do fracionamento destes elementos nos sedimentos permanecem escassos. O potencial de remobilização de elementos traço para o meio aquático e o conseqüente comprometimento dos recursos hídricos depende da forma com que se encontram distribuídos nas diferentes frações dos sedimentos (TESSIER et al., 1979; DAVIDSON et al., 1998; GLEYZES et al., 2002; FILGUEIRAS et al., 2004; FÖRSTNER, 2004; RAPOSO et al., 2006; ŽEMBERYOVÁ et al., 2006).

Assim sendo, este trabalho teve por objetivo avaliar a distribuição e mobilidade de arsênio e metais pesados em ribeirões do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, por meio da determinação de suas concentrações em águas e pelo fracionamento em sedimentos. As características físico-químicas de águas e sedimentos relacionadas à qualidade dos recursos hídricos e ao potencial de mobilidade dos elementos foram avaliadas. O método BCR de extração seqüencial foi utilizado para o fracionamento do As. Um estudo das condições reacionais para a redução do As(V) a As(III) nos extratos foi realizado, de modo a possibilitar a determinação do arsênio por HG-AAS.

Deste modo, o presente trabalho visou contribuir para o melhor entendimento do comportamento destes elementos em ambientes aquáticos da região do Quadrilátero Ferrífero, fornecendo informações que permitam inferir sobre o potencial ecotoxicológico e o risco à saúde da população local.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Arsênio

2.1.1. Ocorrência e distribuição

O arsênio (símbolo químico As) é um semi-metal cristalino, muito quebradiço, que sob aquecimento oxida-se rapidamente a óxido arsenioso, incolor e inodoro. Pode apresentar-se em duas formas alotrópicas: o cinza e o amarelo. O As pode existir em quatro estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsênio metálico (0) ou arsina (-3). As espécies solúveis geralmente ocorrem nos estados de oxidação +5 e +3 e o arsênio metálico não ocorre naturalmente no ambiente (AZEVEDO & CHASIN, 2003; LEEMAKERS et al., 2006). É um elemento raro, correspondendo a cerca de 0,00005% da crosta terrestre (MANDAL & SUZUKI, 2002), o que corresponde 4,01 x 10^{16} kg, baseando-se nas concentrações em material rochoso (MATTSCHULLAT, 2000). Ocorre naturalmente sob mais de 200 formas minerais distintas. É comum como constituinte minoritário de minerais como galena, calcopirita e pirita. Como constituinte majoritário, o As ocorre principalmente como arsenopirita (FeAsS) (MANDAL & SUZUKI, 2002). A tabela 3 relaciona os

principais minerais de arsênio e sua porcentagem em cada um deles (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Tabela 1: Principais minerais de arsênio e suas porcentagens em As.

Mineral	Fórmula	% arsênio
Arsenopirita	FeAsS	46
Lolingita	$FeAs_2$	73
Ouropimenta (pigmento ouro)	As_2S_3	61
Realgar	AsS	70

Na atmosfera, estima-se que aproximadamente 1,74 x 10^6 kg de As encontrem-se como material suspenso. Esta massa encontra-se distribuída entre os hemisférios norte e sul em quantidades aproximadas de 1,48 x 10^6 kg e 0,26 x 10^6 kg, respectivamente. Esta diferença é explicada pela maior massa terrestre do hemisfério norte e pela diferença nos níveis de industrialização dos países dos dois hemisférios, com seus respectivos perfis de emissão (MATTSCHULLAT, 2000). O As pode ser lançado à atmosfera tanto por causas naturais quanto por atividade humana, em geral, por processos com grande desprendimento de calor, como fundições, usinas geradoras de eletricidade a partir do carvão, incêndios florestais e atividade vulcânica (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Segundo MATTSCHULATT (2000), a liberação de As a partir da litosfera é dominada por atividades vulcânicas terrestres, responsáveis por uma emissão de 1,715 x 10^7 kg ano^{-1}, seguida pela emissão vulcânica submarina, que corresponde a 4,87 x 10^6 kg ano^{-1}. Processos biológicos como biometilação e redução microbiana também contribuem para a carga de As na atmosfera, gerando compostos metilados voláteis. O As é lançado à atmosfera

principalmente como material particulado, sendo o vento a sua principal forma de transporte, retornando à terra e às superfícies aquáticas por deposição seca ou por precipitações (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

As maiores concentrações de As em depósitos minerais normalmente acompanham a presença de P e metais de transição como Cd, Pb, Hg, Au, Sb, W e Mo. Como a química do As guarda boa correlação com a do enxofre, o As ocorre principalmente em minerais sulfetados, seja como constituinte majoritário, como na arsenopirita (FeAsS), ou como minoritário, como na pirita (FeS_2). O As pode fazer parte da estrutura cristalina dos minerais de sulfetos substituindo átomos de enxofre. É também encontrado em muitos óxidos e hidróxidos de minerais, tanto como constituinte minoritário na estrutura cristalina quanto adsorvido à superfície. Apresenta-se ainda em minerais de fosfato ou como substituto de Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+} e Ti^{4+} em diversas estruturas minerais (SMEDLEY & KINNIBURG, 2002). Em ambientes aquáticos, a estabilidade e a predominância das espécies dependem do pH e do potencial redox (AZEVEDO & CHASIN, 2003; MELLO et al., 2006).

2.1.2. A liberação do arsênio para ambientes aquáticos

As fontes de contaminação de solos e sedimentos podem ser de origem natural ou antropogênica. A fonte natural primária corresponde à dissolução de compostos de arsênio a partir de minerais sulfetados (principalmente arsenopirita e pirita rica em As) por meio de fatores geotérmicos, geo-hidrológicos ou biogeoquímicos. Entre as fontes antropogênicas, inclui-se a liberação do As por atividades de mineração (MONDAL et al., 2006).

Rejeitos de mineração representam importante fonte de As para o ambiente, atuando por longos períodos de tempo (LOREDO et al., 2006). A mineração, além de produzir rejeitos ricos em As, é responsável por aumentar a área de superfície do mineral sulfetado exposta ao oxigênio e à água (BROWN et al., 1999). Sendo a pirita instável em condições aeróbicas, há uma aceleração do seu processo de oxidação, havendo a liberação do arsênio presente, a formação de óxidos de ferro e a liberação de H^+ e SO_4^{2-}, o que é responsável pelas chamadas águas de drenagem ácidas. A acidez deste material acaba por aumentar a mobilidade de metais pesados e As no meio (SMEDLEY & KINNIBURG, 2002; JOHNSON & HALLBERG, 2005; LOREDO et al., 2006). Segundo BLANCHARD (2006), a presença do As em sítios de ligação na estrutura cristalina de sulfetos constitui um fator acelerador da dissolução do mineral por favorecer a perda de átomos de S vizinhos.

A reação de decomposição da arsenopirita pode ser expressa pela equação 1 (CRAW et al., 2003; SRACEK et al., 2004), e a oxidação da pirita pela equação 2 (RIMSTIDT & VAUGHAN, 2003):

$$FeAsS + 7H_2O \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + H_3AsO_{3(aq)} + 11\,H^+ + 11\,e^- + SO_4^{2-} \qquad \textbf{(1)}$$

$$FeS_2 + 3{,}5\,O_2 + H_2O \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,H^+ + 2\,SO_4^{2-} \qquad \textbf{(2)}$$

O ferro(II) liberado pode então sofrer oxidação conforme a equação 3 (SRACEK et al., 2004):

$$2\,Fe^{2+} + 1/2\,O_2 + 5\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Fe(OH)_3 + 4\,H^+ \qquad \textbf{(3)}$$

Esta reação é de grande importância na migração do As, porque tanto As(V) quanto As(III) são adsorvidos ao $Fe(OH)_3$ (MELANED, 2005) e os fenômenos de adsorção podem reduzir dramaticamente a mobilidade de cátions e ânions contaminantes no ambiente (BROWN et al., 1999). Quando o $Fe(OH)_3$ amorfo é transformado em goethita (α-FeOOH) por ação do intemperismo, parte do As adsorvido é liberada durante o processo, devido à menor área de superfície da goethita em relação ao Fe amorfo (MELAMED, 2005).

2.1.3. A especiação do arsênio na água

O termo espécie química se refere a uma forma específica de um elemento químico, definida de acordo com sua estrutura molecular, eletrônica ou nuclear. O termo especiação química se refere à ocorrência ou distribuição entre suas diferentes espécies. Já o termo análise da especiação define a atividade analítica de identificação e quantificação de uma ou mais espécies de um elemento em determinada amostra (HLAVAY et al., 2004).

As principais formas de As presentes são espécies inorgânicas de As(III) e As(V) (MONDAL et al., 2006). Em ambientes aquáticos, as formas predominantes dependem do pH e do potencial redox (Eh). Como os equilíbrios são alcançados muito lentamente, o Eh tende a ser controlado por elementos majoritários (O, C, N, S e Fe). Elementos minoritários como o As apenas respondem às alterações redox (SMEDLEY & KINNIBURG, 2002). O pH controla a especiação do As em um dado estado de oxidação, pelo controle da protonação e desprotonação destas espécies. Juntos, pH e Eh controlam a distribuição das espécies de As entre os dois estados de oxidação (+5 e +3). A

equação 4 representa a distribuição das formas inorgânicas de As entre os dois estados de oxidação:

$$AsO_4^{3-} + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O \qquad \log K = 5{,}293 \qquad \textbf{(4)}$$

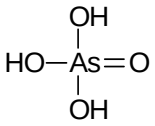
A equação indica que, em baixos valores de pH e Eh, predominam as formas de As(III) e vice-versa. Na faixa normal de pH em águas subterrâneas (pH 6,5 a 8,5), pequenas modificações no Eh podem resultar em alterações substanciais no estado de oxidação das espécies (SMEDLEY & KINNIBURG, 2002; BOSE & SHARMA, 2002). Portanto, sob condições oxidativas, como em águas superficiais, as espécies predominantes são as de As(V), presentes na forma de oxoânions como $H_2AsO_4^-$ (pK_a = 2,19) e $HAsO_4^{2-}$ (pK_a = 6,94). Por outro lado, em condições redutoras como em águas subterrâneas, o As (III) é a forma mais estável e nos valores de pH normalmente encontrados em águas naturais predomina na forma não-iônica $H_3AsO_3^0$ (pK_a = 9,22) (SMEDLEY & KINNIBURG, 2002; MELAMED, 2005; KATSOYANNIS & ZOUBOULIS, 2002). Na realidade, como as alterações redox ocorrem lentamente, as espécies de As (III) e As (V) podem co-existir (AL-ABED et al., 2007).

Embora as formas inorgânicas predominem em solos, sedimentos e águas subterrâneas e superficiais, o As pode ainda existir em formas orgânicas. As espécies de As são passíveis de sofrerem biometilação por ação da microbiota local. O processo leva à produção de compostos organometálicos suficientemente estáveis para serem móveis no ambiente (WHO, 2001). As principais formas orgânicas presentes são o ácido metilarsônico (MMA) e o ácido dimetilarsínico (DMA) e em quantidades

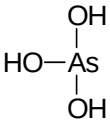
menores o óxido de trimetilarsênio (TMAO) e a trimetilarsina (TMA). Em alguns ambientes, as formas MMA e DMA podem atingir cerca de 60% do arsênio total (BARRA et al., 2000; TURPEINEN et al., 2004; MELAMED, 2005; DATTA et al., 2006; MELLO et al., 2006; ZHANG et al., 2007).

No que tange a ambientes marinhos, o As se apresenta ainda sob diversas outras formas orgânicas. A flora e a fauna marinha contêm espécies como arsenobetaína, arsenocolina e arsenoaçúcares. A síntese destes compostos pelos organismos marinhos parece envolver a troca de nitrogênio ou fósforo pelo arsênio nas vias metabólicas. Estes organismos acumulam As de forma mais eficiente que organismos terrestres, sendo a arsenobetaína o principal composto encontrado. Estas espécies são formadas pela desintoxicação do arsenato fitotóxico, absorvido em função da sua similaridade com o fosfato. A desintoxicação envolve, portanto, a biometilação do arsenato e a conseqüente produção de arsenoaçúcares solúveis em água e arsenolipídeos lipossolúveis (BARRA et al., 2000). Estes compostos apresentam baixa toxicidade para os humanos, por reagirem menos com os tecidos e serem excretados mais rapidamente pela urina (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Os principais compostos de As encontrados em ambientes aquáticos encontram-se representados na Figura 1.

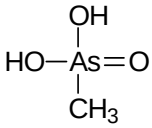
Além das espécies de As presentes, do pH e do Eh, outros fatores que afetam o comportamento do As na água incluem temperatura e salinidade (WHO, 2001). Além destes, estudos recentes mostraram que o material particulado suspenso na água pode conter uma parcela significativa do As presente no meio (GONG et al., 2006).



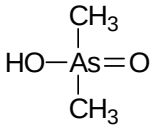
Arsenato
[As(V)]



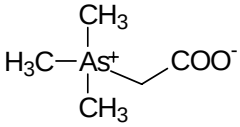
Arsenito
[As(III)]



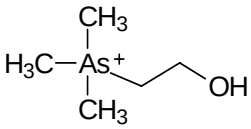
Ácido monometilarsônico
[MMA]



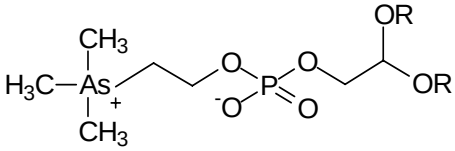
Ácido dimetilarsínico
[DMA]



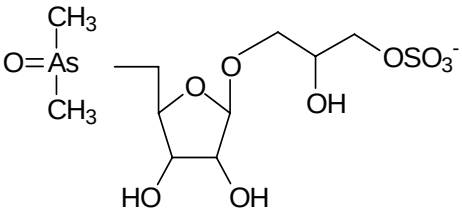
Arsenbetaína



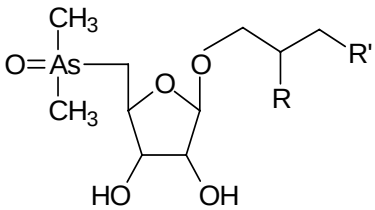
Arsenocolina



Glicerilfosforilarsenocolina (R = H)
Fosfatidilarsenocolina (R = $CO(CH_2)nCH_3$



Trimetilarsinoribosídeos



Dimetilarsinoribosídeos

R	R’
-OH	$-SO_3H$
-OH	-OH
-OH	$-OSO_3H$
-OH	$OPO_3HCH_2CH(OH)CH_2OH$
$-NH_2$	$-SO_3H$

Figura 1: Principais compostos de arsênio de ocorrência natural em ambientes aquáticos.

2.1.4. Distribuição do arsênio em sedimentos

Solos e sedimentos são considerados reservatórios de metais e arsênio para o meio aquático, sendo capazes de influenciar sua composição química. Por outro lado, alterações do meio podem propiciar a remobilização de metais a partir do material particulado suspenso e do sedimento, estendendo a contaminação por muitos anos (DHOUM & EVANS, 1998; HLAVAY et al., 2004).

Superfícies minerais em contato com soluções aquosas apresentam um ponto de carga zero (PCZ) que corresponde ao valor de pH em que a superfície é eletricamente neutra. Abaixo do PCZ, a carga superficial se torna positiva, indicando um excesso de prótons H^+ adsorvidos. Acima do PCZ, a superfície encontra-se negativamente carregada, indicando excesso de grupos OH^-. Como o As(V) ocorre principalmente como ânion em ambientes aquáticos, sua adsorção é desfavorecida em valores elevados de pH, quando as superfícies apresentam-se negativamente carregadas, e favorecida em baixos valores de pH, quando as superfícies minerais apresentam predomínio de carga positiva devido à protonação. Como citado anteriormente, nos valores de pH normalmente encontrados em águas naturais, o As(V) encontra-se predominantemente como forma desprotonada (negativamente carregada) e o As(III) apresenta-se principalmente como forma neutra, sendo, portanto, mais fracamente adsorvido e apresentando maior mobilidade no meio aquático. Para o As(III), devido ao valor de pK_a do H_3AsO_3 (9,22), sua adsorção não é tão influenciada pelo pH quanto para o As(V) (BROWN et al., 1999).

Metais em sedimentos fluviais podem estar ligados a vários compartimentos: adsorvidos a superfícies de argilominerais ou oxihidróxidos de Fe e Mn; presentes na estrutura cristalina de minerais secundários como carbonatos, sulfatos e óxidos; oclusos em materiais amorfos como oxihidróxidos de Fe e Mn; complexados à matéria orgânica ou fazendo parte da estrutura cristalina de minerais primários como silicatos. A mobilidade e a biodisponibilidade de determinado elemento depende não apenas da concentração total do elemento, mas também da forma em que suas espécies encontram-se distribuídas pelas diferentes frações do solo ou sedimento (GISMERA et al., 2004).

O As(V) é fortemente adsorvido por óxidos de ferro como goethita, ferridrita e hematita, formando complexos de esfera interna monodentados, bidentados mononucleares ou bidentados binucleares, cujas proporções dependem do grau de cobertura da superfície adsorvente. A teoria da troca de ligantes propõe que o As(V) substitui dois grupos – OH ou – OH_2^+ fracamente coordenados na superfície do óxido para formar um complexo binuclear (GAO, 2006). A estabilidade do complexo de esfera interna depende em parte do número de ligações entre adsorvente e adsorvido. Quanto maior o numero de ligações, mais difícil se torna a dessorção. (BROWN et al., 1999).

Além dos óxi-hidróxidos de ferro, outros minerais que desempenham importante papel em termos de adsorção de As são os óxidos de manganês e alumínio. Os argilominerais também adsorvem As graças a semelhanças de suas superfícies com as dos óxidos. Para argilominerais, a montmorilonita adsorve mais As(V) que a caulinita (GAO et al., 2006). Minerais carbonatados desempenham importante papel no controle da mobilidade do As (V) em águas

subterrâneas, que por sua semelhança com o fosfato pode ser adsorvido ou co-precipitar com os carbonatos (SMEDLEY & KINNIBURG, 2002).

Percebe-se, portanto, que a mineralogia do solo ou sedimento desempenha papel importante na compreensão do comportamento de metais adsorvidos. A quantidade de argila, silte e areia e os minerais presentes nestas frações influenciam diretamente na quantidade e comportamento do As adsorvido (GHOSH, 2006). Segundo BLANCHARD et al. (2006), a quantidade de As adsorvida aumenta com a diminuição das dimensões das partículas presentes no sedimento, sendo importante também a análise da constituição granulométrica das amostras.

Além do material de origem e da presença de minerais capazes de adsorver o As nos sedimentos, outros fatores que afetam a distribuição, mobilidade, e biodisponibilidade do As em ecossistemas aquáticos incluem o estado de oxidação das espécies presentes, o pH, o potencial redox (Eh), a concentração de ferro, temperatura, salinidade e composição e distribuição da biota (WHO, 2001; MELLO et al., 2006; MONDAL et al., 2006). O comportamento do As em ambientes aquáticos pode ser descrito em termos de três condições redox distintas: 1) ambiente superficial, rico em O_2 dissolvido, oxidante, em que óxidos e hidróxidos de Fe(III) são estáveis e o As é adsorvido; 2) ambiente intermediário, moderadamente redutor, em que a concentração de Fe(II) e As dissolvidos podem ser elevadas; e 3) regiões profundas e redutoras, em que SO_4^{2-} é reduzido a H_2S. Nestas condições, o As pode co-precipitar com sulfetos secundários como As-FeS. (SRACEK et al., 2004). Quando solos, sedimentos e água se tornam anaeróbios, uma seqüência de reações redox ocorre, que se inicia com o consumo de O_2 dissolvido pela decomposição da matéria orgânica, a qual age como doador de

elétrons para a redução de óxidos e hidróxidos em ambientes reduzidos. A seguir, NO_3^- é reduzido a NO_2^- , N_2O e N_2. Óxidos de Mn^{3+}

arsenatos e óxidos de ferro formados como produtos de reações dos minerais primários, ou ainda estar relacionadas à contaminação por produtos secundários de atividades mineradoras (MONDAL et al., 2006).

2.1.5. Toxicidade dos Compostos de Arsênio

A exposição crônica ao arsênio ocorre pelo consumo prolongado de água contaminada por seus compostos (MONDAL et al., 2006). As formas mais comuns de As no ambiente são os compostos inorgânicos de As(III) e As(V) (MELAMED, 2005; GONG et al. 2006). A absorção de compostos inorgânicos de arsênio é função da solubilidade em água e as formas solúveis são absorvidas através das membranas celulares, tanto de forma passiva quanto ativa. O transporte ativo das formas de As(III) se dá por meio de aquaglicoproteínas responsáveis pelo transporte de água e glicerol, enquanto as formas de As(V) são transportadas ativamente pelas proteínas transportadoras de fosfato (TÁPIO & GROSCHE, 2006). As(III) e As(V) têm ótima taxa de absorção gastrintestinal, variando de 55 a 95%. Depois de absorvidos, estes compostos são distribuídos para praticamente todos os órgãos e tecidos do corpo. Em intoxicações agudas, o compartimento sanguíneo mostra níveis centenas de vezes menores que as vísceras, o que indica a tendência à boa distribuição para os tecidos a partir do sangue. Há uma tendência ao acúmulo em tecidos queratinizados (AZEVEDO & CHASIN, 2003; TÁPIO & GROSCHE, 2006).

Em geral, as formas reduzidas [As(III)] são mais tóxicas que as formas oxidadas [As(V)] e as formas orgânicas menos tóxicas que as inorgânicas (McSHEEHY et al., 2003). O As(V) é análogo ao fosfato e inibe a fosforilação

oxidativa. O As(III) é mais tóxico que o As(V) provavelmente em função da maior rapidez de seu transporte transmembrana, pela maior habilidade em se ligar a grupos sulfidrila (-SH) de proteínas impedindo que estas exerçam suas funções normais (inclusive interferindo na respiração celular por se ligar aos grupos tiol vicinais da molécula de piruvato desidrogenase e 2-oxoglutarato desidrogenase) e também pela maior tendência a formar radicais, causando estresse oxidativo (TAPIO & GROSCHE, 2006; MONDAL et al., 2006).

O As é rapidamente biotransformado. O As(V) é reduzido a As(III) através da enzima glutationa redutase (GSH), reação que ocorre no plasma. Proteínas plasmáticas ligantes de arsenito previnem, inicialmente, o contato e o acúmulo do As(III) nos tecidos. A partir da saturação destas proteínas, o As(III) torna-se mais disponível. O próximo passo é a metilação, que dá origem ao ácido monometilarsônico (MMA) e ao ácido dimetilarsínico (DMA). A metilação ocorre principalmente no fígado e em menor extensão nos rins e pulmões (VAHTER, 2002; TÁPIO & GROSCHE, 2006).

Historicamente, a metilação dos compostos de As foi considerada como um processo de desintoxicação. De fato, as formas pentavalentes MMA(V) e DMA(V) são menos tóxicas e mais rapidamente excretadas que as formas inorgânicas. Entretanto, estudos recentes mostraram que as formas trivalentes MMA(III) e DMA(III) excedem o As(III) inorgânico em cito e genotoxicidade (TAPIO & GROSCHE, 2006; BRIMA, 2006). Considera-se que a toxicidade dos compostos de As obedeça à seguinte ordem: arsina > As (III) inorgânico > As (III) orgânico > arsênio (V) inorgânico > As (V) orgânico > As (0) (MONDAL et al., 2006). Para o ser humano, o As(III) e considerado cerca de 60 vezes mais tóxico que o As(V) (PEREIRA, 2005).

O As atua coagulando proteínas, complexando coenzimas e inibindo a produção de ATP (SRACEK et al., 2004). Na exposição crônica, sintomas gerais como fraqueza, perda de apetite, perda de peso e anemia são bastante comuns. Pode manifestar-se hepatotoxicidade crônica nas formas de cirrose, degeneração gordurosa e neoplasia primária do fígado. São observadas diversas manifestações dermatológicas, que normalmente se iniciam por um quadro eritematoso que pode dar lugar a uma hiperqueratose plantar de pés e mãos, urticária, hiper-pigmentação em áreas expostas ao sol e aparecimento de coloração vermelho arroxeada da face e ombros devido a lesões capilares e até mesmo câncer de pele (GONTIJO & BITENCOURT, 2005; REICHARD et al., 2007). Efeitos cardiovasculares crônicos se devem a doença obstrutiva causada pelos compostos de As, levando a gangrena das extremidades, principalmente dos pés, conhecida como doença do pé preto. Pode ainda haver produção de anemia, leucopenia e trombocitopenia, sendo a anemia secundária à supressão medular e a algum grau de hemólise. Há também evidência de efeitos endocrinológicos como prevalência de Diabetes mellitus em populações cronicamente expostas, ativação de receptores estrogênicos (concentrações de As inferiores a 0,075 ppm) e bloqueio da indução da expressão gênica dependente de receptores glicocorticóides (AGUSA et al., 2006). Efeitos gastrintestinais não específicos como diarréia e cólicas, efeitos hematológicos e neuropatia periférica podem ocorrer após semanas ou meses de exposição a doses iguais ou superiores a 0,04 mg/kg/dia. Hiperqueratose e despigmentação são observadas em exposição a quantidades de 5 a 10 μgL^{-1} de As em águas contaminadas. Há também risco de hipertensão arterial e efeitos teratogênicos (MONDAL et al., 2006). Segundo CÁVAR et al. (2005), o As está também relacionado a problemas de reprodução.

O mecanismo pelo qual o As induz o câncer pode estar relacionado à inibição do reparo ao DNA e à metilação do DNA, podendo também atuar sinergicamente com outros agentes carcinogênicos (MONDAL et al., 2006). Uma significativa relação dose-resposta foi observada entre diversos tipos de câncer e níveis de As em águas de abastecimento público (AGUSA et al., 2006). Segundo TÁPIO & GROSCHE (2006), o período de latência, que compreende o tempo decorrido entre o início da intoxicação crônica e o surgimento de câncer em seres humanos é de cerca de 30 – 50 anos.

Compostos orgânicos de As encontrados em organismos marinhos, como a arsenobetaína e a arsenocolina, são essencialmente não tóxicos, sendo excretados pela urina praticamente sem sofrer modificação, tendo um tempo de residência muito curto (de 6 a 24 horas, no máximo) no organismo humano (BARRA et al., 2000).

Alguns compostos orgânicos de arsênio foram desenvolvidos durante a Primeira Guerra Mundial, estocados e utilizados como agentes irritantes, indutores de vômito e vesicantes. Após a Segunda Grande Guerra, grande parte destes compostos foi lançada ao mar. Os efeitos tóxicos destes compostos ocorrem em concentrações de 0,1 mg m^{-3}.

A monitorização biológica para avaliar a exposição ao As pode ser feita em amostras de sangue e urina, que refletem exposição recente, e de cabelo ou unhas, onde o As se acumula pela ligação aos grupos sulfidrila, refletindo exposições passadas e/ou crônicas (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

2.2. Metais pesados

2.2.1. Conceitos

Os metais são quimicamente definidos como elementos que conduzem eletricidade, têm brilho metálico, são maleáveis e dúcteis, formam cátions e apresentam óxidos básicos. A partir desta definição, a maior parte dos elementos químicos pode ser considerada um metal, havendo a necessidade de se subdividir os metais em diferentes classes químicas, de acordo com suas propriedades individuais. Diversos termos (muitos deles arbitrários) são usados para descrever e categorizar os metais, como metais de transição, metais traço, micronutrientes, metais tóxicos e metais pesados (McLEAN & BLEDSOE, 1992; DUFFUS, 2002).

O termo “metal pesado” nunca foi definido pela IUPAC. Quimicamente, o termo “pesado” implica elevada densidade e o termo “metal” se refere a um elemento puro ou uma liga de elementos metálicos. De acordo com a literatura, a definição mais antiga classifica como sendo “pesado” todo metal com densidade superior a 7 g cm^{-3}. Ao longo dos anos, a classificação de um elemento como sendo metal pesado com base na massa específica têm variado entre os diversos autores, e valores entre 3,5 e 6 g cm^{-3} têm sido propostos como valor acima do qual um metal pode ser considerado como metal pesado. Não havendo consistência, há autores que defendem que a idéia de classificar metal pesado com base na densidade deve ser abandonada, pois que o critério tem gerado apenas confusão.

Em se constatando, ao longo da história do termo metal pesado, que a densidade não apresenta grande correlação com a reatividade de um metal,

foram propostos a massa e o número atômico como critérios de classificação. Mas ambos os critérios (massa e número atômico) mostram-se ainda inconsistentes. Alguns autores propuseram e classificaram como metal pesado todo aquele com número atômico maior que o do sódio (ou seja, maior que 23), partindo-se portanto do magnésio (Mg). Outros propuseram classificar como tal todo metal com número atômico maior que 40, começando-se portanto pelo escândio (Sc). Em se adotando a segunda proposição, por exemplo, como o Sc apresenta densidade menor que 3 g cm^{-3}, este critério permaneceu inconsistente com os valores de densidade propostos anteriormente. Houve ainda a proposta de se adotar como critério de classificação a capacidade do metal em formar espuma com ácidos graxos, o que também se mostra completamente inconsistente.

Ainda que não haja bases químicas bem estabelecidas para se definir “metal pesado”, o termo tem sido ampla e crescentemente utilizado para classificar metais associados a contaminação ambiental e a riscos toxicológicos e ecotoxicológicos, embora não exista relação direta entre a densidade dos metais e seus efeitos biológicos (DUFFUS, 2002). Assim, a expressão tem sido usada para designar metais classificados como poluentes do ar, solo, sistemas aquáticos, plantas e alimentos (ALLOWAY, 1995). Neste contexto, o termo metal pesado tem sido aplicado de forma a englobar também semimetais como o As (presumivelmente em função de seus efeitos ecotoxicológicos), além de se referir não apenas a um grupo de metais em suas formas elementares, mas também às suas diferentes espécies químicas (DUFFUS, 2002).

2.2.2. Ocorrência, liberação e comportamento de metais pesados em ambientes aquáticos.

Os metais pesados são naturalmente encontrados em depósitos minerais. Alguns, como cobre, chumbo e zinco, apresentam forte afinidade pelo enxofre, sendo amplamente encontrados na forma de sulfetos (HUDSON-EDWARDS et al., 1999). A presença de metais pesados em depósitos minerais constitui uma fonte natural destes elementos para ambientes aquáticos, sendo liberados para o ambiente através do intermperismo e outros processos pedogênicos sobre a rocha matriz (ALLOWAY, 1995). Quando tais depósitos são submetidos a atividades de mineração, a liberação é tipicamente elevada, devido à geração de rejeitos ricos em metais pesados e também pelo aumento da superfície mineral exposta ao ar e à água, o que leva à dissolução oxidativa dos minerais e à liberação dos elementos-traço constituintes (MARGUÍ et al., 2004; BROWN Jr et al., 1999; AELION & DAVIS, 2006).

A mobilidade e a biodisponibilidade de metais traço em ambientes aquáticos é governada por interações com as fases sólidas presentes, em particular por processos de adsorção em óxidos de metais. Estas interações são influenciadas por fatores como pH, temperatura, potencial redox, capacidade de troca catiônica da fase sólida presente e competição com outros cátions (SCIMIDT & STICHER, 1991; HLAVAY et al, 2004). Desta forma, os sedimentos constituem um compartimento aquático ativo, atuando não apenas como reservatórios ou sítios de deposição de elementos traço, mas também influenciando na mobilização e biodisponobilização de metais para o meio aquoso (COTTA et al., 2006; BUSZEWSKI & KOWALKOWSKI; 2006).

Em ambientes aquáticos, os metais se apresentam como cátions, formando complexos solúveis com ligantes orgânicos ou inorgânicos (McLEAN & BLEDSOE, 1992). Nos sedimentos fluviais, estes elementos podem estar ligados a vários compartimentos: adsorvidos a superfícies de argilominerais ou oxihidróxidos de Fe e Mn; presentes na estrutura cristalina de minerais secundários como carbonatos, sulfatos e óxidos; oclusos em materiais amorfos como oxihidróxidos de Fe e Mn; complexados à matéria orgânica ou fazendo parte da estrutura cristalina de minerais primários como silicatos.

A utilização apenas da concentração total de metais traço em matrizes ambientais como ferramenta na avaliação do risco ecotoxicológico oferecido por estes elementos constitui informação limitada, já que a mobilidade, a biodisponibilidade e os efeitos ecotoxicológicos de metais traço no ambiente dependem não apenas da concentração total do elemento, mas também da forma em que suas espécies encontram-se distribuídas pelas diferentes frações do solo ou sedimento (GISMERA et al., 2004).

2.2.3. Mercúrio

2.2.3.1. Ocorrência, distribuição e liberação do Hg para o ambiente

O mercúrio é um metal pesado de aspecto argênteo, cujo símbolo Hg deriva do latim *hydrargirum*. Além da forma metálica (Hg^0), pode ser encontrado nos estados de oxidação +1 (mercúrio mercuroso Hg_2^{2+}) e +2 (cátion mercúrico Hg^{2+}). Os compostos formados a partir do mercúrio(II) são os mais abundantes. Apresenta as seguintes formas isotópicas: 202 (29,80%),

200 (23,13%), 199 (16,84%), 201 (13,22%), 198 (10,02%), 204 (6,85%) e 196 (0,14%) (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Os depósitos de mercúrio são globalmente distribuídos. O cinábrio (HgS) é seu principal mineral. Outros minerais de mercúrio incluem a corderoita ($Hg_3S_2Cl_2$), schwarisita [$(HgCuFe)_{12}Sb_4S_3$] e livigstonita ($HgSb_4S_7$). Outros tipos de minerais podem também conter o mercúrio como constituinte minoritário e em concentrações anormalmente elevadas, a ponto de possibilitar a recuperação do Hg como produto secundário (RYTUBA, 2003). As emissões naturais de Hg para o ambiente derivam da desgaseificação da crosta terrestre e de atividades vulcânicas, mas a contaminação de ambientes decorre também da extração do próprio metal e de minérios de ouro, prata, chumbo, cobre e zinco, por conterem naturalmente quantidades traço de mercúrio (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

A liberação de Hg para o ambiente a partir de depósitos minerais pode impactar a biota e os seres humanos de forma direita ou indireta. As formas diretas incluem a ingestão de rejeitos e solos contaminados com Hg e a respiração de vapores de Hg ou de material particulado enriquecido. A ingestão está primariamente relacionada a crianças.

As formas indiretas de impacto à saúde humana são mais importantes e incluem o consumo de peixes contaminados por metilmercúrio formado a partir da transformação bioquímica do Hg liberado a partir de depósitos minerais (RYTUBA, 2003).

2.2.3.2. O mercúrio em ambientes aquáticos

O uso extensivo do mercúrio tem ocasionado problemas de contaminação do ar, águas, solos e biota em todo o planeta (MASON et al., 1994). Acredita-se que existam dois ciclos envolvidos no transporte ambiental e na distribuição do mercúrio (Fig. 2 e 3). Um é global e envolve a circulação atmosférica de mercúrio elementar na forma de vapores, a partir de fontes terrestres e oceânicas. O outro ciclo é local e depende da metilação dos compostos inorgânicos que se originam principalmente a partir de fontes antropogênicas (BOENING, 2000; AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Ambientes aquáticos são particularmente sensíveis à contaminação por Hg. As condições físico-químicas e biológicas nestes ambientes atuam facilitando a interconversão de diferentes espécies de Hg, sendo a especiação um fator crítico na determinação da mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade do Hg (ULLRICH et al., 2001; BIESTER et al.2002 ; CLARKSON, 2002; KIM et al., 2004).

A química e a especiação do Hg são complexas. Em ambientes aquáticos, o mercúrio pode ser encontrado como mercúrio elementar (Hg^0), como cátions Hg^+ e Hg^{2+}, e em formas orgânicas (WANG et al., 2004; BARBOSA et al., 2003). As formas inorgânicas de mercúrio podem ser convertidas em espécies orgânicas metiladas através de processos microbianos.

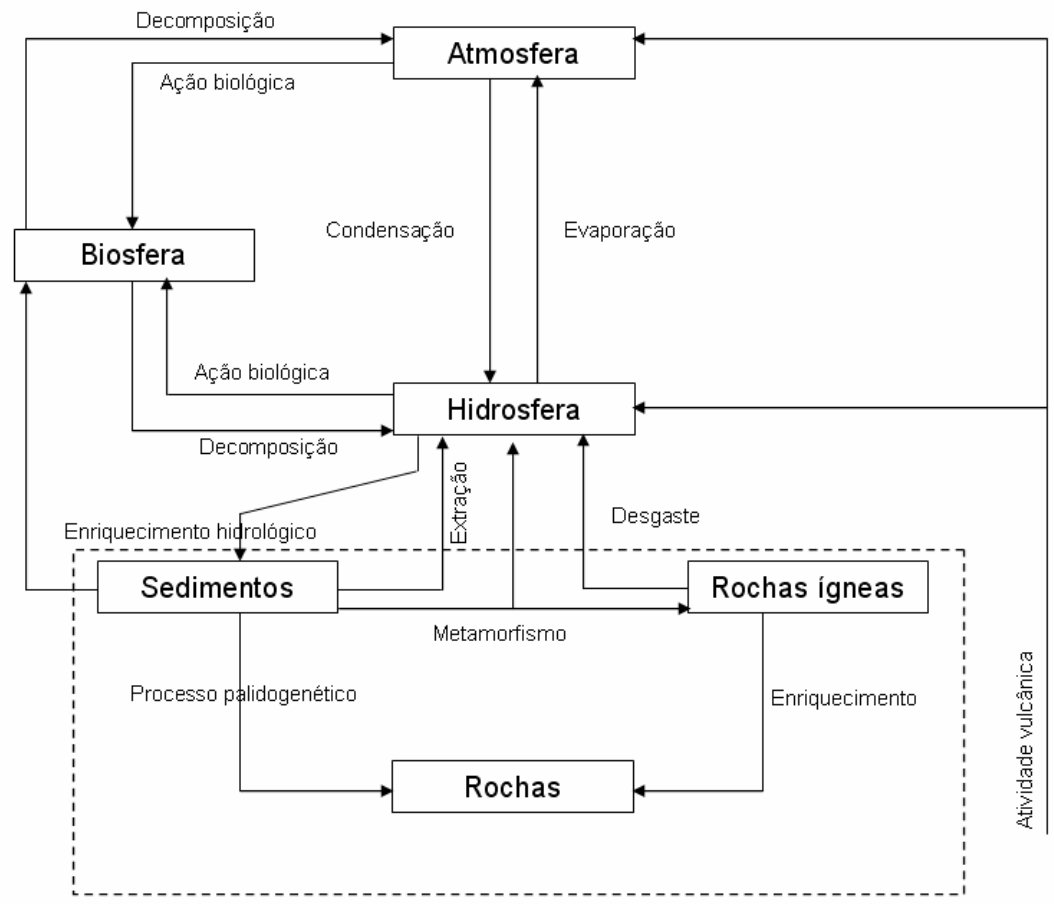


Figura 2: Ciclo natural do mercúrio. Fonte: AZEVEDO & CHASIN, 2003.

As formas orgânicas do Hg podem ser divididas em duas categorias: compostos covalentes organomercuriais, como o monometilmercúrio e o dimetilmercúrio, e complexos de Hg com a matéria orgânica, como substâncias húmicas (GILL & BRULAND, 1990; LEERMAKERS et al., 2005). As formas orgânicas mais importantes são o monometilmercúrio (MMHg, CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio (DMHg, CH_3HgCH_3) (ULLRICH et al, 2001; CLARKSON, 2002; LEERMAKERS et al., 2005).

Figura 3: Contribuição antrópica para o ciclo do Hg. Fonte: AZEVEDO & CHASIN, 2003.

A metilação é o passo mais importante para a introdução do Hg na cadeia trófica, sendo influenciada por fatores como a temperatura, composição e atividade microbiana do meio, pH, composição dos sedimentos e condições de oxirredução do meio. A metilação máxima ocorre na faixa de Eh de +0,1 a +0,2 V, sendo o metilmercúrio mais estável em condições ácidas e neutras e o dimentilmercúrio em condições básicas (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

2.2.3.3. O mercúrio nos sedimentos

Os sedimentos desempenham papel importante na dinâmica do Hg, atuando como reservatório e como fonte para o meio aquático, visto que o mercúrio pode permanecer retido e ativo para a metilação por cerca de 100 anos, mesmo que a fonte de contaminação pelo Hg tenha cessado. A

metilação ocorre principalmente na superfície do sedimento, onde se encontra a maior parte da população microbiana. (GLEYZES et al., 2002; RYTUBA, 2003).

Nos sedimentos, somente uma pequena porção do Hg total encontra-se na forma de MMHg, geralmente menos de 0,1%, graças a interações mais fracas com os componentes do sedimento em ralação à forma inorgânica Hg^{2+}, sendo portanto dessorvido numa proporção mais elevada (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

A partição do mercúrio entre água e sedimentos dependerá da hidro e lipossolubilidade de cada composto, do pH, do conteúdo de carbono orgânico do sedimento, de argila e óxidos. Além da adsorção, a retenção de mercúrio nas fases sólidas ocorre por precipitação. O Hg mercuroso pode precipitar como cloreto, fosfato, carbonato e hidróxido. Em condições alcalinas, o Hg mercúrico pode precipitar como carbonato e hidróxido, formando fase sólida estável. Em condições ácidas e na presença de elevadas concentrações de cloreto, $HgCl_2$ é formado. O mercúrio divalente pode também formar complexos solúveis com ligantes orgânicos, o que contribui para o aumento da mobilidade do mercúrio (McLEAN & BLEDSOE, 1999; AZEVEDO, 2003).

2.2.3.4. Bioacumulação e biomagnificação do Hg

Fator importante no impacto do mercúrio no meio ambiente é a capacidade de acúmulo nos seres vivos (bioacumulação) e ao longo da cadeia alimentar (biomagnificação). O mercúrio inorgânico, ao sofrer metilação, adquire lipossolubilidade que permite o fácil transporte através das membranas celulares, acumulando-se rapidamente na biota aquática e atingindo

concentrações mais elevadas nos tecidos dos peixes do topo da cadeia trófica (ULLRICH et al, 2001; AZEVEDO, 2003; AZEVEDO & CHASIN, 2003). Em função disso, o monometimercúrio (MMHg) é considerado a forma de maior toxicidade (ASCHNER & SYVERSEIN, 2005). A meia vida do MMHg em peixes varia conforme a espécie, geralmente compreendendo um período de 1 a 3 anos (AZEVEDO, 2003; AZEVEDO & CHASIN, 2003). Nestes ambientes, os peixes constituem os maiores bioacumuladores de Hg (BARBOSA, 2003), e a ingestão de peixes contaminados constitui importante fonte de intoxicação humana (GRAY et al., 2000; HESS, 2002. SHAO et al., 2006; KRANTZ & DOREVITCH, 2004).

2.2.3.5. O uso do Hg em garimpos de ouro

O Hg^0 tem sido amplamente utilizado em regiões de garimpo de ouro. Garimpos consistem em atividade de mineração em pequena escala, realizada de forma manual e rudimentar (HENTSCHEL et al., 2002). Tal utilização se deve ao fato de esses dois metais apresentarem elevada afinidade entre si, amalgamando-se para formarem compostos como $AuHg_2$, Au_2Hg e Au_3Hg. O Hg é introduzido na fase de beneficiamento do minério, quando a polpa é processada em caixas concentradoras, calhas, placas amalgamadoras, concentradores hidrogravimétricos e no bateamento.

Em geral, a fase de beneficiamento do ouro é conduzida em circuito aberto, sem a devida retenção de rejeitos em áreas isoladas do sistema hídrico. Aproximadamente 20-25% do Hg emitido ao meio ambiente é proveniente de rejeitos de amalgamação. Na recuperação do ouro aluvionar, o Hg^0 é introduzido nas calhas de amalgamação, montadas nas balsas de

drenagem ou às margens dos rios. Ao final do processo, os rejeitos são dispostos na superfície do solo, suscetíveis à lixiviação, erosão e volatilização. As técnicas de lavra nos depósitos de ouro aluvionar, tais como o desmonte hidráulico ou desmonte com draga, provocam aumento do material particulado em suspensão nas águas dos rios, que atua como importante meio de transporte físico do Hg. A queima do amálgama Au-Hg sem o uso de retortas, na fase final do beneficiamento do ouro, acarreta emissões de Hg^0 para a atmosfera e desta para outros compartimentos ambientais (MELAMED & VILLAS BOAS, 2002).

2.2.3.6. O "Caso Minamata"

O incidente de maiores proporções relacionado à liberação antropogênica de compostos de Hg ao ambiente ocorreu no Japão, no início da década de 50. Cerca de 27 toneladas de Hg, na forma de cloreto de metilmercúrio, subproduto da produção de acetaldeído pela indústria petroquímica Chisso Corporation, foram descartadas na baía de Minamata, pequena cidade localizada na costa sudoeste da Ilha de Kyushu.

Os efluentes contaminados foram descartados na Baía de Minamata por mais de 30 anos, desde a instalação da referida indústria, em 1932, até o ano de 1968. A rota primária de intoxicação humana se deu pela ingestão de peixes contaminados. Em maio de 1956, em função da entrada de pacientes com sintomas neurológicos similares no Minamata Public Heatlh Center, a doença foi descoberta, sendo oficialmente reconhecida pelas autoridades japonesas apenas em maio de 1965. Em setembro de 1968, o governo do Japão declarou oficialmente o caso, que ficou conhecido como "O Caso Minamata" e os

sintomas relacionados à intoxicação pelo MMHg conhecidos como “A Doença de Minamata”. (TOMIYASU et al., 2006; EKINO et al., 2007).

Cerca de 2.200 pessoas foram oficialmente reconhecidas como pacientes e outras 10.000 pessoas foram indenizadas pela Chisso Co. Entretanto, estudos conduzidos em 2001 sugeriram que cerca de 2 milhões de pessoas podem ter sido expostas à ingestão de mercúrio em quantidades suficientes para produzir sintomas como cefaléia e perdas auditivas (WATTS, 1999). Não há cura para a doença de Minamata. Os pacientes são tratados para os sintomas individuais (McCURRY, 2006).

2.2.3.7. Toxicidade do mercúrio

Embora todas as espécies de Hg sejam tóxicas, os impactos ecológicos e os danos à saúde humana estão principalmente relacionados às transformações ambientais das formas inorgânicas para o MMHg, sendo o consumo de peixes contaminados uma das principais rotas de intoxicação humana (AZEVEDO, 2003; ASCHNER & SYVERSEN, 2005; LEERMAKERS et al, 2005). Entre os efeitos deletérios do metilmercúrio incluem-se danos aos tecidos cerebrais, alterações pulmonares, embriotoxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade e alteração das funções reprodutoras (AZEVEDO, 2003).

2.2.4. Cádmio

O cádmio (símbolo químico Cd) é extensamente distribuído pela crosta terrestre. Pode adentrar sistemas aquáticos devido a fatores como intempersimo, atividades vulcânicas, rejeitos industriais, disposição de produtos

industrializados (como baterias Ni-Cd) e atividades de mineração. Dentre estas, a mineração constitui uma das principais fontes de contaminação de águas, ao lado de atividades de fundição. A contaminação ocorre pela drenagem das minas, águas residuais dos processos de mineração, inundação de lagoas de estagnação e chuvas ordinárias (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

Em ambientes aquáticos, é encontrado como íon hidratado Cd^{2+} ou como complexos iônicos orgânicos ou inorgânicos. (AZEVEDO E CHASIN, 2003). O cádmio apresenta uma tendência a ser mais fracamente adsorvido que a maioria dos outros metais divalentes, apresentando portanto uma maior mobilidade em ambientes aquáticos que a maioria dos outros metais (ALLOWAY & AYRES, 1993). É bioacumulativo e persistente no meio ambiente (t ½ de 10 a 30 anos) (COTTA et al., 2006). Nos sedimentos, o cádmio pode ser absorvido por minerais de argila, carbonatos ou óxidos de ferro e manganês, ou pode encontrar-se como precipitados na forma de carbonato, hidróxido e fosfato de cádmio. Em solos e sedimentos contaminados por rejeitos, a maior parte encontra-se associado à fração trocável (McLEAN & BLEDSOE, 1999).

O cádmio se bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. A concentração se eleva à medida que se aumenta o nível na cadeia trófica. A exposição crônica ao cádmio leva ao desenvolvimento de patologias dos sistemas cardiovascular, hematológico, hepático, renal e do tecido ósseo (LARINI, 1997; AZEVEDO E CHASIN, 2002).

2.2.5. Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal cinza-azulado, maleável e sensível ao ar. No ambiente, apresenta os estados de oxidação +2 e +4. Entretanto, embora possua quatro elétrons em sua camada de valência, somente dois se ionizam rapidamente, e o estado +2 ocorre prevalentemente. De ocorrência natural, o Pb é encontrado com relativa abundância na crosta terrestre. É depositado em ambientes aquáticos a partir de fontes naturais, deposição atmosférica, lixiviação do solo e atividades antropogênicas (incluindo atividades de mineração), dividindo-se rapidamente entre o sedimento e a fase aquosa, dependendo do pH e da composição química do meio. Uma fração significativa do Pb carreado pelas águas dos rios tem sido encontrada na forma de partículas coloidais ou partículas grandes insolúveis de carbonato, óxido, hidróxido e outros compostos de Pb incorporados a materiais particulados (AZEVEDO & CHASIN, 2003; ALLOWAY & AYRES, 1993).

A solubilidade do chumbo é substancialmente reduzida pelas interações com minerais de argila, fosfatos, carbonatos, sulfatos, hidróxidos e matéria orgânica presente nas fases sólidas do meio. Entretanto, pode ser encontrado em águas superficiais na forma de complexos com compostos orgânicos ácidos húmicos e fúlvicos, de forma que a presença destes agentes quelantes pode aumentar de 10 a 60 vezes os níveis de Pb em solução (McLEAN & BLEDSOE, 1999; AZEVEDO & CHASIN, 2003).

As principais ações tóxicas do chumbo no organismo humano incluem: inibição da biossíntese da hemoglobina e conseqüente anemia; encefalopatia, com sintomas como irritabilidade, cefaléia, tremor muscular, alucinações, perda

de memória, convulsões, paralisia e coma; deficiência renal; hepatotoxicidade e neoplasias (LARINI, 1997).

2.2.6. Cobalto

O cobalto é um elemento relativamente raro. Correspondendo a aproximadamente 0,0025% em massa da crosta terrestre, o cobalto é o 33º elemento em abundância (KIM et al., 2006). Embora possa existir em seis estados de oxidação, em ambientes aquáticos predominam as espécies de valência +2 e +3, na forma de sais orgânicos ou inorgânicos. Entretanto, à exceção de certos complexos, o Co^{3+} é termodinamicamente instável sob as condições de pH e Eh comumente encontradas em águas naturais. Em ambientes de água doce, as espécies predominantes costumam ser o Co^{2+}, $CoCO_3$, $Co(OH)_3$ e CoS, enquanto em ambiente marinho os complexos com o cloreto predominam (NAGPAL, 2004).

Pequenas quantidades de Co estão normalmente presentes em rochas, solos e água. Em depósitos minerais, ocorre nas formas de arsenitos, sulfetos e óxidos, como Co_3S_4, $CuCo_2S_4$, $CoAs_2$, $Co(AsO_4)_2.8H_2O$ e CoAsS e encontra-se naturalmente associado ao cobre a ao níquel. As fontes para o ambiente podem ser tanto naturais quanto antropogênicas. As fontes naturais incluem erosão, erupções vulcânicas e intemperismo de rochas. As principais fontes antropogênicas são as atividades de mineração e processamento de minérios (KIM et al., 2006). A precipitação e a adsorção são dois processos que podem limitar a concentração do cobalto em ambientes aquáticos. Tipicamente, óxidos, hidróxidos e carbonatos são considerados quando da avaliação da solubilidade nestes ambientes. A co-precipitação ou a adsorção por óxidos de

Mn e Fe influenciam a solubilidade do cobalto. Em óxidos de Mn, o cobalto apresenta maior capacidade de adsorção que outros metais divalentes como Cu, Ni e Zn, enquanto que, em se tratando de óxidos de Al e Fe, a seletividade para o cobalto é geralmente menor que para outros cátions metálicos divalentes (NAGPAL, 2004).

O cobalto é um componente essencial da vitamina B12 (hidroxicobalamina), atuando como co-fator

agente oxidante presente. Amplamente distribuído na natureza, a malaquita ($Cu_2CO_3Cu(OH)_2$), a calcopirita ($ChFeS_2$) e a calcocita (Cu_2S) são as principais fontes. Na crosta terrestre, apresenta uma abundância de aproximadamente 50 mg kg^{-1} (50 ppm) (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

A liberação natural de cobre para o ambiente se dá através da erosão e lixiviação. As fontes antropogênicas incluem as atividades mineradoras e de fundição, queima de carvão e incinerações de resíduos. As atividades de mineração e refino de cobre são as fontes mais importantes (ALLOWAY & AYRES, 1994; AZEVEDO & CHASIN, 2003). Vários processos influenciam a biodisponioblidade do cobre em sistemas aquáticos. A retenção do cobre pelas superfícies sólidas presentes se dá tanto por mecanismos inespecíficos de troca catiônica quanto mecanismos de adsorção específica. Estes fenômenos incluem a adsorção a óxidos de ferro e manganês, minerais de argila e substâncias orgânicas. Sua mobilidade é influenciada principalmente pelo pH e pelas condições redox, sendo muito mais lábil em ambientes oxidativos que ambientes redutores. Em solos calcáreos, adsorção específica de cobre por $CaCO_3$ exerce grande controle sobre a concentração de cobre dissolvido (McLEAN & BLEDSOE, 1992; LOSKA & WIECHULA, 2000).

O cobre é um elemento essencial à saúde humana, atuando como cofator necessário para atividades estruturais e catalíticas de uma ampla variedade de enzimas. A quantidade de cobre ingerida pelos humanos está muito mais relacionada à alimentação do que à ingestão de água, sendo relativamente pequena. Além disso, animais e seres humanos são capazes de controlar a quantidade de cobre no organismo através de mecanismos que diminuem a absorção e aumentam a excreção, de forma que a intoxicação por cobre é relativamente rara. Entretanto, a exposição a quantidades excessivas

de cobre em função de contaminações ambientais pode ocorrer. A intoxicação por cobre pode levar episódios hemolíticos, cirrose hepática e danos renais e cerebrais, podendo ainda progredir a necrose hepática, colapso vascular e à morte (GAETKE & CHOW, 2003).

2.2.8. Cromo

O cromo (Cr) é uma mistura de quatro isótopos estáveis com números de massa 50 (4,31%), 52 (83,76%), 53 (9,55%) e 54 (2,38%). Apresenta estados de oxidação de +2 a +6, sendo os estados Cu^0, Cu(II), Cu(III) e Cu(VI) os mais comuns (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Em ambientes aquáticos, os estados de oxidação possíveis de se encontrar são o +2 e o +3 (McLEAN & BLEDSOE, 1999). Encontrado naturalmente como componente de rochas, tem como a cromita ($FeO.Cr_2O_3$) o mineral mais abundante. Depósitos ricos em minerais de cromo, como a cromita, constituem fonte primária de risco à saúde humana, em função da contaminação de ambientes aquáticos (BRIGATTI et al., 2000).

Amplamente distribuído na natureza, pode ser encontrado em concentrações superiores a 50 µg L^{-1} em ambientes aquáticos próximos a depósitos naturais de cromo. Entre as principais fontes antropogênicas estão as emissões decorrentes da fabricação de cimentos, fundições, manufatura de aço e ligas, fertilizantes, lixos urbanos e industriais e atividades de mineração. Com relação à contaminação de águas, a maioria do cromo pode estar na forma de material particulado ou depositado no sedimento. Em águas superficiais, a maior parte se encontra como Cr(VI) (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

As formas de Cr(VI) encontram-se como íons cromato ($HCrO_4^-$), predominantes em valores de pH até 6,5, e dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), predominantes em maiores concentrações em valores de pH acima de 6,5. Graças a esta natureza aniônica do Cr(VI), sua associação com as superfícies sólidas do ambiente é limitada apenas a superfícies positivamente carregadas. Óxidos de ferro e alumínio vão adsorver significativamente o Cr(VI) apenas em condições ácidas a neutra. Por sua vez, o Cr(III) é capaz de formar complexos como $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_3$ e $Cr(OH)_4^-$ (McLEAN & BLEDSOE, 1992).

No ambiente, a toxicidade dos compostos de cromo é determinada pela sua especiação entre os estados de oxidação +3 e +6, sendo este último muito mais tóxico (GÓMEZ & CALLAO, 2006). O cromo trivalente é essencial para a manutenção do metabolismo da glicose no corpo humano e sua deficiência implica em desenvolvimento de intolerância a glicose, glicosúria, hiperglicemia e concentrações circulantes elevadas de insulina e glucagon, sintomas estes reversíveis pela administração de suplementos de cromo. Isto se deve ao fato de o cromo trivalente potencializar a ação da insulina. A toxicidade do Cr(III) é muito pequena, e os únicos efeitos adversos relacionados referem-se a problemas hepáticos e renais, incidentes imediatamente após a ingestão de doses elevadas (GOLDHABER, 2003). Por outro lado, a exposição crônica à forma hexavalente do cromo pode levar ao desenvolvimento de neuro, dermato, imuno, e carcinogenicidade (BURG & LIU, 1993; BARCELOUX, 1999; QUINTEROS et al., 2007) .

2.2.9. Níquel

O níquel (Ni) ocorre naturalmente em cinco formas isotópicas: 58 (67,8 %), 60 (26,2 %), 61 (3,7 %) e 64 (1,2 %). Pode apresentar-se nos estados de oxidação 0, +1, +2, +3 ou +4, sendo o estado bivalente o mais encontrado (WHO, 2005). A concentração de níquel na crosta terrestre é de 0,008 %. A maior parte ocorre em minerais de rochas metamórficas e ígneas e as fontes naturais incluem atividade vulcânica e intemperismo de rochas.

Dentre as fontes antropogênicas estão os resíduos de combustão de óleo combustível e de carvão vegetal, produção de ligas, de aço e atividades de mineração. Em ambientes aquáticos, pode ser depositado nos sedimentos por precipitação, complexação e adsorção (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Em ambientes não poluídos, o níquel não forma precipitados insolúveis, sendo retido pela fase sólida exclusivamente através de adsorção. O níquel pode ser adsorvido a minerais de argila, óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica. A formação de complexos orgânicos e inorgânicos pode aumentar sua solubilidade (McLEAN & BLEDSOE, 1992).

Em águas naturais, na faixa de pH de 5 a 9, o Ni ocorre predominantemente como íon hexahidratado $Ni(H_2O)_6^{2+}$, embora complexos com ligantes como OH^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, Cl^- e NH_3 possam ser formandos em menores quantidades (WHO, 2005). Supondo-se uma ingestão de 1,5 L dia^{-1} de água e sendo os níveis de níquel na água em torno de 5 a 10 µg L^{-1}, a ingestão diária para adultos pode estar entre 7,5 e 15 µg. Entretanto, a absorção gastrintestinal de compostos de níquel não é significativa, sendo de 1 a 5 %. Em se tratando de compostos solúveis, absorção de até 27 % pode ocorrer (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

A exposição humana por via oral a elevados níveis de compostos de níquel por meio de ingestão de água e alimentos contaminados com teores elevados é bastante rara, de modo que a maior parte das informações sobre efeitos tóxicos destes compostos é baseada em estudos com animais. Nestes, ingestão de quantidades de níquel muito superiores aos níveis normalmente encontrados em águas e alimentos têm levado ao desenvolvimento de patologias pulmonares, gastrintestinais, hepáticas, renais, hematológicas e imunológicas em animais de laboratório. Não há dados disponíveis sobre a toxicidade crônica e sub-crônica dos compostos de níquel por ingestão oral para humanos (ATSDR, 2005a).

2.2.10. Zinco

O zinco (Zn) elementar é um metal branco-azulado brilhante, encontrado na natureza em quatro formas isotópicas: 64 (48,89%), 66 (27,81%), 68 (18,57%) e 70 (27,81%). É um dos elementos mais comumente encontrados na natureza (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Seus principais minerais são a blenda ou esfarelita (ZnS), willemita (Zn_2SiO_4), smithsonita ($ZnCO_3$), calamita ou hemimorfita ($2ZnO.SiO_2.H_2O$), wurtzita (Zn,Fe)S, franlinita $(Zn,Mn)Fe_2O_4$, hidrozincita [$2ZnO_3.3Zn(OH)_2$] e zincita (ZnO) (LEE, 2001) com destaque no Brasil para os minérios calamita, willemita e esfarelita. Grande quantidade de zinco entra no ambiente como resultado de atividades antropogênicas, como purificação de zinco, chumbo, cádmio, produção de aço, queima de carvão e atividades de mineração. No meio ambiente, o zinco ocorre principalmente no estado de oxidação +2. Em ambientes aquáticos, o zinco é distribuído entre a fase aquosa e os sedimentos (AZEVEDO & CHASIN, 2003). O zinco é

facilmente adsorvido por argilominerais, carbonatos ou oxihidróxidos, de maneira que a maior porcentagem do zinco em ambientes poluídos encontra-se adsorvida por óxidos de ferro e manganês.

Como para todos os metais catiônicos, a adsorção aumenta com o aumento do pH (McLEAN & BLEDSOE, 1999). A eficiência destes materiais em adsorver o zinco depende, além do pH, de fatores como potencial redox, salinidade, presença e natureza de complexos ligantes. Em águas contaminadas em que a concentração de zinco seja substancialmente elevada, a formação de precipitados de hidróxido é possível para valores de pH acima de 8. Em ambientes anaeróbios e na presença de íons sulfeto, a precipitação de sulfeto de zinco limita a mobilidade do elemento.

Por ser um metal essencial ao metabolismo normal do ser humano, tanto a exposição excessiva quanto a ausência trazem danos à saúde humana. Uma das formas de exposição humana a quantidades elevadas de zinco é através da ingestão de águas contaminadas, próximas a sítios de descarte de rejeitos industriais e de mineração. Cerca de 20 a 30% do zinco ingerido pode ser absorvido por via gastrintestinal.

A deficiência de zinco no organismo humano está associada a dermatite, anorexia, retardo do crescimento, hipogonadismo com diminuição da capacidade reprodutiva, deficiência do sistema imunológico e malformações fetais. A dieta recomendada é de 0,16 mg/kg/dia para homens e 0,13 mg/kg/ dia para mulheres.

A exposição prolongada a pequenas doses de zinco pode levar ao aparecimento de sintomas relacionados à deficiência de cobre, em função da diminuição da absorção gastrintestinal deste elemento, sendo um dos sintomas a anemia por diminuição do número de eritrócitos e queda do hematócrito.

Altas doses de zinco podem levar a uma diminuição do número de leucócitos e da lipoproteína de alta densidade (HDL) e decréscimo das reservas de ferro (ATSDR, 2005b).

2.3. Legislação

Considerando o impacto letal do As na saúde humana, autoridades ambientais de diversos países têm assumido postura mais rigorosa com relação à presença de As em água. A Organização Mundial de Saúde (WHO), em 1993 e o Comitê Nacional de Pesquisas Médicas e da Saúde (National Helth and Medical Research Committee – NHMRC), Austrália, em 1996, recomendaram o limite máximo de contaminação (LMC) de As em água para consumo humano como sendo 10 e 7 µg L^{-1}, respectivamente. Tal limite foi também reduzido de 50 para 10 µg L^{-1} pela Comunidade Européia em 2003.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) também recomenda o mesmo limite adotado pela WHO em 1993. Japão e Canadá reduziram o LMC para o As em águas para consumo humano para 10 e 25 µg L^{-1}, respectivamente (MONDAL et al., 2006; WHO, 2006).

No Brasil, a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), órgão vinculado ao Ministério da Saúde, através da portaria n° 1.469, de dezembro de 2000, que regulamenta o Controle e Vigilância da Qualidade de Água para Consumo Humano e Seu Padrão de Potabilidade, e o Conselho Nacional do Meio Ambiente, através da Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, estipulam valores limites para uma série de elementos e compostos químicos em águas destinadas ao abastecimento público,

adotando, para o As, o valor máximo de 10 µg L^{-1} recomendado pela Organização Mundial de Saúde (FUNASA, 2001; CONAMA, 2005). As classificações dos corpos hídricos e as diretrizes para o seu enquadramento, bem como os valores estabelecidos como limite para os elementos estudados neste trabalho, segundo a Resolução CONAMA 357 de maio de 2005, encontram-se dispostos no *Apêndice A*.

Não existem critérios específicos estabelecidos pela legislação brasileira para avaliação da qualidade de sedimentos. O grau de contaminação química do sedimento, com vistas à proteção da vida aquática, foi classificado segundo os valores estabelecidos pelo "Canadian Council of Ministers of the Environment" para arsênio, metais pesados e compostos orgânicos. Os mesmos critérios foram adotados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, através da Resolução 344, de 25 de março de 2004, que estabelece diretrizes gerais e procedimentos mínimos para avaliação de sedimento a ser dragado (CETESB, 2006).

Os critérios para avaliação da qualidade de sedimentos a serem dragados, em relação aos elementos estudados neste trabalho, segundo a Resolução CONAMA 344 de maio de 2004, estão relacionados no *Apêndice B*.

2.4. O Quadrilátero Ferrífero

A região do Quadrilátero Ferrífero está localizada na região central do Estado de Minas Gerais, Brasil. É uma das regiões mais mineralizadas do globo, cujos depósitos minerais estão entre os mais bem conhecidos. Além dos vastos depósitos de ferro, o Quadrilátero Ferrífero apresenta diversas mineralizações auríferas sulfetadas como pirita (FeS_2), pirotita (FeS) e

arsenopirita (FeAsS), com as quais a distribuição de As guarda importante associação (BASÍLIO et al., 2005; MELLO et al., 2006).

A região é a mais antiga e importante província aurífera do Brasil, tendo atingido ao longo da história uma produção de mais de 1.300 toneladas de ouro. Em alguns depósitos minerais, a relação As/Au varia de 300 a 3.000 (BORBA et al., 2003). A maioria dos depósitos de ouro do Quadrilátero Ferrífero está hospedada nas rochas da unidade litoestratigráfica denominada Supergrupo Rio das Velhas (BORBA & FIGUEIREDO, 2004).

A região vem sendo explorada desde meados do século XVII e os metais associados vem sendo historicamente liberados para os cursos d'água que drenam a região (MATSCHULLAT et al., 2000).

Desde o início da colonização das terras brasileiras, a tão ansiosa busca pelo ouro foi recompensada precisamente com a chegada dos bandeirantes ao vale do Rio das Velhas, localizado no Quadrilátero Ferrífero, onde batendo o aluvião depositado nos cursos d'água, os paulistas encontraram a tão fabulosa riqueza mineral. Esta área foi ponto de partida para a descoberta de ricos veios auríferos nos morros e no cascalho, em correntes fluviais de outras bacias, como na do Rio Doce e demais afluentes do São Francisco (COELHO, 2002).

O abastecimento público de água na região é feito principalmente com a captação de águas das bacias hidrográficas do alto rio das Velhas e do rio Doce (BORBA et al., 2004).

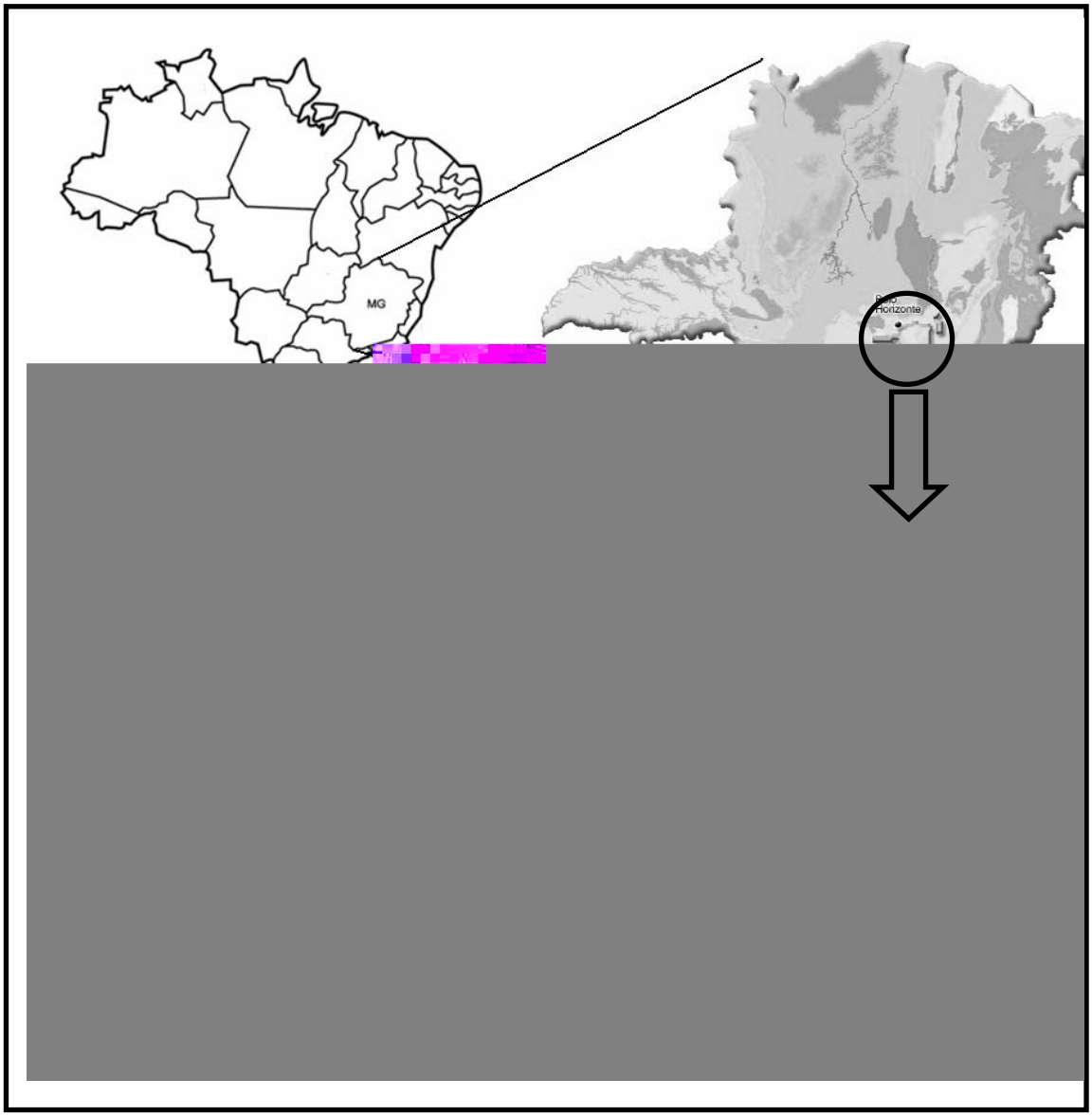


Figura 4: Localização geográfica do Quadrilátero Ferrífero.

A Bacia do Rio das Velhas, de grande importância social e econômica para a região, está localizada na região central do Estado de Minas Gerais, compreendendo uma área aproximada de 27.867,2 km^2, distribuída em forma alongada na direção norte-sul entre as coordenadas 17°15’ e 20°25’ S – 43°25’ e 44°50’W. Engloba as sub-bacias dos rios Itabirito, Sabará e Arrudas. Parte de seu percurso está encaixada na região do Quadrilátero Ferrífero (IGAM, 2004; MORENO & CALISTO, 2004; POMPEU et al., 2005). É

responsável pelo abastecimento de água de uma população de aproximadamente 4,5 milhões de habitantes que se distribui entre a região metropolitana da capital estadual Belo Horizonte e mais 51 municípios, responsáveis por cerca de 42% do PIB do estado mineiro. As altitudes ao longo da bacia variam de 500 m (na sua foz no rio São Francisco) a cerca de 1500 m (verificados na Serra do Jorge, região de cabeceira). A temperatura anual média é de 20° C, com precipitação média de 1400 mm. A vegetação predominante é de campos e cerrado, sendo que 90% da bacia apresenta sua vegetação modificada devido à ocupação antrópica (MORENO & CALISTO, 2004; SANTOS & MAILLARD, 2005;).

O rio das Velhas, maior afluente em extensão da Bacia do Rio São Francisco, abrange cerca de 760 km de extensão, de sua nascente na Cachoeira das Andorinhas, município de Ouro Preto, até a comunidade de Barra do Guaicuí, no município de Várzea da Palma, onde deságua no rio São Francisco (COELHO, 2002; MORENO & CALISTO, 2004). Situado na região central de Minas Gerais, o rio das Velhas é como a espinha vertebral do Estado. Apresenta uma largura média de 38,3 m e uma vazão de 315 m^3 por segundo (COELHO, 2002). É dividido em alto, médio e baixo curso: O Alto Rio das Velhas compreende a porção que vai da sua nascente na Cachoeira das Andorinhas até a jusante da foz do Ribeirão da Mata, município de Santa Luzia; o Médio Rio das Velhas abrange o percurso desde após a foz do Ribeirão da Mata até a foz do Rio Piraúna; o Baixo Rio das Velhas vai desde a foz do Rio Piraúna até a foz no Rio São Francisco, em Barra do Guaicuí (MORENO & CALISTO, 2004; POMPEU et al., 2005). O Alto Rio das Velhas reúne a maior diversidade de usos, caracterizados pela concentração populacional e por atividades industriais e de mineração (SANTOS & MAILLARD, 2005).

Atualmente, a Companhia de Mineração Morro Velho descarrega diretamente no ribeirão Cardoso, em Nova Lima, efluentes resultantes do processamento de ouro, que são fontes significativas de As (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Três grandes depósitos de ouro são distinguidos na região do município de Nova Lima, drenados para o Rio das Velhas (BASÍLIO et al., 2005; MELLO et al., 2006). Na Bacia do Rio das Velhas o As é encontrado em águas superficiais em concentrações acima dos limites preconizados para o consumo humano (IGAM, 2003). Níveis elevados de As estão presentes em águas subterrâneas captadas da Bacia do Rio das Velhas e utilizadas para o abastecimento das cidades de Ouro Preto e Mariana. A contaminação de sedimentos foi também reportada (BORBA & FIGUEIREDO, 2004; BORBA et al., 2004). Além de teores elevados de arsênio, sedimentos superficiais do alto da Bacia do Rio das Velhas apresentam, em alguns pontos, concentrações anormalmente altas de metais pesados (PEREIRA et al., 2007).

Outra bacia de grande importância que se apresenta em parte localizada no Quadrilátero Ferrífero é a Bacia do Rio Doce, que compreende uma área de drenagem de 83.400 km^2, dos quais 86% pertencem ao Estado de Minas Gerais e 14% ao Estado do Espírito Santo. Em termos político-administrativos, a região abrange atualmente 222 municípios, que incluem 461 distritos.

Na bacia do rio Doce, o Ribeirão do Carmo é formado no município de Ouro Preto, região sudeste do Quadriláetro Ferrífero, após a junção dos Ribeirões Tripui e Funil e deságua no rio Gualaxo, que posteriormente se junta ao Rio Piranga para formar o Rio Doce. O ribeirão, cujo nome rende homenagem a Nossa Senhora do Carmo, começou a ser desbravado entre os anos de 1695 e 1696 quando alguns bandeirantes como Salvador Fernandes Furtado descobriram riquíssimas jazidas de metais preciosos. Logo foram

surgindo povoados, para onde afluíram aventureiros a procura desses metais,

Em alguns locais do Quadrilátero Ferrífero, os níveis de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por As chegam a atingir 2200 µg L^{-1} (PEREIRA, 2005). A contaminação humana na região foi pesquisada por meio da avaliação dos teores de As em urina de crianças de 7 a 12 anos, tendo encontrado valores para os quais os efeitos tóxicos do arsênio não podem ser excluídos. As principais vias de contaminação seriam pelo consumo de peixes e águas dos rios (MATTSCHULATT et al., 2000; FIGUEIREDO et al., 2007).

Em função das atividades de garimpo desenvolvidas na região ao longo dos últimos 300 anos, elevadas concentrações de mercúrio podem ser encontradas em sedimentos e água na região (RAMOS, 2005; WINDMÖLLER et al, 2007).

2.5. Métodos de extração seqüencial

Elementos traço podem se apresentar distribuídos em diferentes "compartimentos" ou frações de solos e sedimentos, de forma que esta distribuição, a mobilidade e a biodisponibilidade de metais e metalóides no ambiente vai depender não apenas de suas concentrações totais, mas também da forma em que se encontram associados à fase sólida.

Variações nas condições físicas e químicas do ambiente podem acelerar a liberação de espécies contaminantes, e a biodisponibilidade depende grandemente de características das superfícies sólidas, do tipo de ligação entre contaminantes e superfície e de propriedades da solução em contato com as mesmas (FILGUEIRAS et al., 2002). O uso da concentração total como critério para estimar os efeitos em potencial da contaminação de sedimentos implica que todas as formas de um determinado metal apresentam igual impacto no

meio, o que é claramente insustentável (TESSIER et a., 1979). Desta forma, a simples determinação da concentração total de metais não fornece informação suficiente para compreender o comportamento dos metais no ambiente, sendo necessários estudos de mobilização baseados em procedimentos de extração seqüencial (RAPOSO et al., 2006). Esquemas de extração seqüencial têm por objetivo a extração de elementos-traço a partir de frações do sedimento operacionalmente definidas (PUEYO et al., 2003).

O conceito da distribuição de elementos traço em diferentes compartimentos do solo nasceu com os estudos de VIETS (1962), quando o pesquisador observou diferentes comportamentos dos elementos estudados quando submetidos a diferentes reagentes e procedimentos de lixiviação. O autor postulou então que tais elementos estariam ligados de formas diferentes, distribuídos em diferentes frações do solo. As frações solúvel em água, trocável, fortemente ligada, associada a minerais secundários e associada a minerais primários foram propostas pelo autor.

O trabalho pioneiro de VIETS, classificando o solo como sendo composto por cinco principais frações ou compartimentos que afetam a disponibilidade de metais, difundiu a idéia de extração seqüencial. A partir de então, muitos procedimentos de extração seqüencial têm sido propostos, sendo um dos principais trabalhos o desenvolvido por TISSIER et al. (1979), que serviu de base para a proposição de diversos outros. Neste estudo, os autores desenvolveram uma seqüência de extrações aplicáveis à liberação progressiva de: 1) cátions adsorvidos e trocáveis; 2) metais associados a carbonatos; 3) metais ligados a óxidos de ferro e alumínio; 4) metais ligados à matéria orgânica e sulfetos; 5) metais residuais contidos em silicatos.

Um método de extração seqüencial envolve a aplicação sucessiva de extratores químicos, numa seqüencia racional, utilizando reagentes mais ou menos seletivos em solubilizar diferentes frações geoquímicas do sedimento, liberando os elementos traço associados (TOKALIOGLU et al., 2000; GLEYZES et al., 2002). Em princípio, envolve a agitação de uma suspensão da matriz sólida com um regante extrator por um período de tempo suficientemente longo para permitir o estabelecimento das condições de equilíbrio. A fase líquida é então separada do resíduo por um determinado método, usualmente centrifugação, e analisada para o teor total do elemento estudado. O sólido é então lavado e submetido a uma nova etapa de extração. Assim, dissolvendo separadamente os componentes da matriz, torna-se possível determinar o teor dos elementos de interesse presente em cada uma delas, separadamente. O procedimento fornece um perfil da biodisponibilidade, conceituada como o potencial de liberação de uma substância para o meio aquático, tornando-a disponível para assimilação pelas formas de vida local (TESSIER et al., 1979; URE et al., 1996; GLEYZES et al., 2002; FÖRSTNER, 2004).

As classes usadas para descrever a distribuição dos metais no sedimento são um tanto arbitrárias, mas as frações mais comumente consideradas são os íons trocáveis (fracamente adsorvidos), associados a carbonatos, ligados à matéria orgânica, aos sulfetos, aos (oxi)hidróxidos e contidos nas estruturas cristalinas minerais. Este último componente é chamado “residual” e a soma dos demais é denominada “não-residual”. O comportamento de cada fração difere de acordo com o tipo de reagente empregado na extração e do tipo de amostra analisada (DAS et al., 1995).

Nos métodos de extração seqüencial, os reagentes extratores são utilizados um após o outro, sobre uma mesma alíquota da amostra, em ordem crescente de agressividade ou força extratora. Desta forma, os elementos são liberados progressivamente em ordem decrescente de mobilidade. A habilidade de um agente em extrair íons metálicos depende da forma de associação destes íons às diferentes frações do solo. Extratores como eletrólitos, ácidos fracos e agentes quelantes são capazes de liberar metais a partir de sítios de coordenação, enquanto ácidos fortes e outros reagentes redox possibilitam a liberação de quantidades adicionais, como resultado da decomposição da matriz sólida (DAS et al., 1995).

Muitos métodos de extração seqüencial incluem um número de etapas entre 3 e 8. A ordem em que os reagentes são utilizados e portanto a seqüência em que as diferentes frações são extraídas varia entre os diversos métodos propostos. Entretanto, alguns padrões são frequentemente reproduzidos entre os métodos. Por exemplo, há certa concordância em se extrair as frações trocável e associada a carbonatos nos primeiros dois estágios da seqüência, respectivamente. A ordem de liberação das demais frações é mais controversa. Alguns trabalhos recomendam a liberação da matéria orgânica antes das demais frações minerais (SHUMANN, 1983; KRISNAMURTI et al., 1995). Por outro lado, muitos métodos extraem primeiro a fração associada a carbonatos e a fração redutível (óxidos de Fe e Mn) antes da matéria orgânica, visto que as condições ácidas utilizadas na extração desta última fração pode levar à extração prematura das demais (TESSIER et al., 1979; GIBSON & FARMER, 1986; KERSTEN & FÖRSTNER, 1986; URE et al., 1993).

Segundo HINER (1992), procedimentos de extração seqüencial fornecem muito mais informações que extrações simples e possuem muitas vantagens: i) os procedimentos permitem estimar o potencial de remobilização do metal em função de alterações nas condições do meio; ii) a soma total de todas as frações pode ser comparada ao total do metal extraído em etapa única, o que funciona como uma forma de checagem interna da eficiência de recuperação do método; iii) permite o entendimento da partição do elemento entre água e sedimento; iv) procedimentos de extração seqüencial simulam fenômenos que ocorrem na natureza. Em ambientes naturais, solos e sedimentos são sujeitos a processos de lixiviação por soluções de eletrólitos formadas a partir de fontes naturais ou antropogênicas.

A fração trocável é considerada a mais “biodisponível”, podendo ser liberada por simples processos de troca iônica, em função de alterações da composição eletrolítica do meio. Elementos traço associados a carbonatos podem ser liberados por diminuição do pH causada, por exemplo, pela descarga de resíduos ácidos no meio. Junto com a fração trocável, os elementos associados aos carbonatos são considerados os mais facilmente disponibilizáveis. A fração redutível (associada a óxidos de Fe e Mn) pode ser remobilizada em condições anóxicas (diminuição do Eh). A fração oxidável pode ser disponibilizada sob condições oxidativas, causadas por exemplo pela drenagem de sedimentos ou re-suspensão devido a chuvas fortes. Sob condições oxidativas, a matéria orgânica é degradada de forma mais acelerada e os sulfetos são oxidados a sulfato, liberando prótons e os elementos traço associados (GLEYZES et al., 2002; FILGUEIRAS et al., 2002; FÖRSTNER, 2004; HLAVAY et al., 2004).

Segundo NIREL & MOREL (1990), os procedimentos de extração seqüencial não reproduzem tais fenômenos naturais responsáveis pela dinâmica dos elementos traço no ambiente, já que as técnicas de extração apresentam cinética de dessorção muito rápida em comparação com os processos naturais, os quais envolvem concentrações diluídas dos agentes químicos envolvidos e ocorrem em escala de tempo de meses, anos ou até mesmo décadas.

Ainda assim, os métodos de extração seqüencial são considerados úteis em inferir sobre o potencial de remobilização dos elementos e principalmente para distinguir entre a origem natural ou antropogênica dos elementos traço (FILGUEIRAS et al., 2002). Quando a presença destes elementos em sedimentos se deve apenas à ocorrência e liberação natural a partir dos depósitos minerais, estes elementos tendem a se apresentar na fração residual, como componentes das estruturas cristalinas dos minerais estáveis que compõem o sedimentos. Por outro lado, quando há participação antropogênica na liberação, estes elementos tendem a se apresentar em concentrações elevadas nas frações consideradas mais biodisponibilizáveis, graças ao acúmulo por processos como precipitação, co-precipitação e adsorção (GLEYZES et al., 2002; FÖRSTNER, 2004). A fração móvel do elemento é, portanto, definida como a soma das quantidades das espécies dissolvidas na fase líquida e das espécies passíveis de sofrerem transferência da fase sólida para a líquida, sendo aceito que os efeitos ecológicos dos metais (risco de contaminação de ambientes aquáticos, biodisponibilidade e ecotoxicidade) estão relacionados mais à fração móvel do que à concentração total em determinado ambiente (MICHALKE, 2003; HLAVAY et al., 2004).

Os procedimentos de extração seqüencial são frequentemente descritos na literatura como uma forma de especiação. Entretanto, estas técnicas consistem em procedimentos operacionalmente definidos, ou seja, a fração dos elementos de interesse disponibilizada em cada uma das etapas do método está relacionada ao tipo de reagente extrator utilizado e às condições de extração. Como exemplo, a fração do elemento associada a carbonatos e disponibilizada pelo uso de um ácido fraco como agente extrator é considerada como fração ácido-solúvel. A fração extraída com a utilização de extratores oxidantes é tida como fração oxidável. São, portanto, frações operacionalmente definidas. Segundo recomendação da IUPAC, espécie química se refere a uma forma específica de um elemento, definida pela sua composição isotópica, conformação, estado de oxidação, estrutura molecular e/ou estrutura do complexo em que se apresente. Assim, a especiação de um elemento consiste na sua distribuição entre as diferentes espécies presentes em um sistema. Para procedimentos operacionalmente definidos, como métodos de extração seqüencial, as formas dos elementos presentes estão relacionadas às condições físicas e químicas utilizadas, sendo “fracionamento” o termo recomendado em detrimento da expressão “especiação”, e o termo “formas” em substituição a “espécies” (TEMPLETON et al, 2000).

A Tabela 2 apresenta uma lista de diversos reagentes extratores, bem como as respectivas fases ou componentes alvo nas matrizes ambientais e as definições operacionais das respectivas frações (TESSIER et al., 1979; URE et al., 1993; DAS et al., 1995; RAURET, 1998; GLEYZES et al., 2002).

Tabela 2: Exemplos de reagentes extratores utilizados em métodos de extração seqüencial, suas fases alvo e respectivas frações operacionalmente definidas.

Fase alvo	Fração	Extratores
Elementos em solução	Solúvel	H_2O
Elementos fracamente ligados	Trocável	$CaCl_2$
		$MgCl_2$
		NH_4OAc
		NH_4OAc/ HAc
		$BaCl_2$
		KNO_3
		$Mg(NO_3)_2$
		NH_4NO_3
Carbonatos	Ácido-solúvel	HAc
		NaOAc/ HAc
		NH_4OAc/ HAc
Óxidos de Fe e Mn	Redutível	$NH_2OH.HCl$
		$NH_2OH.HCl$ / HAc
Óxidos de Mn		$NH_2OH.HCl$ / HNO_3
		$NH_2OH.HCl$ / NH_4OAc
Óxidos de Fe amorfo	Moderadamente redutível	$(NH_4)_2Ox$
Óxidos de Fe cristalino	Fracamente redutível	NH_4Ox/ ácido ascórbico
		Citrato de Na/ $NaHCO_3$/ $Na_2S_2O_4$
Matéria orgânica	Oxidável	NaOCl
		EDTA
		NaOH

Continua.

Tabela 2 (Continuação): Exemplos de reagentes extratores utilizados, suas fases alvo e respectivas frações operacionalmente definidas.

Fase alvo	Fração	Extratores
Matéria orgânica e Sulfetos		H_2O_2/ NH_4OAc
		H_2O_2/ HNO_3
		$Na_4P_2O_7$
Elementos presentes na estrutura cristalina de minerais estáveis	Residual	HCl/ HNO_3 (Água régia)
		HNO_3
		HNO_3/ H_2O_2
		$HClO_4$
		HF/ $HClO_4$
		HF/ $HClO_4$/ HNO_3

Os métodos de extração seqüencial em geral são criticados por falta de seletividade dos reagentes extratores. Segundo alguns autores, o extrator utilizado em uma determinada etapa, supostamente seletivo para determinada fase alvo, pode atacar outras fases da matriz. Isto significa superestimação do teor de um elemento associado a determinada fração, subestimando, por conseqüência, sua concentração em frações extraídas posteriormente (DAS et al., 1995; URE, 1996; FILGUEIRAS, 2002; GLEYZES et al., 2002).

Outro problema inerente aos métodos de extração seqüencial seria a readsorção das espécies liberadas em uma determinada etapa pelos componentes sólidos remanescente no resíduo, em parte devido à “liberação” de sítios ativos em outros componentes minerais, graças à dissolução da fase alvo da etapa em questão (RAKSASATAYA et al., 1996; GÓMEZ-ARIZA et al., 1999; HO & EVANS, 2000).

Estas limitações podem significar que tais procedimentos não são capazes de determinar especificamente as associações geoquímicas, a ponto de se classificar tais procedimentos como métodos qualitativos.

Apesar das possíveis limitações, os métodos de extração seqüencial fornecem uma aproximação bastante útil na avaliação de contaminações ambientais e podem, portanto, ser usados como método de avaliação das quantidades de metais associados aos diferentes componentes dos sedimentos, fornecer informações comparativas sobre o potencial de mobilidade de elementos-traço relacionado a alterações no ambiente (como pH e Eh) e para avaliar a contribuição antropogênica para a contaminação do ambiente (DAVIDSON et al., 1998; GLEYZES et al., 2002; PUEYO et al., 2003; FÖRSTNER, 2004).

Segundo HLAVAY et al. (2004), apesar das limitações, esquemas de extração seqüencial são capazes de prover uma valiosa maneira de distinguir entre frações de elementos traço de diferentes solubilidades, sendo atualmente a mais sofisticada e conveniente técnica disponível para avaliação de especiação em solos e sedimentos.

2.6. O método BCR

Durante muito tempo, a falta de uniformidade entre os métodos não permitiu comparações entre seus resultados, já que as “formas” de metais são definidas pelo procedimento usado para suas extrações (HLAVAY et al., 2004; MARGUÍ et al. 2004). Outro problema que impedia a comparação de dados era a falta de materiais de referência, impedindo um controle de qualidade das determinações. Com vistas à falta de comparabilidade e controle de qualidade,

a instituição européia Community Bureau of Reference (Bureau Communautaire de Référence, BCR) desenvolveu um programa para a determinação de metais traço em solos e sedimentos, objetivando harmonizar a metodologia. Este programa (Standard, Measurement and Testing Programme – SM&T) envolveu a comparação de procedimentos já existentes através de testes inter-laboratoriais e o desenvolvimento de materiais de referência. Os testes envolveram, inicialmente, os seguintes laboratórios da Comunidade Européia: Thecnical University of Hamburg-Harbur (Alemanha); Institute for Soil Fertility, Haren (Holanda); Central Highways Laboratory, Bougenais (França); e C.E.C Joint Research Centre, Ispra (Itália). Um procedimento padronizado de extração em três etapas (BCR EUR 1473 EN) foi proposto, originalmente desenvolvido para a análise de metais em sedimentos (URE Et al., 1993).

Entretanto, estudos subseqüentes foram desenvolvidos com o objetivo de avaliar a eficiência do método proposto, tendo participado da avaliação os seguintes laboratórios: Agricultural Research Centre of Jokionen (Finlândia); Estación Experimental del Zaidin, Granada (Espanha); Institute National de Recherche Agronomique, Villenave d'Ornon (França); Joint Research Centre, Environment Institute, Ispra (Italy); Macaulay Institute for Land Use Research, Aberdeen (Reino Unido); Universidad de Barcelona, Depto. de Química Analítica (Espanha); University of Strathclyde, Dept. of Pure and Applied Chemistry, Glasgow (Reino Unido).

Este estudo interlaboratorial apontou falhas de reprodutibilidade do método proposto, falhas estas atribuídas a deficiências nas condições extratoras da segunda etapa. As pesquisas concluíram a necessidade de diminuição do pH da solução extratora e o aumento da concentração do

cloridrato de hidroxilamina, agente redutor usado como extrator na referida etapa do processo. A velocidade e o tempo de centrifugação foram aumentados em todas as etapas. Desta forma, a concentração do $NH_2OH.HCl$ passou de 0,1 para 0,5 mol L^{-1}, o pH de 2,0 para 1,5, e a velocidade e o tempo de centrifugação de 1.500 para 3.000 rpm e de 15 para 20 minutos, respectivamente (RAURET et al., 1999). Além disso, uma das causas da falta de reprodutibilidade dos resultados foi atribuída a diferenças em procedimentos de calibração entre os diferentes laboratórios envolvidos na avaliação do método, no que diz respeito à acidificação das soluções extratoras. Como o valor de pH da solução de $NH_2OH.HCl$ foi observado como sendo um fator de elevada importância para a reprodutibilidade dos resultados, sua acidificação, anteriormente obtida pela adição de HNO_3 até atingir o valor de pH desejado (1,5), passou a ser realizada pela adição de um volume fixo de 25,00 ± 0,20 mL do HNO_3 2,0 mol L^{-1}, evitando variações decorrentes de diferenças de calibração dos aparelhos utilizados para medida de pH. O protocolo BCR encontra-se esquematizado na Tabela 3.

Embora inicialmente desenvolvido e avaliado para a extração seqüencial de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, o método BCR tem sido utilizado muito satisfatoriamente para o estudo do fracionamento de outros metais e de arsênio, tendo-se obtido excelentes resultados de recuperação de elementos traço a partir de sedimentos (DHOUN & EVANS, 1998; RAURET, 1998; SAHUQUILLO et al., 1999; WEISZ et al., 2000; TOKALIGLU et al., 2000; MARGUÍ et al., 2004; BASÍLIO et al., 2005; ZEMBERYOVÁ et al., 2006; PERTSEMLI & VOUTUSA, 2007; PEREIRA et al., 2007).

Tabela 3: Protocolo BCR de extração seqüencial.

Etapa	Extratores	Vol. (ml)[a]	Temp. (ºC)	Tempo (h)	Agitação
1	CH_3COOH 0,11 mol L^{-1}	40	22 ± 5	16	40 rpm
2	$NH_2OH.HCl$ 0,5 mol L^{-1} (pH 1,5)	40	22 ± 5	16	40 rpm
3	H_2O_2 8,8 mol L^{-1} (pH 2)[b]	10	22 ± 5	1	ocasional
			80± 5	1	ocasional
	H_2O_2 8,8 mol L^{-1} (pH 2)[b]	10	80± 5	1	ocasional
	NH_4OAc 1 mol L^{-1} (pH 2)[b]	50	22 ± 5	16	40 rpm
4	Água regia (HCl/ HNO_3 3:1)	12	Digestão ácida em forno de microondas		

[a] em relação a uma massa de 1,0 g de sedimento; [b] valores de pH ajustados com ácido nítrico concentrado.

O procedimento original preconiza o uso de 1,000 g de sedimento. Entretanto, diversos autores têm aplicado o método utilizando-se de diferentes valores de massa. Os resultados obtidos são perfeitamente satisfatórios (MARGUÍ et al., 2004). Deve-se, entretanto, observar a proporcionalidade entre a massa de sedimento utilizada e os volumes dos extratores empregados, já que modificações destas razões implicam em alterações dos resultados obtidos (DAVIDSON et al., 1998). A classificação operacional das frações extraídas por cada etapa, bem como os respectivos minerais alvos, aos quais estão ligados os elementos extraídos em cada etapa, encontram-se dispostos na Tabela 4 (DAVIDSON et al., 1998; GISMERA et al., 2004):

Tabela 4: Frações operacionalmente definidas e fases-alvo de cada etapa do método BCR de extração seqüencial.

Etapa de extração	Fração extraída	Fase alvo
1	Ácido-solúvel	Solúvel + carbonatos
2	Redutível	(Oxi)hidróxidos de Fe e Mn
3	Oxidável	Sulfetos e matéria orgânica
Pseudototal	Residual	Minerais não silicatados

A seqüência de procedimentos envolvida na extração seqüencial pelo método BCR é descrita a seguir:

1ª etapa: em tubo de centrífuga são adicionados 40 mL de solução de ácido acético 0,11 mol L^{-1} a 1,000 g de sedimento. A suspensão é agitada a 40 rpm por 16 horas em temperatura ambiente e posteriormente centrifugada a 3000 rpm por 20 minutos. O extrato é separado do resíduo sólido por centrifugação, decantado e armazenado a 4°C para análise. O resíduo é lavado com 20 mL de água deionizada sob agitação por 15 minutos, centrifugado por 15 minutos a 3000 rpm, o sobrenadante descartado e o resíduo submetido à etapa seguinte.

2ª etapa: ao resíduo da primeira etapa são adicionados 40 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L^{-1} (ajustada a pH 1,5 por adição de HNO_3 concentrado) (SAHUQUILLO et al., 1999). A extração é realizada conforme descrito na primeira etapa.

3ª etapa: ao resíduo da segunda etapa são adicionados vagarosamente 10 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L^{-1} (estabilizado a pH 2,0 a 3,0 por adição de HNO_3 concentrado) e a suspensão é digerida em temperatura ambiente por 1 hora, agitando-se manual e ocasionalmente. A digestão é então

continuada pelo aquecimento do tubo a 85 ± 5 ºC em banho-maria por mais 1 hora ou até que o volume do sobrenadante tenha sido reduzido à cerca de 2 mL. Uma segunda alíquota de 10 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L^{-1} (pH 2,0) é adicionada e o processo de digestão repetido. O resíduo é resfriado até

2.7. A Geração de Hidretos na determinação de arsênio

A técnica de geração de hidretos voláteis é baseada no método de "Gutzeit", desenvolvido há mais de cem anos. Este método envolveu o tratamento da amostra com um agente redutor capaz de transformar os compostos de As presentes no hidreto volátil AsH_3 (arsina), permitindo a separação do arsênio a partir da amostra. A arsina liberada reagia com um papel impregnado com brometo mercúrico produzindo composto colorido, e a concentração de arsênio sendo semiquantitativamente estimada pela comparação com uma escala de cores (MELAMED, 2005).

Atualmente, a geração química de hidretos voláteis baseia-se na redução dos compostos de As por tetraidroborato de sódio ($NaBH_4$) em solução alcalina (de modo a estabilizá-la) (BARRA et al., 2000; TAKASE et al., 2002). O $NaBH_4$ volatiliza o As(III) e o As(V) por meio da formação de AsH_3 (arsina) e os compostos metilados de arsênio $Me_nAsO(OH)_{3-n}$ (n = 1 a 3) pela formação dos hidretos de metilarsênio(III), dimetilarsênio(III) e trimetilarsênio(III) (KUMARESAN & RIYAZUDDIN, 2001). Os valores de pH necessários para as reações de formação dos hidretos voláteis sugerem a necessidade de as espécies de As estarem totalmente protonadas, em suas respectivas formas ácidas, de forma que as condições de acidez dependem, portanto, dos valores de pk_a das espécies (BARRA et al., 2000; CARRERO et al., 2001). O seguinte mecanismo tem sido proposto (SHIRAIM et al., 1999):

o tempo necessário para que a redução do As(V) pela msitura KI/ácido ascórbico/HCl se efetue é de quinze minutos.

O aminoácido L-cisteína tem sido amplamente utilizado como redutor para a determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos. Supõe-se que o grupo tiol exerça grande importância na reação, motivo pelo qual as substâncias tioglicerol, tiouréia e ácido tioacético são capazes de produzir efeito semelhante. Tem sido proposto ainda que a L-cisteína é capaz de reduzir as interferências por metais de transição e atue como tampão ácido-base, aumentando a estabilidade dos hidretos (KUMAR & RIYAZUDDIN, 2005).

A pré-redução e a complexação das espécies de arsênio com a L-cisteína levam inicialmente à formação de complexos tiolatos de As(III) e do dissulfeto oxidado do reagente L-cisteína (TSALEV et al., 2000). Na presença da L-cisteína, o mecanismo de redução/ complexação e de formação do hidreto volátil proposto encontra-se representado nas equações 8 a 11 (SHRAIM et al., 1999; CARRERO et al., 2001; KUMAR & RIYAZUDDIN, 2005):

$$2\,RSH + R_nAsO(OH)_{3-n} \longrightarrow RS\text{-}SR + R_nAs(OH)_{3-n} + H_2O \quad \textbf{(8)}$$

$$R_nAs(OH)_{3-n} + (3\text{-}n)R\text{-}SH \longrightarrow R_nAs(SR)_{3-n} + 2H_2O \quad \textbf{(9)}$$

$$R_nAs(SR)_{3-n} + BH_4^- \longrightarrow R_nAsH_{3-n} + (3\text{-}n)BH_3 + (3\text{-}n)RS^- \quad \textbf{(10)}$$

$$BH_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3H_2 \quad \textbf{(11)}$$

Na espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, o hidreto volátil formado é carreado até o atomizador, que consiste de um tubo de quartzo em forma de T, alinhado no caminho óptico e com o braço central servindo de passagem ao hidreto e ao gás carreador para o interior da parte

aquecida do tubo. O tubo de quartzo pode ser aquecido externamente (por chama de ar-acetileno ou eletricamente, através de uma manta resistora externa que o envolve) ou internamente. Neste último caso, o excesso de hidrogênio gerado no frasco de reação é utilizado não apenas para carrear o hidreto ao tubo de quartzo como também para suportar uma chama H_2-O_2 formada na confluência da haste com a parte principal do tubo T, utilizando uma pequena quantidade de O_2 introduzida por um braço lateral. A atomização pode ser realizada também através da utilização de forno de grafite. Neste caso, os procedimentos podem ser divididos em dois: atomização direta e atomização precedida de captura *in situ* do hidreto no forno, com posterior atomização através de programa de temperatura previamente definido.

Acredita-se que a atomização dos hidretos gasosos no tubo de quartzo aquecido seja mediada por átomos de hidrogênio livres, já que não se obtém sinal de atomização do As quando o hidreto é introduzido no tubo de quartzo aquecido contendo apenas o gás inerte. Embora o mecanismo de formação desses radicais hidrogênio não seja bem entendido, traços de oxigênio parecem desempenhar um papel importante, de acordo com as seguintes reações (Eq. 12):

$$H^{\bullet} + O_2 \rightleftharpoons OH + {}^{\bullet}O$$
$$O^{\bullet} + H_2 \rightleftharpoons OH + {}^{\bullet}H \qquad \textbf{(12)}$$
$$OH^{\bullet} + H_2 \rightleftharpoons H_2O + {}^{\bullet}H$$

Propõe-se que os mecanismos de atomização ocorram via interação dos hidretos com radicais H (Eq. 13) ou por oxidação (Eq. 14):

$$MH_x + H\bullet \longrightarrow MH_{x-1} + H_2$$

$$MH + H\bullet \longrightarrow M + H_2$$

devem estar protonadas para que a reação ocorra. Entretanto, uma limitação da utilização do método em análises de especiação se deve ao fato de o $NaBH_4$ não formar produto volátil com algumas espécies de arsênio como arsenobetaína, arsenocolina e arsenoaçúcares. Como as espécies do H_3AsO_3, H_3AsO_4, MMA e DMA são as principais espécies presentes em ecossistemas aquáticos utilizados como fonte para abastecimento humano (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002; MELAMED, 2005; DATTA et al., 2006), a geração de hidretos pode ser utilizada para avaliar os níveis de contaminação destes meios, permitindo inferir sobre a biodisponibilidade e potencial tóxico das espécies de As presentes (SHRAIM et al., 1999; CARRERO et al., 2001; NIEDZIELSKI et al., 2002a ; NIEDZIELSKI et al., 2002b ; BORTORELO, 2005; AKTER et al., 2005).

3. INDUÇÃO DA REDUÇÃO DO As(V) NOS EXTRATOS OBTIDOS PELO MÉTODO BCR PARA A DETERMINAÇÃO DO ARSÊNIO POR HG-AAS

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a determinação de arsênio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG-AAS) em extratos obtidos pela utilização do método BCR de extração seqüencial para o fracionamento do arsênio em sedimentos.

A determinação de As por HG-AAS requer a pré-redução do As(V) a As(III) antes da etapa de formação dos hidretos voláteis. Como agente redutor, tem sido utilizado KI 1% (m/v) no preparo das amostras para leitura. Entretanto, a utilização de agentes oxidantes como extratores em algumas etapas do processo de extração seqüencial pode oxidar o iodeto, podendo inclusive levar à precipitação de iodo, quando produzido em grandes quantidades. O consumo excessivo do iodeto pode interferir na redução quantitativa do As(V), e a formação de grandes quantidades de iodo pode dificultar a geração de hidretos em função de perdas de I_2-As(III). Para evitar tais interferências, foi avaliada a substituição do KI por L-cisteína e a associação de KI com ácido ascórbico em diferentes concentrações nas soluções de leitura. Como diferentes reagentes

são utilizados em cada uma das etapas do método de extração sequencial, diferentes quantidades de ácido ascórbico fizeram-se necessárias, dependendo da força oxidante de cada um deles e, consequentemente, da quantidade de iodo formada. O método BCR consiste de quatro etapas de extração. A redução do As(V) foi induzida pela adição de KI a 1 % (m/v) em todas as etapas e as concentrações de ácido ascórbico (m/v) necessárias para permitir a total recuperação do As a partir dos extratos foram: 1,0 % para as etapas 1 e 2; 3,0 % para a etapa 3; e 2,0 % para a etapa 4. A metodologia foi avaliada utilizando-se material de referência SRM 2704 NIST (Buffalo River Sediment), contendo valor certificado para arsênio total. Pela aplicação das condições pré-redutoras selecionadas para cada etapa, o método BCR seguido pela determinação por HG-AAS forneceu porcentagens de recuperação entre 91 e 99%.

Abstract

The aim of this work was to evaluate the arsenic determination by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry (HG-AAS) from extracts obtained by the use of the BCR sequential extraction to fractionate arsenic in river sediments. Arsenic detection by HG-AAS requires the pre-reduction of As(V) to As(III), before the hydride formation, and potassium iodide has been widely utilized as reductant at the concentration of 1% (w/v) in the final solutions. However, the use of oxidizing agents as extractors in the BCR method and its presence in the final extracts lead to iodide oxidation, and iodine precipitations can occur. The iodide consumption can hinder the quantitative reduction of As(V), and the production of great amounts of iodine may difficult

the hydride generation due to losses of As(III)-I_2. To avoid these interferences, the present work evaluated the use of L-cysteine in substitution of potassium iodide, and the association of KI and ascorbic acid at different concentrations in the final solutions. The results showed that, as different reagents are utilized in the steps of the extraction procedure, so different amounts of ascorbic acid were necessary to each one, depending on the oxidant strength of the extractors, and consequently, on the amounts of iodine produced. The BCR method consists of four steps, and the ascorbic acid concentrations (w/v) necessary to permit the total arsenic recovery were: 1.0 % to the first and second steps; 3.0 % to the third step; and 2.0 % to the fourth step. The methodology was evaluated utilizing standard reference material SRM 2704 NIST (Buffalo River Sediment), with certified total arsenic content. By utilizing the pre-reduction conditions selected, the BCR procedure followed by HG-AAS furnished arsenic recoveries between 91 and 99%.

3.1. Introdução

O consumo de águas contaminadas por compostos de arsênio acima dos limites estabelecidos por agências de controle ambiental constitui elevado risco à saúde humana, sendo um dos principais modos de intoxicação humana por este elemento (USEPA 2000). O arsênio é um elemento amplamente distribuído na natureza, ocorrendo naturalmente como constituinte de mais de 200 tipos de minerais, sendo a arsenopirita (FeAsS) e a pirita (FeS_2) enriquecida por arsênio suas mais importantes fontes (SMEDLEY & KINNIBURG 2002; GARCIA-SANCHEZ 2003) . A liberação de seus compostos para o meio aquático a partir de seus minerais pode dever-se a processos naturais de intemperismo ou ser agravada por atividades de mineração

(MONDAl et al., 2006; LOREDO et al., 2006). A mobilidade de elementos-traço em ambientes naturais é governada por interações com as fases sólidas presentes, em particular por processos de adsorção em óxidos de metais (HLAVAY et al., 2004). Nos sedimentos, o arsênio pode distribuir-se em diferentes compartimentos (GISMERA et al., 2004) de forma que sua mobilidade e biodisponibilidade vão depender não apenas de sua concentração total, mas também da forma em que se encontra associado às diferentes frações do sedimento (FILGUEIRAS et al., 2002). O uso da concentração total como critério para estimar o potencial ecotoxicológico implicaria em que todas as formas apresentam igual impacto no meio e fornece, portanto, informações limitadas sobre a mobilidade de elementos traço (TESSIER et al., 1979). Neste contexto, os métodos de extração seqüencial podem ser usados como ferramenta no fornecimento de informações sobre as quantidades destes elementos associadas aos diversos constituintes do sedimento (DAVIDSON et al., 1998; RAPOSO et al., 2006; ŽEMBERYOVÁ et al., 2006). Métodos de extração seqüencial têm por objetivo a extração de elementos-traço a partir de frações do sedimento operacionalmente definidas (PUEYO et al., 2003). Diversos esquemas de extração seqüencial de espécies químicas em amostras ambientais vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas. Com o objetivo de uniformizar os procedimentos de extração seqüencial e desenvolver materiais de referência com valores certificados para metais traço em solos e sedimentos, a instituição européia Bureau Communautaire de Référence (BCR), atual Standard, Measurements and Testing Programme (SM&T) desenvolveu e propôs o denominado método BCR de extração seqüencial (URE et al., 1993), que vem sendo usado com sucesso em diversos estudos sobre a presença e o comportamento de metais e As em amostras ambientais

(DHOUN & EVANS 1998; RAURET et al., 1999; WEIZ et al., 2000; MARGUÍ et al., 2004; BASÍLIO et al., 2005).

Para a quantificação de arsênio em amostras ambientais, o método mais amplamente utilizado tem sido a geração de hidretos, acoplada a diferentes técnicas de espectrometria atômica. A geração de hidretos permite a separação prévia do analito a partir da amostra e facilita o transporte até o sistema de atomização, o que diminui as interferências e aumenta a sensibilidade e a seletividade do método (TAKASE et al., 2002). Entre as técnicas espectrométricas, a espectrometria de absorção atômica (AAS) tem sido a mais utilizada, pela simplicidade, sensibilidade, precisão, rapidez e baixo custo, o que permite que os espectrômetros de absorção atômica encontrem-se disponíveis na maioria dos laboratórios.

Atualmente, a geração química de hidretos voláteis baseia-se na redução dos compostos de As por tetraidroborato de sódio ($NaBH_4$) em solução alcalina (de modo a estabilizá-la) (BARRA et al., 2000; TAKASE et al., 2002). Há, entretanto, um forte efeito do estado de oxidação do arsênio na formação do hidreto volátil. A velocidade da reação do As(III) com o $NaBH_4$ é significativamente maior que a do As(V), este último produzindo picos pequenos e largos e levando à detecção do As em quantidades muito inferiores (FENG et al., 1998; BOUTAKHRIT et. al., 2005). Desta forma, faz-se necessário proceder à completa pré-redução do As(V) a As(III) antes do contato com a solução de $NaBH_4$. A pré-redução do As(V) tem sido obtida pelo uso de iodeto de potássio como agente redutor.

O uso de agentes oxidantes como extratores no método BCR resulta na presença destes reagentes nos extratos finais, o que leva ao consumo do iodeto utilizado para a redução do As(V). Há desta forma, dois tipos de

interferência: a produção de grandes quantidades de iodo pode levar a perdas de I_2-As, interferindo na formação dos hidretos (BARRA et al., 2000) e o consumo do iodeto pode impedir a redução quantitativa do As(V).

Este trabalho teve como objetivo avaliar as condições de pré-redução do As(V) nos extratos obtidos pela aplicação do método BCR na extração seqüencial de arsênio em sedimentos, de forma a se obter condições redutoras do As(V) que permitam a quantificação do As por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS).

3.2. Parte experimental

3.2.1. Vidrarias, reagentes e soluções

Toda vidraria e frascos utilizados neste trabalho foram imersos em solução de HNO_3 10 % (v/v) por 48 h e enxaguados abundantemente em água deionizada e previamente destilada. Os reagentes utilizados foram todos de alta pureza, marca VETEC (exceto o boroidreto de sódio, fornecido pela MERCK) e as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada e previamente destilada. Curvas analíticas foram construídas para cada uma das etapas do método BCR, contendo todos os reagentes presentes nas análises, nas mesmas condições observadas para os extratos.

3.2.2. Equipamentos

As massas das amostras e de reagentes foram medidas em balança METTLER TOLEDO, modelo AB204-S, com precisão de 0,0001 g. Para os procedimentos de extração seqüencial, foram utilizados agitador mecânico

marca CERTOMAT MO, banho Dubnoff Microprocessado QUMIS Q-226M, centrífuga FANEM modelo 315 e forno de microondas MILESTONE modelo Ethosplus. A determinação do arsênio foi realizada por meio de espectrômetro de absorção atômica (VARIAN, modelo spectrAA 200) com gerador de hidretos (VARIAN modelo VGA 77).

3.2.3. Amostras de sedimentos

As amostras de sedimentos foram coletadas em maio de 2005, em quatro pontos de amostragem ao longo dos ribeirões Tripuí e do Carmo, localizados na porção sudeste do Quadrilátero Ferrírfero, entre os municípios de Ouro Preto e Mariana. Cerca de 5 kg de sedimento foram coletados em cada ponto de amostragem, a uma profundidade de cerca de 30 cm, utilizando-se espátula de politetrafluoretileno. As amostras foram secas ao ar, cuidadosamente homogeneizadas em gral de ágata, quarteadas e acondicionadas em frascos de polietileno. Os sedimentos foram peneirados em malha de 1 mm para as extrações seqüenciais e numerados de 1 a 4 (DAVIDSON et al., 1998; GISMERA et al., 2004)

3.2.4. Extração seqüencial

Exatamente cerca de 0,8000 g de cada amostra de sedimento foi pesado diretamente em tubos de centrífuga de 50 mL e submetido à extração seqüencial de As, utilizando-se o método BCR (URE et al., 1993; RAURET et al., 1999). As análises foram feitas em triplicata, envolvendo as seguintes etapas:

Etapa 1: às amostras, foram adicionados 32,0 mL de ácido acético 0,11 mol L^{-1}. A suspensão foi agitada a 40 rpm por 16 h, em temperatura ambiente. O material foi então centrifugado por 20 minutos a 3.000 rpm. O sobrenadante foi retirado e armazenado a 4º C até o momento das análises. O resíduo sólido foi então lavado com 16,0 mL de água deionizada, mantendo-se a suspensão sob agitação durante 15 minutos a 40 rpm. O material foi centrifugado a 3000 rpm por 20 minutos e o sobrenadante foi descartado. O resíduo foi submetido à etapa seguinte.

Etapa 2: ao resíduo da primeira etapa foram adicionados 32,0 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L^{-1}, com pH ajustado em 1,5 pelo uso de 25,0 mL de HNO_3 2,0 mol L^{-1}. O processo seguiu conforme descrito para a primeira etapa.

Etapa 3: ao resíduo da segunda etapa, foram adicionados 8,0 mL de H_2O_2 8,8 mol L^{-1} com pH ajustado a 2,0 com HNO_3. A mistura foi deixada em temperatura ambiente por 2 h, agitando-se manual e ocasionalmente. Posteriormente, a suspensão foi mantida por 2 h a 85 $\pm$ 5º C e, após resfriamento, nova alíquota de 8,0 mL de H_2O_2 8,8 mol L^{-1} foi adicionada e a suspensão foi novamente aquecida a 85 $\pm$ 5º C por 2 h, ou até que o volume fosse reduzido a cerca de 1 – 2 mL . A suspensão foi mantida em temperatura ambiente para resfriamento, e posteriormente foram adicionados 40,0 mL de acetato de amônio 1,0 mol L^{-1} (pH 2,0 por adição de HNO_3). O procedimento seguiu conforme descrito para a primeira etapa .

Etapa 4: o resíduo da terceira etapa foi submetido à digestão pseudototal por água régia (9,0 mL de HCl e 3,0 mL de HNO_3) em forno de microondas, partindo-se da temperatura ambiente até 200 ºC em 10 minutos, a

uma potência de 1000 W e permanecendo em 200º C por 15 minutos à mesma potência.

O mesmo procedimento seguido para a fração residual foi aplicado diretamente em 0,5000 g de sedimento integral (não submetido às etapas de extração) para obtenção do teor “pseudototal” de As no sedimento.

Todo o procedimento de extração foi igualmente aplicado a exatamente cerca de 0,8000 g de material de referência SRM 2704 (NIST) com valor certificado de As total, para fins de avaliação da eficiência de recuperação do método.

Em cada uma das etapas, os extratos obtidos foram transferidos para balões volumétricos de 50,00 mL e o volume foi completado com água deionizada e previamente destilada. Um volume de 10,00 mL destas soluções foi transferido novamente para balão de 50,00 mL, acrescentando-se volumes apropriados de soluções estoque de iodeto de potássio 10 % (m/v) , ácido ascórbico 10 % (m/v) ou L-cisteína 10 % (m/v), conforme as condições redutoras avaliadas para a pré-redução do As(V).

3.2.5. Pré-redução do As(V)

Para a redução do As(V) a As(III), seis condições reacionais foram avaliadas: 1) utilização de L-cisteína a 5,0 % (m/v); 2) uso de KI 1,0 % (m/v); 3) KI 1,0 % (m/v) em ácido ascórbico 1,0 % (m/v); 4) KI 1,0 % (m/v) em ácido ascórbico 2,0 % (m/v); 5) KI 1,0 % (m/v) em ácido ascórbico 3,0 % (m/v); 6) KI 1,0 % (m/v) em ácido ascórbico 4,0 % (m/v). Para todas as condições de redução estudadas, o tempo de reação foi de 30 minutos e as reações ocorreram em meio de HCl 1,0 mol L^{-1}.

Quando do uso da L-cisteína como agente redutor do As(V), a geração de hidretos foi obtida pelo uso de $NaBH_4$ 0,6% (m/v) estabilizada em NaOH 0,1% (m/v), em meio de HCl 8 mol L^{-1} (SHRAIM et al., 1999; CARRERO et al., 2001). Para as demais condições redutoras, a formação dos hidretos foi obtida pelo uso de $NaBH_4$ 0,4% (m/v) estabilizada em NaOH 0,5% (m/v), em meio de HCl 6 mol L^{-1} (WARD & GRAY, 1994; NIELSEN & HANSEN, 1997). A determinação do arsênio foi realizada por espectrômetria de absorção atômica com gerador de hidretos.

3.2.6. Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção e o limite de quantificação para o arsênio foram calculados para cada uma das etapas, com base no desvio padrão dos resultados obtidos pela leitura de vinte brancos de reagentes, conforme equações 15 e 16 (LONG & WINEFORDNER, 1983; WDNR, 1996; CORLEY, 2003):

$$LD = \frac{3\sigma}{m} \quad \textbf{(15)} \qquad\qquad LQ = \frac{10\sigma}{m} \quad \textbf{(16)}$$

sendo LD, limite de detecção; LQ, limite de quantificação; σ, desvio padrão das leituras obtidas para vinte brancos de reagentes; m, coeficiente angular da reta obtida pela linearização das curvas de calibração. As curvas analíticas foram preparadas contendo os mesmos reagentes utilizados nas extrações e na pré-redução do As(V), para cada uma das etapas, e estão dispostas no *Apêndice C*.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Estudo das condições redutoras do As(V) nos extratos

As quantidades de As detectadas nos extratos de cada uma das etapas, em relação às condições de pré-redução avaliadas, estão dispostas nos gráficos das Figuras 6 a 9. Nos extratos obtidos nas etapas 1 e 2, observa-se que não há diferença estatisticamente significativa nas quantidades de arsênio detectadas em função das diferentes condições de pré-redução do As(V) avaliadas (Fig. 6 e 7). Ácido acético e cloridarto de hidroxilamina (reagentes extratores utilizados nas etapas 1 e 2 do método BCR de extração seqüencial, respectivamente) não apresentam caráter oxidante (de fato, $NH_2OH.HCl$ é um reagente redutor), não houve consumo significativo do iodeto nestes extratos e, consequentemente, não houve formação de grandes quantidades de iodo nos frascos de leitura. Pode-se inferir que uma pequena quantidade de iodo foi formada, devido à coloração levemente púrpura desenvolvida nas soluções, iodo este formado a partir da reação do iodeto com o As(V).

Para os extratos da Etapa 3 (Fig. 8), foi observado que o uso de KI a 1,0 % (m/v) na ausência de ácido ascórbico e o uso da L-cisteína permitiu a detecção de quantidades muito menores de As nas soluções em comparação às concentrações detectadas quando da associação do KI ao ácido ascórbico a 3 % (m/v).

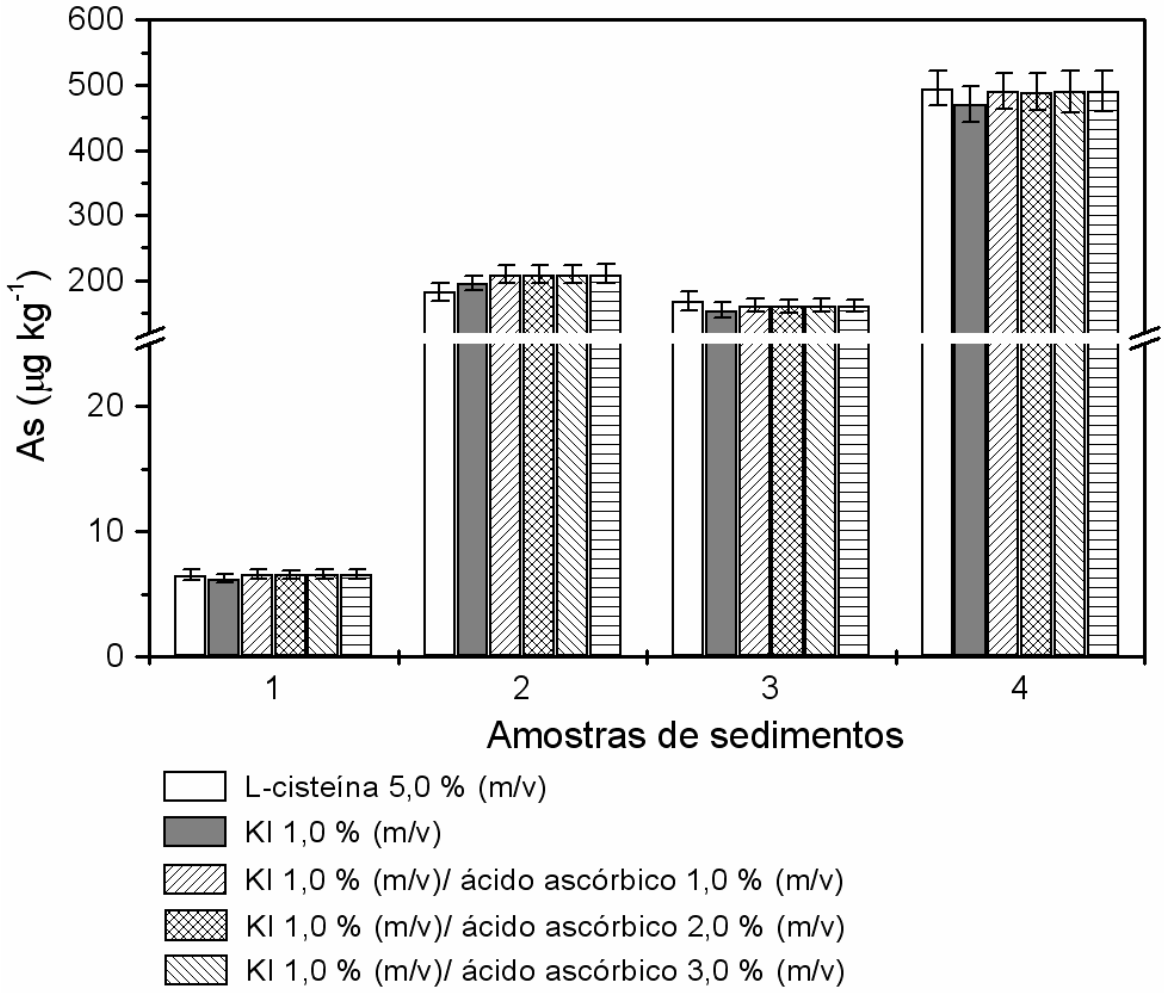


Figura 6: Teores de As nos extratos da Etapa 1 (ácido-solúvel) obtidos pela aplicação do método BCR de extração seqüencial a quatro amostras de sedimentos, em função das condições de pré-redução do As(V) utilizadas.

Quando da utilização do KI na ausência do ácido ascórbico, grandes quantidades de precipitado de iodo foram formadas, em função da oxidação do iodeto pelo agente extrator H_2O_2 presente nas soluções finais. As maiores quantidades de As detectadas quando da associação do ácido ascórbico a 3 % (m/v) ao iodeto se deve à capacidade do ácido ascórbico de reduzir o iodo a iodeto, evitando a produção de grandes quantidades de iodo, além de

restabelecer as concentrações de iodeto necessárias para garantir a redução quantitativa do As(V).

Concentrações de ácido ascórbico de 1,0 e 2,0 % (m/v) não foram suficientes para evitar a oxidação do iodeto, interferindo na redução quantitativa do As(V), e o aumento da concentração final de ácido ascórbico de 3,0 para 4,0 não implicou em aumento da quantidade de As detectada. Nesta etapa, grandes quantidades de precipitado de iodo foram formadas, de modo que concentrações de 1,0 e 2,0 % (m/v) não foram suficientes para reduzir todo o iodo formado a iodeto. Assim como para o uso do KI na ausência de ácido ascórbico, as pequenas quantidades de As detectadas quando do uso da L-cisteína como agente redutor para o As(V) devem-se também ao consumo da L-cisteína pelo peróxido de hidrogênio, impedindo a redução quantitativa do As(V).

Nos extratos obtidos na etapa 4 (residual), a presença de ácido ascórbico a 2% (m/v) foi suficiente para permitir a recuperação do As, não tendo ocorrido aumento da quantidade de As detectada com o aumento da concentração final de ácido ascórbico acima de 2% (m/v) (Fig. 9). Nestes extratos, o uso do KI sem a adição do ácido ascórbico também levou à precipitação de iodo, o que se atribui ao elevado caráter oxidante da água régia (HCl/ HNO_3 3:1), capaz de oxidar tanto o iodeto quanto a L-cisteína.

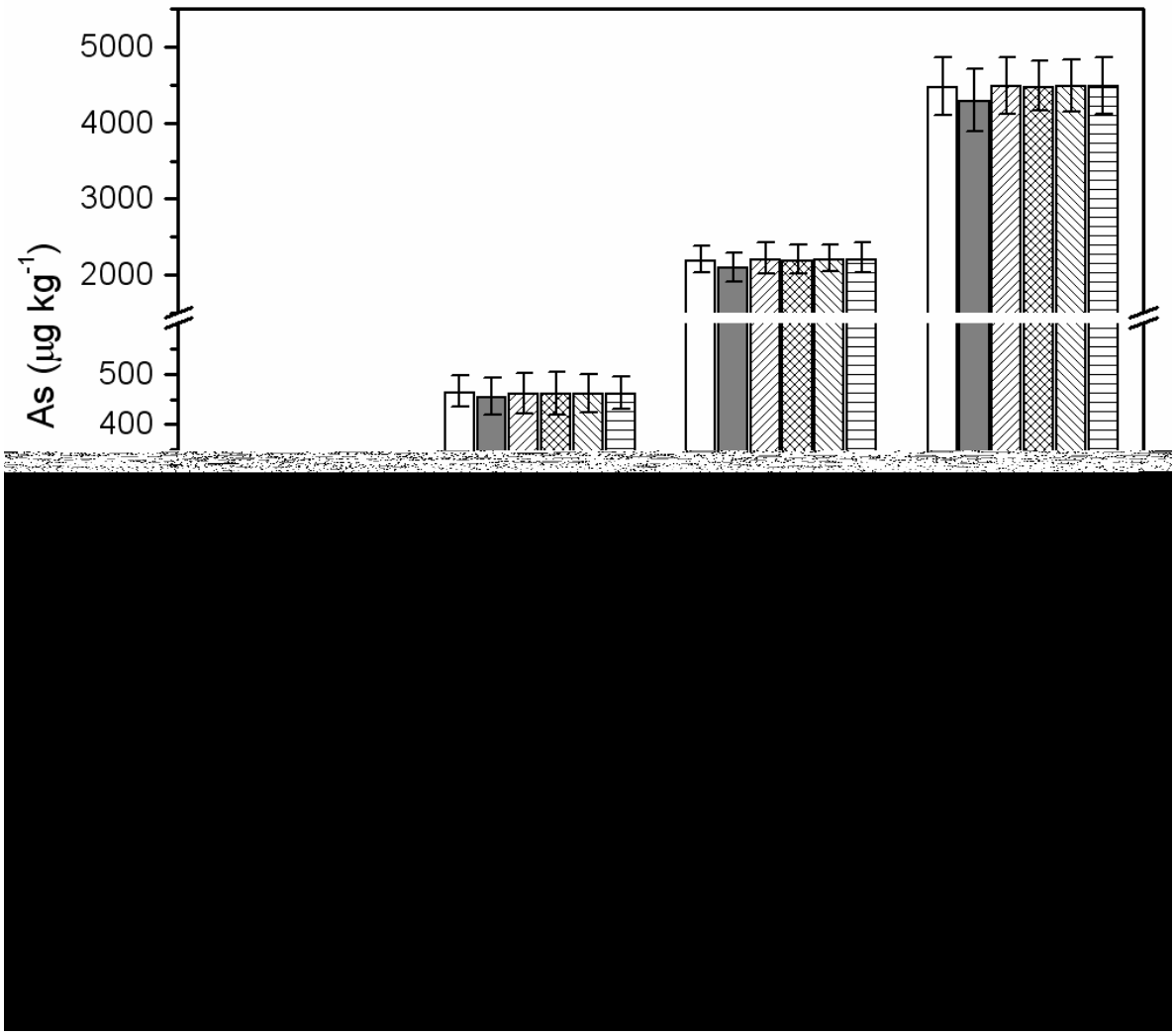


Figura 7: Teores de As nos extratos da Etapa 2 (redutível) obtidos pela aplicação do método BCR de extração seqüencial a quatro amostras de sedimentos, em função das condições de pré-redução do As(V) utilizadas.

Observa-se, ainda, a necessidade de diferentes concentrações finais do ácido ascórbico, dependendo do caráter oxidante dos extratores presentes nas soluções: ácido acético nos extratos da etapa 1; cloridrato de hidroxilamina nos extratos da etapa 2; peróxido de hidrogênio nos extratos da etapa 3; e água régia nos extratos da etapa 4.

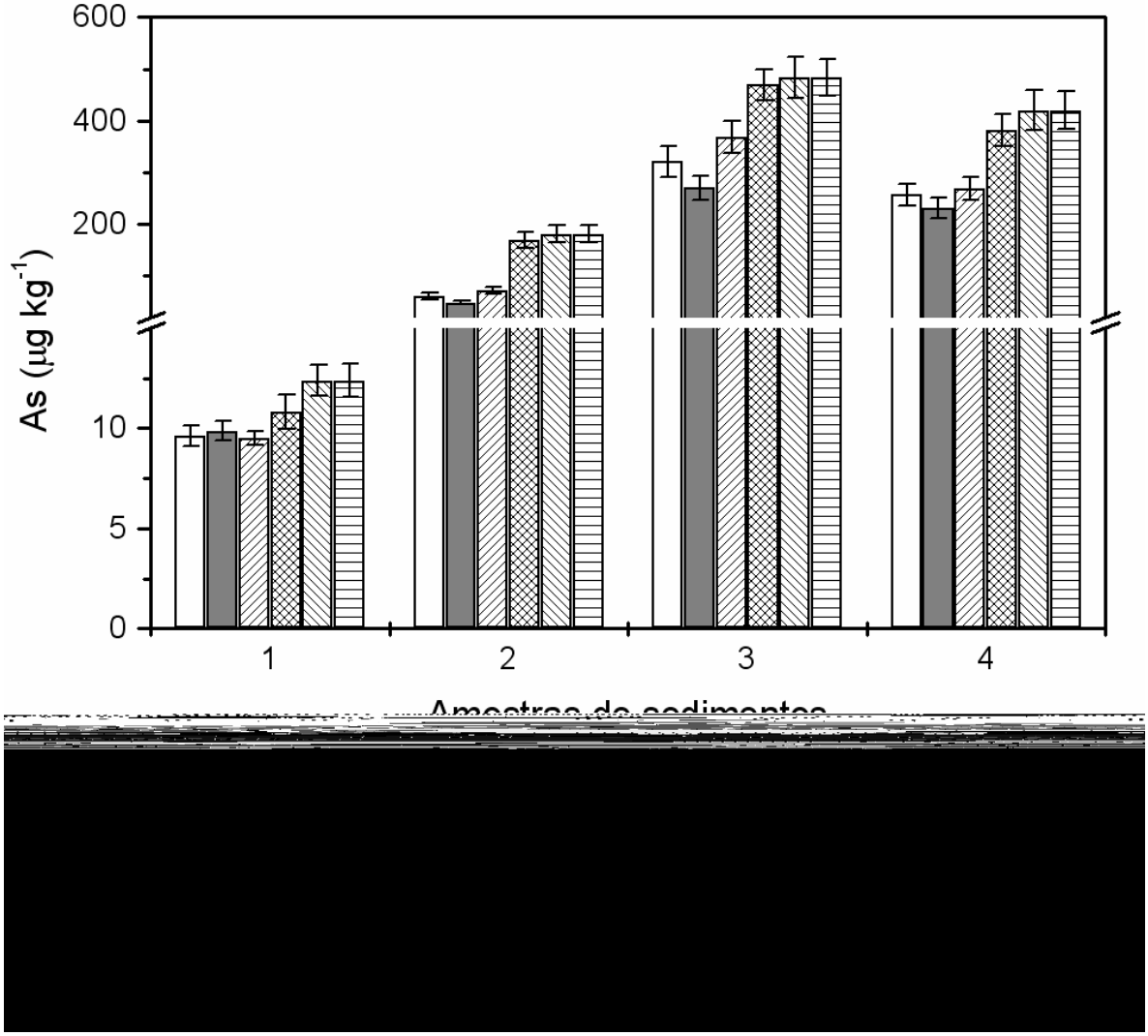


Figura 8: Teores de As nos extratos da Etapa 3 (oxidável) obtidos pela aplicação do método BCR de extração seqüencial a quatro amostras de sedimentos, em função das condições de pré-redução do As(V) utilizadas.

Para avaliar a eficiência das condições de pré-redução, soluções contendo os agentes extratores utilizados em cada uma das etapas em presença de KI /ácido ascórbico nas concentrações previamente determinadas sofreram adição de As(V) em concentrações de 1, 2, 5, 10, 20, 30 e 50 µg L^{-1}. O objetivo foi simular as condições químicas encontradas nas soluções finais, provenientes de cada uma das etapas do método de extração. Da mesma

forma, foram preparadas soluções de As(III), nas mesmas concentrações e condições das soluções de As(V).

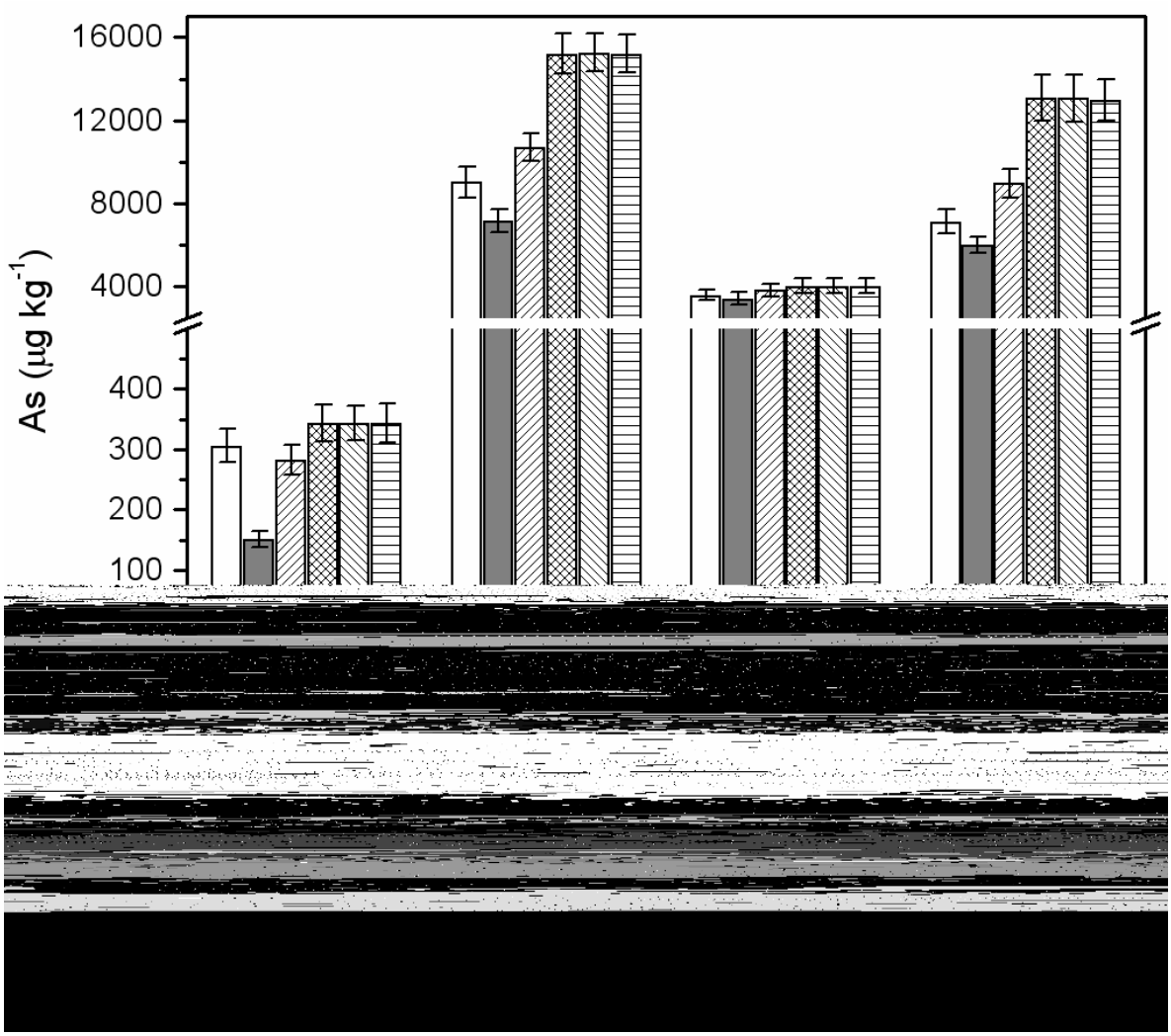


Figura 9: Teores de As nos extratos da Etapa 4 (residual) obtidos pela aplicação do método BCR de extração seqüencial a quatro amostras de sedimentos, em função das condições de pré-redução do As(V) utilizadas.

Foi feita a determinação de As em cada uma delas. Os resultados obtidos pela quantificação do As nas soluções de As(V) foram plotados contra os valores obtidos a partir de soluções contendo As(III) (Fig. 10), obtendo-se as seguintes equações: Etapa 1: y = 1,00647.x + 0,12755; Etapa 2:

y = 0,99317.x + 0,02564; Etapa 3: y = 0,98418.x + 0,02391; Etapa 4: y = 1,00854.x + 0,12973.

Como evidenciado, as condições de pré-redução anteriormente selecionadas para os extratos obtidos em todas as etapas da extração foram capazes de proporcionar a redução quantitativa do As(V) e sua detecção como As(III) pela espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos.

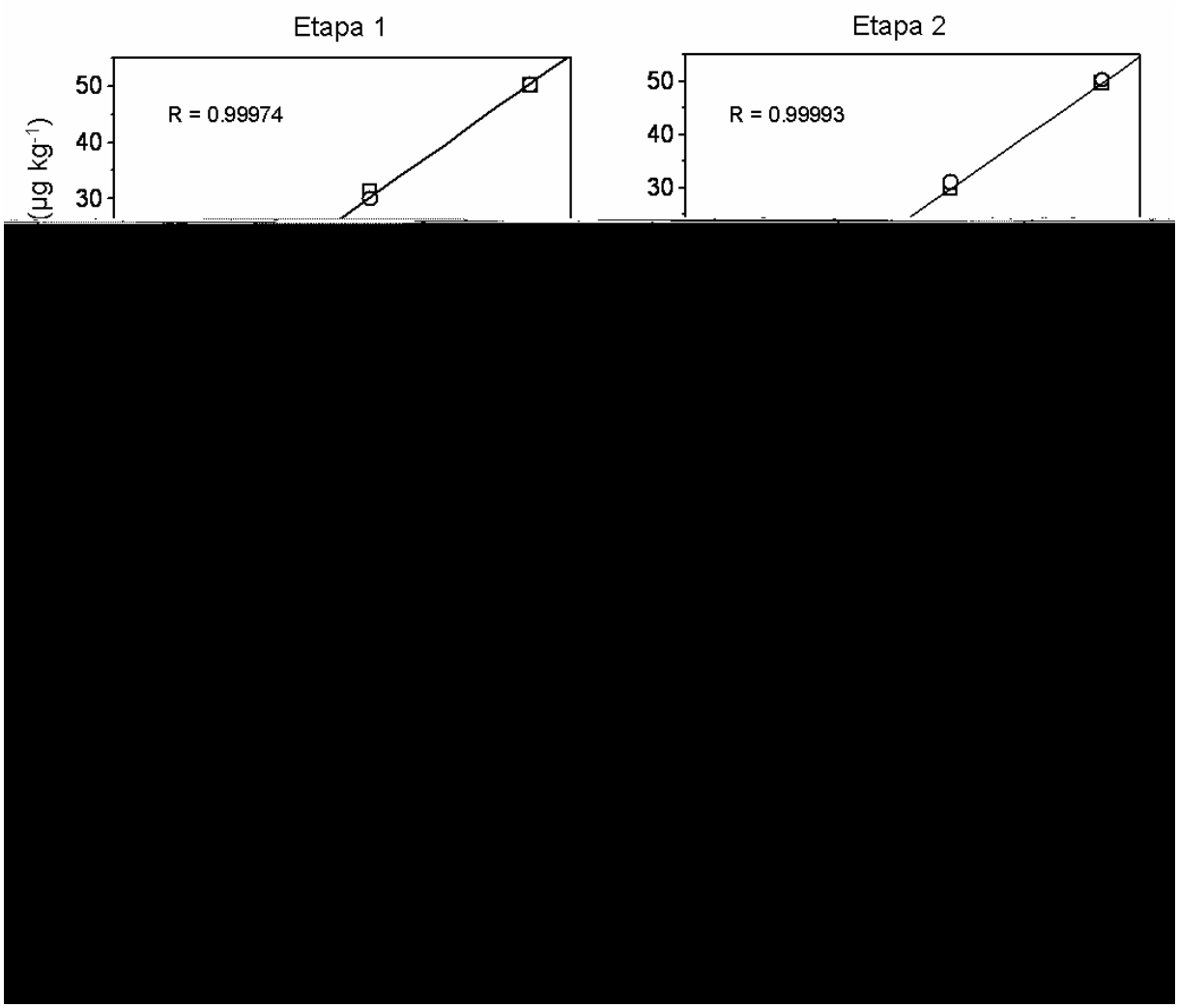


Figura 10: Gráfico das quantidades de As detectadas a partir de soluções com concentrações conhecidas de As(V) preparadas com a mesma composição química dos extratos do método BCR versus quantidades de As detectadas a partir de soluções de As(III) pr

3.3.2. Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação de arsênio foram calculados para cada uma das etapas e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores dos limites de detecção do método para análise de arsênio nas diferentes etapas de extração do método BCR.

Etapa	LD (µg kg^{-1})	LQ (µg kg^{-1})
1ª	1,35	7,82
2ª	1,83	6,09
3ª	1,86	9,52
Residual e Pseudototal	1,42	4,73

A metodologia apresenta limites de detecção entre 1,35 e 1,86 ppb. Tais valores indicam que a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, utilizando as condições pré-redutoras do As(V) selecionadas, pode ser utilizada como técnica de detecção do As nos extratos obtidos pelo método BCR de extração seqüencial.

3.3.3. Avaliação da eficiência do método na recuperação do As

A primeira etapa do método tem como alvo a fração ácido-solúvel, que corresponde aos elementos traço associados a carbonatos. Na segunda e terceira etapas, o método visa à extração de elementos associados a óxidos de Fe e Mn (Fração redutível) e à matéria orgânica e sulfetos (Fração oxidável), respectivamente.

Na Etapa 4 são extraídos os elementos associados a minerais primários e secundários estáveis, tida como fração residual. A digestão pseudototal do sedimento integral permite o cálculo da porcentagem de recuperação. A extração do As a partir das amostras de sedimentos utilizando-se as condições reacionais pré-determinadas para a redução do As(V) forneceu boas porcentagens de recuperação. As concentrações de As em cada uma das frações dos sedimentos, obtidas pela aplicação do método BCR, a concentração pseudototal e as procentagens de recuperação fornecidas pelo método para as quatro amostras e para o material de referência com valor certificado para As total encontram-se dispostas na Tabela 6.

Tabela 6: Quantidades de As extraído de 4 amostras de sedimentos, coletados ao longo dos ribeirões Tripuí e do Carmo.

Etapa	As (µg kg^{-1})[a, b]				
	Amostras				
	S1	S2	S3	S4	MR
1ª	6,6 ± 0,6	209,9 ± 11,7	161,6 ± 13,9	495,6 ± 13,6	< L.D.
2ª	56,0 ± 2,3	462,3 ± 16,40	2216 ± 152,1	4494 ± 113	4300 ± 227
3ª	12,4 ± 0,9	181,4 ± 14,6	483,6 ± 43,85	420,1 ± 39,8	< L.D.
R	344,1 ± 18,3	15210 ± 869,0	4050 ± 128,4	13093 ± 1119	16900 ± 960
PT	448,2 ± 32,2	17090 ± 1604	7055 ± 558,2	18669 ± 627	
VC					23400
%	93	94	98	99	91

[a] média de 3 repetições ± desvio padrão; [b] µg de As por kg de sedimento seco; [c] amostras de sedimentos: S1 (Ribeirão Tripuí), S2 a S4 (Ribeirão do Carmo); MR, material de referência; LD, limite de detecção; R, fração residual; PT,

digestão pseudototal de sedimento integral; VC, valor certificado; %, porcentagem de recuperação.

O cálculo da porcentagem de recuperação permite uma checagem interna da qualidade do método na recuperação do As, sendo obtida através do quociente entre o somatório da quantidade de arsênio extraído nas etapas 1, 2, 3 e residual e aquela obtida pela digestão pseudototal do sedimento integral. Como forma de verificação da eficiência do método na recuperação do As, material de referência SRM 2704 (NIST) foi submetido ao processo de extração. Verificou-se, conforme exposto, que o somatório das quantidades de As extraído nas quatro etapas do procedimento estão em boa concordância com o valor certificado para o material, recuperando-se 91% do As presente.

3.4. Conclusões

A aplicação do método BCR no estudo do fracionamento do arsênio nos sedimentos foi bastante satisfatória, fornecendo porcentagens de recuperação entre 91 e 99%. A eficiência do método foi confirmada pela aplicação do procedimento em material de referência, tendo sido capaz de extrair 91% do valor certificado. A pré-redução do As(V) a As(III) nos extratos obtidos pelo método, necessária para sua quantificação por HG-AAS, foi obtida pelo uso de KI a 1% (m/v) e diferentes concentrações de ácido ascórbico nas soluções de leitura: 1ª e 2ª Etapas: ácido ascórbico a 1% (m/v); 3ª Etapa: 3% (m/v); Residual e digestão pseudototal do sedimento: 2% (m/v). Pode-se concluir, portanto, que a aplicação do método BCR seguido pela determinação por HG-AAS constitui uma boa ferramenta para a análise do fracionamento de

arsênio em sedimentos e permite inferir sobre o potencial de remobilização do elemento para o meio aquático.

4. DISTRIBUIÇÃO E MOBILIDADE DE ARSÊNIO E METAIS PESADOS EM ÁGUA E SEDIMENTOS DE RIBEIRÕES DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO (MG)

Resumo

O Quadrilátero Ferrífero, localizado no Estado de Minas Gerais, constitui um dos maiores e mais bem conhecidos depósitos minerais do globo. Além dos vastos depósitos de ferro, a região apresenta depósitos auríferos sulfetados contendo elevadas quantidades de As. A região vem sendo historicamente explorada desde o século XVII. Os principais minerais sulfetados presentes são a arsenopirita e a pirita enriquecida em arsênio, além da presença de sulfetos de metais pesados (como Cu, Zn e Pb) como fases subordinadas. As atividades de mineração vêm sendo responsáveis pela liberação de elevados teores de As e metais para ambientes aquáticos e terrestres. Além disso, a utilização do mercúrio para a amalgamação do ouro em atividades de garimpo têm promovido o descarte de grandes quantidades de mercúrio para o ambiente. Este trabalho teve por objetivo o estudo da distribuição e mobilidade de As e metais pesados nos ribeirões Tripuí e do Carmo, por meio da determinação das concentrações em água e pelo fracionamento em sedimentos. A região de estudo localiza-se entre os municípios de Ouro Preto e

Mariana, região sudeste do Quadrilátero Ferrífero, uma das mais antigas províncias auríferas do Brasil. Para o fracionamento de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, foi utilizado o método BCR de extração seqüencial. A distribuição do mercúrio nos sedimentos foi também avaliada, por meio da aplicação da metodologia de fracionamento proposta por LECHLER et al, (1997). Altos teores de Hg foram detectados. O fracionamento do Hg mostrou predomínio da forma elementar em todos os pontos de amostragem, o que reflete uma liberação recente para o meio aquático. Os resultados obtidos revelaram ainda elevadas concentrações de As em águas e sedimentos. Nos sedimentos, todos os elementos estudados apresentaram concentrações significativamente elevadas em frações geoquímicas consideradas como potencialmente disponíveis para remobilização para o meio aquático. A presença dos elementos nestas frações, atribuída à contribuição antropogênica para a liberação ao meio aquático, implica em considerável risco ecotoxicológico e à saúde da população local.

Abstract

The Iron Quadrangle, located in the State of Minas Gerais, Brazil, is one of the largest and best-known mineral deposits in the world. Apart to extensive iron deposits, arsenic-rich sulfide Au mineralization can be found. The major sulfide minerals are As-rich pyrite and arsenopyrite, besides the presence heavy metals sulfides (e.g. Cu, Zn and Pb) as subordinated phases. Mining activities have been responsible for discharging high amounts of arsenic and heavy metals to terrestrial and aquatic environments. Besides, the use of mercury to gold amalgamation in small-scale gold mining (namely *garimpo*), has

been responsible for releasing high amounts of mercury to the environments. The present research aimed to study the As and heavy metal distribution and mobility in the Tripuí and Carmo rivers, by determining its concentrations in water and its partitioning in sediments. The studied area is located between the Ouro Preto and Mariana municipalities, southwest part of the Iron Quadrangle, one of the oldest auriferous provinces of Brazil. To As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb and Zn, the BCR sequential extraction method was utilized. The Hg fractionation was obtained by applying the extraction scheme proposed by LECHLER et al. (1997). The results showed elevated concentr

(MATSCHULLAT et al., 2000; MELLO et al., 2006). Os principais minerais sulfetados presentes são a pirita (FeS_2), a arsenopirita (FeAsS) e a pirotita (FeS) (BASÍLIO et al., 2005). Em alguns depósitos minerais, a relação As/ Au pode variar de 300 a 3.000 (BORBA et al., 2003). As elevadas quantidades de arsênio em solos, água e sedimentos estão relacionadas tanto à litologia da área quanto às históricas e recentes atividades mineradoras desenvolvidas (DESCHAMPS et al., 2002). GONÇALVES et al. (2007) reportaram a presença de arsênio em águas profundas em concentrações de até 224 µg L^{-1}. Estudos desenvolvidos por MATSCHULLAT et al. (2000) sobre a presença de arsênio em água, solos e sedimentos do Quadrilátero Ferrífero revelaram teores entre 0,4 e 350 µg L^{-1}, 200 e 860 µg kg $^{-1}$ e 22 e 3.200 µg kg $^{-1}$, respectivamente. O mesmo estudo avaliou também o risco oferecido à população local, através de análise dos teores de arsênio em amostras de urina de crianças em idade escolar, na área de Nova Lima. Concentrações de As de 2,2 a 106 µg L $^{-1}$ foram encontradas. De acordo com os autores, a principal forma de contaminação humana na região é através da ingestão de água. Ao longo dos ribeirões Tripuí e do Carmo, nos municípios de Ouro Preto e Mariana, localizados na porção sudeste do Quadrilátero, além da presença de diversas minas de ouro abandonadas, a exploração de gemas preciosas, de depósitos minerais e atividades de garimpo permanecem ainda em plena atividade. BORBA et al. (2003) avaliaram a concentração total de As em águas superficiais, profundas e em sedimentos da Sub-bacia do Ribeirão do Carmo. Em águas superficiais, os autores encontraram arsênio em quantidades variando de 2 a 43 µg L^{-1}. Em amostras de águas profundas coletadas em diferentes pontos da Mina da Passagem (um histórico mas atualmente inoperante sítio de mineração de Au), o arsênio foi detectado em

concentrações de 757 a 1.760 µg L^{-1}. O arsênio total em sedimentos de corrente foi encontrado entre 105 e 4.709 mg kg^{-1}. Os resultados variaram de acordo com o sítio de coleta e com a estação climática, atingindo os maiores valores no inverno.

Além da pirita e da arsenopirita, os mais abundantes minerais sulfetados presentes, sulfetos de metais como Cu, Pb e Zn são encontrados como fases subordinadas (GONÇALVES et al., 2007).

A presença natural de metais pesados em depósitos minerais constitui fonte destes elementos para ambientes aquáticos. Quando estes depósitos são submetidos à mineração, a liberação é tipicamente elevada, graças à produção de rejeitos e ao aumento da área superficial mineral exposta ao ar e à água (MARGUÍ et al., 2004; BROWN Jr et al., 1999; AELION and DAVIS, 2006).

Em função das atividades de garimpo desenvolvidas na região ao longo dos últimos 300 anos, elevadas concentrações de mercúrio podem ser encontradas em sedimentos e água (RAMOS, 2005; WINDMÖLLER et al, 2007).

É amplamente aceito o fato de que a utilização da concentração total como critério para estimar os riscos ecotoxicológicos da presença de elementos tóxicos em sedimentos constitui informação limitada, pois pressupõe que todas as formas do elemento, associadas às diferentes frações do sedimento, apresentam igual impacto no meio (TESSIER et al., 1979). Em sedimentos, os elementos traço podem se distribuir entre diferentes fases geoquímicas (GISMERA et al, 2004) e suas mobilidades e biodisponibilidades dependem não apenas da concentração total, mas também das formas com que se encontram distribuídos pelas diferentes frações do sedimento (FILGUEIRAS et al., 2004). Neste contexto, métodos de extração seqüencial

são capazes de fornecer informações mais detalhadas acerca das diferentes quantidades de um elemento associada aos diferentes “compartimentos” do sedimento (DAVIDSON et al., 1998; ŽEMBERYOVÁ et al., 2006; RAPOSO et al., 2006).

Procedimentos de extração seqüencial (definidos pela IUPAC como métodos de fracionamento) são elaborados para promover uma extração seletiva de elementos traço a partir de frações dos sedimentos operacionalmente definidas (TEMPLETON et al., 2000; PUEYO et al., 2003). Tais procedimentos são baseados na aplicação de uma série de extrações químicas, numa seqüência racional, utilizando reagentes mais ou menos seletivos em solubilizar diferentes frações mineralógicas responsáveis pela retenção dos elementos traço de interesse (GLEYZES et al., 2002).

Apesar de alguns trabalhos terem evidenciado a presença de quantidades elevadas de arsênio em sedimentos da Sub-bacia do Ribeirão do Carmo, não há dados sobre o fracionamento do arsênio e metais pesados.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi fracionar As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos de corrente e determinar suas concentrações totais em águas superficiais ao longo dos ribeirões Tripuí e do Carmo. O fracionamento do Hg em sedimentos foi também avaliado. Os dados obtidos foram utilizados para um melhor entendimento da distribuição e da mobilidade destes elementos na região estudada, avaliando os riscos ecotoxicológico e à saúde humana relacionados aos processos de mineração historicamente desenvolvidos nesta região.

4.2. Material e Métodos

4.2.1. Descrição do local de estudo

O Ribeirão do Carmo é formado no município de Ouro Preto pela junção dos ribeirões Tripuí e Funil. Faz parte da Bacia do Rio Doce, a qual compreende uma área de drenagem de 83.400 km^2 e inclui 222 municípios e 461 distritos. O clima da região corresponde ao tipo Cwb. O índice pluviométrico é típico de um regime tropical, apresentando uma média de 1.723 mm ano $^{-1}$. A estação das chuvas (de outubro a março) representa 89,6 % da precipitação anual. A média anual de temperatura é de 18,5 ºC. O mês de Janeiro é o mais quente, com uma média mínima anual 15,5 ºC (GONÇALVES et al., 2007).

Em todos os locais de coleta, o intenso revolvimento dos sedimentos de corrente constitui evidente sinal das exaustivas atividades de mineração e garimpo desenvolvidas na região ao longo dos tempos.

4.2.2. Reagentes, Soluções e Frascos

Todos os frascos de amostragem e vidrarias utilizadas neste trabalho foram imersos em ácido nítrico 10% (m/v) por 48 horas e exaustivamente lavados em água destilada e deionizada. Foram utilizados apenas reagentes de grau analítico, marca VETEC (exceto o $NaBH_4$, fornecido pela MERCK). As

presentes nas amostras, tendo sido obtidas curvas semelhantes às apresentadas no *Apêndice C*.

4.2.3. Equipamentos

As determinações de pH foram realizadas utilizando-se medidor portátil digital, marca WTW, modelo pH 340i, equipado com eletrodos combinados de vidro e prata/ cloreto de prata, com correção automática de temperatura e precisão de três casas decimais. Para a determinação da condutividade elétrica, potencial redox, sólidos totais dissolvidos e salinidade, foi utilizado medidor portátil marca SCHOT, modelo handylab LF1.

Os teores de oxigênio dissolvido foram determinados pelo uso de medidor portátil marca HANNA INSTRUMENTS, modelo HI-9142. Para a determinação da Demanda Química de Oxigênio, foi utilizado termorreator MERCK, modelo TR 300 e espectrofotômetro UV-Visível marca VARIAN, modelo CARY 50 Conc.

A filtração das amostras de água para obtenção do material particulado suspenso foi realizada com auxílio de bomba de vácuo FABRE PRIMAR, modelo 341, utilizando-se membranas filtrantes de éster de celulose, com porosidade de 0,45 µm, marca MILLIPORE.

A caracterização mineralógica das amostras de sedimentos foi realizada por difratômetro de raios-X Rigaku D-Max equipado com tubo de cobalto. A digestão das amostras foi obtida pelo uso de forno de microondas MILESTONE, modelo Ethos Plus. Para a determinação de massas, foi utilizada balança analítica METTLER TOLEDO, modelo AS204-S, com precisão de 0,0001 g. As suspensões obtidas durantes as extrações foram agitadas em

agitador mecânico CERTOMAT MO, e as centrifugações foram feitas em centrífuga FANEM, modelo 315. Nas etapas da extração seqüencial de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em que o aquecimento das suspensões foi necessário, foi utilizado banho Dubnoff Microprocessado QUIMIS, modelo Q-226M.

Um bloco digestor marca MARCONI, modelo BTC 9090, foi utilizado para aquecimento das amostras de sedimentos submetidas à extração seqüencial de mercúrio. Para a determinação dos metais, um espectrômetro VARIAN modelo SpectrAA-200 foi utilizado, tendo sido acoplado a um gerador de hidretos VARIAN modelo VGA-77 para a determinação do arsênio e do mercúrio. As concentrações de Na e K trocáveis, necessárias para o cálculo da Capacidade de Troca Catiônica, foram determinadas utilizando-se fotômetro de chama CELM FC 180.

4.2.4. Coleta, pré-tratamento e armazenamento das amostras

Amostras de água superficial e sedimentos de corrente foram coletados em quatro sítios de amostragem ao longo dos ribeirões Tripuí (S1) e do Carmo (S2 a S4), em março de 2006 (Fig. 12). Foram realizadas determinações “in situ” das seguintes características físico-químicas de qualidade da água: Potencial redox, pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, salinidade e sólidos totais dissolvidos. Cinco sub-amostras de água foram coletadas em cada localidade de amostragem, utilizando-se frascos de PTFE com capacidade para 1 L. As amostras foram armazenadas e transportadas sob refrigeração. Ao chegarem ao laboratório, as amostras foram submetidas a filtração, utilizando-se membrana filtrante de acetato de celulose com porosidade 0,45 µm para a separação da fase dissolvida e do material

particulado suspenso. Parte dos filtrados obtidos foi utilizada para a determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO), e outra parte foi acidificada para pH 2,0 com HNO_3 concentrado e armazenada a 4ºC.

Em cada local de amostragem, de três a quatro sub-amostras de sedimentos foram coletadas dentro de uma área de aproximadamente 1 m^2, utilizando-se espátula de PTFE. As amostras foram imediatamente transferidas para sacos plásticos e transportadas sob refrigeração. No laboratório, os sedimentos foram secos ao ar, peneirados em malha < 2 mm, levemente descompactados e homogeneizados. Nenhum tipo de agente conservante foi adicionado. Parte dos sedimentos foi ainda peneirada em malha de 1 mm para as análises de extração pelo método BCR.

4.2.5. Determinação das características físico-químicas da qualidade da água

Os valores de pH, potencial redox, condutividade elétrica, temperatura, sólidos totais dissolvidos e salinidade foram determinados “in situ”, utilizando-se os aparelhos especificados no item 4.2.3.

A DQO foi determinada na fração solúvel, após filtração em membrana filtrante com porosidade de 0,45 µm, utilizando-se o método do dicromato. A 2,5 mL de amostra foram adicionados 3,5 mL de uma solução de Ag_2SO_4 e 1,5 mL de uma solução contendo K_2CrO_7 em meio fortemente ácido. As cubetas de reação foram colocadas em um termoreator por 2 horas a 148 °C e deixadas em repouso por 15 min. A determinação foi efetuada utilizando-se espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda de 585 nm (GREENBERG et al., 1995).

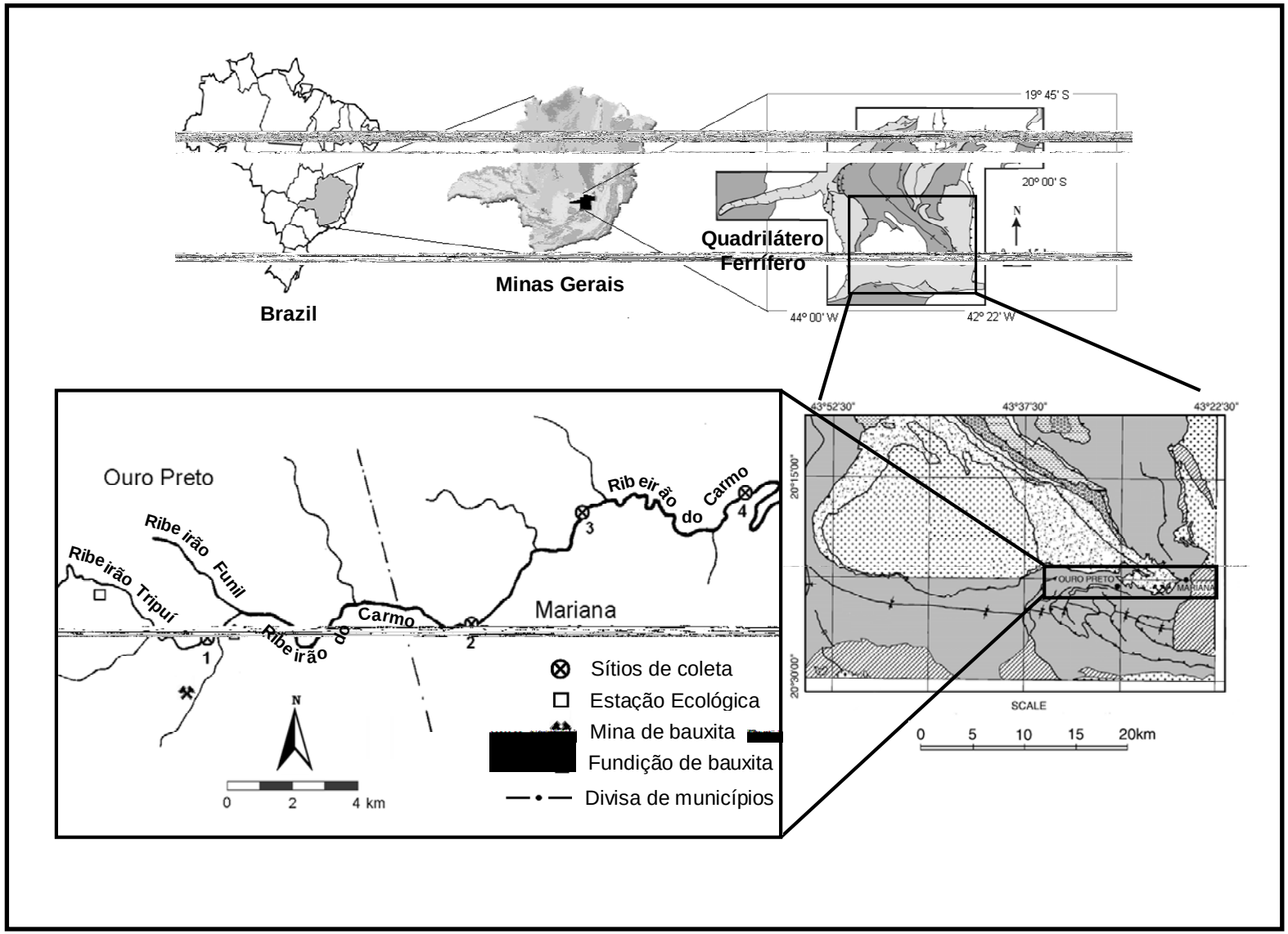


Figura 11: Localização geográfica dos sítios de amostragem

4.2.6. Determinação dos teores totais de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na água

Para a determinação dos teores de As e metais na água, 5 mL de ácido nítrico concentrado foram adicionados a 45 mL de amostra de água e a mistura foi digerida em forno de microondas, através da programação expressa na Tabela 7 (MILESTONE, 2002). Após a digestão, as alíquotas foram filtradas para balões de 50,00 mL e o volume foi completado à marca com água destilada-deionizada.

Tabela 7: Programação do forno de microondas utilizada para a digestão de amostras de água para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)		Potência (W)
		Inicial	Final	
1	10	ambiente	160	1000
2	10	160	160	1000

As concentrações de arsênio e metais pesados foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. Para o arsênio, o espectrômetro de absorção atômica foi acoplado a um gerador de hidretos. A obtenção dos hidretos de arsênio foi obtida empregando-se como agente redutor uma solução de $NaBH_4$ 0,4 % (m/v) , estabilizada em NaOH 0,6% (m/v). A geração de hidretos se deu em meio de HCl 6 mol L^{-1}. A pré-redução do arsênio, antes da etapa de formação dos hidretos, foi realizada pela utilização de KI/ ácido ascórbico 1% (m/v) em HCl 1 mol L^{-1}nas soluções de leitura.

4.2.7. Determinação dos teores de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na fração solúvel

Parte das amostras de água foi submetida a filtração em membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 µm para a separar a fração solúvel do material particulado. A determinação da concentração dos elementos na fração solúvel foi realizada conforme descrito para a determinação do teor total na água.

4.2.8. Determinação dos teores de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no material particulado suspenso

As membranas contendo o material particulado suspenso foram naturalmente secas ao ar. Uma massa de exatamente cerca de 3,5000 g de amostra foi transferida para tubos de PTFE e digerida por mistura de 7 mL de HNO_3 65 %, 3 mL de HCl 37 %, 5 mL de HF 48 % e 5 mL de H_2O. A digestão ocorreu em forno de microondas, de acordo com a programação disposta na Tabela 8 (MILESTONE, 2002).

Tabela 8: Programação do forno de microondas utilizada para a digestão de material particulado suspenso, para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)		Potência (W)
		Inicial	Final	
1	5	ambiente	180	1000
2	10	180	180	1000

Após a digestão, procedeu-se conforme descrito para as análises de água.

As curvas de calibração foram preparadas com a mesma composição química das amostras, obtendo-se curvas similares às apresentadas no Apêndice C.

4.2.9. Coeficiente de distribuição (*K*d)

O coeficiente de distribuição *K*d é dado pela razão entre a concentração do metal no material particulado em suspensão (mg kg^{-1}) e a concentração do metal solúvel na água (mg L^{-1}) (GREENBERG et al., 1995).

4.2.10. Caracterização físico-química dos sedimentos

Para a caracterização físico-química, foram utilizadas amostras de sedimentos submetidas a peneiramento em malha de 2 mm.

4.2.10.1. pH

Para a determinação do pH dos sedimentos, foram obtidas suspensões 1:25 em água e em solução de KCl 1,0 mol L^{-1} . As suspensões foram agitadas manualmente, com auxílio de bastão vidro, por 1 minuto, e permaneceram em repouso por 30 minutos. Posteriormente, foram novamente agitadas por mais 15 minutos e o pH foi então determinado sob agitação (DEFELIPO & RIBEIRO, 1997).

4.2.10.2. Carbono Orgânico (processo Walkey-Black)

Uma massa de 0,5 g de amostra foi transferida para erlenmeyer de 250 mL. Em seguida foram adicionados 10 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,5 mol L^{-1} e 20 mL de H_2SO_4 96 %, agitando-se o erlenmeyer por 1 minuto e deixando-se em repouso por 20 a 30 minutos. Após esse período, foram adicionados 40 mL de H_2O deionizada, 10 mL de H_3PO_4 85 %, 0,2 g de NaF e 10 g de difenilamina a 1% (m/v). Procedeu-se à titulação com solução de solução ferroso amoniacal 0,5 mol L^{-1} até mudança de coloração para verde (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997).

4.2.10.3. Nitrogênio Total (método de Kjeldahl)

Para a determinação do Nitrogênio de Kjeldahl, cerca de 200 mg de amostra foi transferida para balão de Kjeldahl de 100 mL. Em seguida, foram adicionados 5 g da mistura digestora (100 partes de sulfato de potássio, 1 parte de $CuSO_4$ e 0,8 parte de selênio metálico) e mais 5 mL de H_2SO_4 concentrado. A mistura obtida foi aquecida em chapa digestora a 400 °C por 1 h e 30 min, ou até que seu conteúdo tivesse ficado límpido. Após resfriamento, diluiu-se com 15 mL de H_2O deionizada e transferiu-se imediatamente o conjunto de destilação para o tubo do aparelho de Kjeldahl, adicionando-se 10 mL de solução de NaOH 1 mol L^{-1}. A um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 10 ml de solução de H_3BO_3 0,65 mol L e três gotas de solução do indicador vermelho de metila a 0,2% (m/v). Este erlenmeyer foi adaptado ao conjunto de destilação para receber a amônia. Foram destilados 50 mL do conteúdo, verificando-se a virada de vermelho para verde, e

titulando-se com solução de HCl 0,02 mol L^{-1}, até virar para vermelho novamente (SILVA, 2002).

4.2.10.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Para a determinação da Capacidade de Troca Catiônica, foram extraídos e determinados os teores de Na, K, Ca, Mg e Al trocáveis e a acidez potencial (H+Al).

Para a extração de Na e K, 10 cm^3 de TFSA foram transferidos para erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 100 mL de solução de HCl 0,05 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1} (extrator de Mehlich 1). A suspensão foi mantida em repouso por 30 minutos para o completo molhamento das amostras, posteriormente agitada por 5 minutos e deixada em repouso por 16 horas. A determinação da concentração de Na e K foi feita por fotometria de chama.

Para a extração de Ca, Mg e Al trocáveis, 10 cm^3 de TSFA foram transferidos para erlenmeyer de 250 mL e foram adicionados 100 mL de KCl 1 mol L^{-1}. A suspensão foi mantida em repouso por 30 minutos para o completo molhamento das amostras, posteriormente agitada por 5 minutos e deixada em repouso por 16 horas. A determinação dos elementos foi obtida pelo uso de espectrômetro de absorção atômica.

A determinação da acidez potencial (H+Al) foi realizada pela adição de 150 mL de acetato de cálcio 0,5 mol L^{-1} (pH 7) a 10 cm^3 de TFSA, em erlenmeyer de 250 mL. A suspensão foi agitada por 5 minutos e deixada em repouso por 16 horas. Um volume de 20,00 mL do sobrenadante foi transferido para erlenmeyer

de 125 mL . Foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína 1% (m/v) e a solução foi titulada contra solução de NaOH 0,025 mol L^{-1} até viragem de incolor para róseo. A solução de NaOH utilizada foi previamente aferida contra solução de biftalato de potássio 0,025 mol L^{-1} (padrão primário).

Para todas as análises, foram realizadas provas em branco. A CTC total e a CTC efetiva foram obtidas segundo os cálculos representados nas equações 17 e 18 (DEFELIPO & RIBEIRO, 1997; TOMÉ Jr, 1997).

$$CTC_{total} = Ca + Mg + Na + K + (H + Al) \quad \text{cmol}_c\ \text{dm}^{-3} \qquad \textbf{(17)}$$

$$CTC_{efetiva} = Ca + Mg + K + Na + Al \quad \text{cmol}_c\ \text{dm}^{-3} \qquad \textbf{(18)}$$

4.2.10.5. Análise Granulométrica

A análise textural foi realizada pelo método da pipeta, pesando-se 20,0 g da amostra e determinando-se os teores de areia, argila + silte, argila e silte por diferença (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997).

4.2.10.6. Análise Mineralógica

As análises mineralógicas foram feitas por difração de raio-X utilizando-se difratômetro Rigaku D-Max equipado com tubo de cobalto (radiação Co-Kα, λ =

1,790269 nm), operado a 40 kV and 30 mA. A varredura foi realizada no modo passo a passo no intervalo entre 4 e 50º 2θ, com incremento de 0,05º e tempo de 1 s em cada passo.

4.2.10.7. Extração seqüencial de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn

Cerca de 0,8 g de cada amostra de sedimento (peneiradas em malha de 1 mm) foram diretamente pesadas em tubos de centrífuga de 50 mL e submetidas a procedimento de extração seqüencial, seguindo-se o protocolo BCR (URE et al., 1993; RAURET, 1999), sumarizado na Tabela 9. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Ao final de cada etapa da extração, os extratos foram separados dos resíduos sólidos por centrifugação (20 minutos a 3000 rpm) e armazenados a 4º C para análise dos teores de arsênio e metais. Os resíduos obtidos foram lavados com 16 mL de água destilada-deionizada, sob agitação por 20 minutos. As suspensões foram centrifugadas por 20 minutos a 3000 rpm e o sobrenadante descartado. Os resíduos sólidos obtidos ao final da terceira etapa foram submetidos à digestão por água régia em forno de microondas, seguindo a programação apresentada na Tabela 10.

Uma massa de 0,5 g de cada amostra de sedimento, em estado integral (não submetidos às etapas de extração), foi submetida ao mesmo procedimento de digestão descrito acima (Tabela 10), tida desta forma como digestão pseudototal do sedimento.

Os extratos obtidos em cada uma das etapas foram transferidos sob filtração para balões volumétricos de 50,00 mL e os volumes completados com água destilada-deionizada. A partir de cada uma das soluções obtidas, duas alíquotas de 10,00 mL cada foram transferidas, uma para balão de 25,00 mL e outra para balão volumétrico de 50,00 mL.

Aos balões de 25,00 mL, destinados à determinação de metais, foi adicionado 0,5 mL de HNO_3 15,8 mol L^{-1}, e o volume foi completado com água destilada-deionizada. As soluções assim obtidas foram transferidas para frascos plásticos e armazenadas a 4º C até o momento das análises.

As alíquotas de 10,00 mL transferidas para balões de 50,00 mL destinaram-se à determinação de arsênio. Foram adicionados a cada balão, 5 mL de HCl 12 mol L^{-1} (exceto para aquelas provenientes dos extratos obtidos por digestão em água régia), 5 mL de KI 10 % (m/v) e diferentes volumes de uma solução de ácido ascórbico 10%, de dependendo da etapa em que os respectivos extratos foram obtidos. Desta forma, para as soluções provenientes dos extratos obtidos nas etapas 1 e 2, obteve-se uma concentração final de ácido ascórbico de 1% (m/v). Para as soluções provenientes da etapa 3, a concentração de ácido ascórbico nas soluções de leitura foi de 3 % (m/v). Já para as soluções de leitura provenientes das etapas 4 (residual) e da digestão pseudototal dos sedimentos, a concentração final de ácido ascórbico foi de 2 % (m/v).

Tabela 9: Protocolo BCR.

Etapa	Fração	Extratores	Vol. (ml)	Temp. (ºC)	Tempo(h)	Agitação
1	Ácido solúvel	CH_3COOH 0,11 mol l^{-1}	32	22 ± 5	16	40 rpm
2	redutível	$NH_2OH.HCl$ 0,5 mol l^{-1} (pH 1,5)	32	22 ± 5	16	40 rpm
3	oxidável	H_2O_2 8,8 mol L^{-1} (pH 2)[b]	8	22 ± 5	1	manual
				80± 5	1	manual
		H_2O_2 8,8 mol L^{-1} (pH 2)[b]	8	80± 5	1	manual
		NH_4OAc 1 mol L^{-1} (pH 2)[b]	40	22 ± 5	16	40 rpm
4	residual	Agua regia (HCl/ HNO_3 3:1)	12	Digestão em forno de microondas		

[a] volumes em relação a 0,8 g de sedimento seco. [b] valores de pH ajustados com ácido nítrico concentrado.

Tabela 10: Programação do forno de microondas utilizada para a digestão de sedimentos para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)		Potência (Watt)
		Inicial	Final	
1	10	ambiente	200	1000
2	10	200	200	1000

A determinação dos metais foi realizada por espectrometria de absorção atômica, e o arsênio foi determinado por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, utilizando-se como redutor uma solução de $NaBH_4$ 0,4 % (m/v) em NaOH 0,6 % (m/v). A formação dos hidretos se deu em meio de HCl 6 mol L^{-1}.

Os limites de detecção para cada um dos elementos em cada uma das etapas foram calculados com base no critério 3σ. As curvas de calibração foram preparadas contendo a mesma composição química das amostras, para cada uma das etapas de extração, separadamente, obtendo-se, para todos os elementos estudados, curvas similares às apresentadas no Apêndice 3.

4.2.10.8. Extração Seqüencial de Hg

O fracionamento do Hg foi obtido pela utilização do método de extração seqüencial proposto por LECHLER et al. (1997), que permite diferenciar o conteúdo de mercúrio do sedimento nas seguintes frações: mercúrio total, elementar (Hg^o), trocável, fortemente ligado, orgânico e residual. No método originalmente proposto pelos autores, a determinação do Hg nas duas primeiras

etapas envolve o aquecimento de uma massa de 10,0 g de amostra, acrescida de 5 mL de HNO_3 e 15 mL de HCl e posterior diluição a 50,00 mL com ácido nítrico 3 mol L^{-1}. No presente trabalho, a digestão dos sedimentos nestas etapas foi obtida pelo uso de forno de microondas. Todas as etapas envolvidas estão descritas a seguir:

Etapa 1: Uma massa de 0,25 g de sedimento foi transferida para tubo de PTFE. Foram adicionados 9 mL de HNO_3 65 %, 5 mL de HF 48 % e 2 mL de HCl 37 %. A mistura foi digerida em forno de microondas, seguindo a programação especificada na Tabela 11 (MILESTONE, 2002). Os extratos obtidos foram transferidos para balões de 50,00 mL e os volumes foram completados com água destilada-deionizada. As soluções foram transferidas para frascos plásticos e

destilada-deionizada, deixando-se a suspensão em repouso por 1 hora ou até obter-se sobrenadante límpido. O sobrenadante foi descartado e o resíduo utilizado na etapa 4.

Etapa 4: 50,00 mL de HCl 0,5 mol L^{-1} foram adicionados ao resíduo da etapa 3. O procedimento seguiu conforme descrito para a etapa 3 e o resíduo final foi submetido à etapa 5.

Etapa 5: Ao resíduo da etapa 4, foram adicionados 25,00 mL de NaOH 0,20 mol L^{-1}, e a suspensão foi agitada (agitação horizontal 150 rpm) por 2 horas. Foram então adicionados 25,00 mL de CH_3COOH 4% (v/v), agitando-se por mais 2 horas. O material foi deixado em repouso por 1 hora. Um volume de 40,00 mL do sobrenadante foi transferido para um segundo tubo de centrifuga, centrifugado a 3000 rpm por 15 minutos e utilizado para determinação do mercúrio orgânico. O resíduo foi lavado com 50,00 mL de água destilada-deionizada, deixando-se a suspensão em repouso por 1 hora ou até obter-se sobrenadante límpido. O sobrenadante foi descartado e o resíduo utilizado na etapa 6.

Etapa 6: A diferença entre o somatório das quantidades de Hg obtidas pelas etapas 2 a 5 e o mercúrio total (etapa 1) permitiu a determinação do mercúrio residual.

A determinação do mercúrio nos extratos obtidos foi realizada por espectrometria de absorção atômica com vapor a frio. Para redução do Hg, foi utilizado $NaBH_4$ 0,3% (m/v) estabilizada em NaOH 0,5% (m/v). A reação ocorreu em meio de HCl 5 mol L^{-1}.

Tabela 11: programação utilizada para a digestão de sedimentos em forno de microondas, para a determinação do Hg total.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)		Potência (W)
		Inicial	Final	
1	5	ambiente	180	1000
2	10	180	180	1000

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Análise físico-química da qualidade da água

Os resultados obtidos para as análises físico-químicas da água estão relacionados na Tabela 12. Estas características físico-químicas constituem parâmetros de qualidade da água, cujos valores e variações estão normalmente relacionados ao nível de poluição do meio. O potencial redox (Eh) das amostras variou de 184 a 281 mV, indicando condições oxidativas, conforme esperado para águas superficiais e bem oxigenadas. Tal situação é corroborada pelos valores de oxigênio dissolvido (OD) encontrados, que variaram de 11,3 a 14,9 mg L^{-1} em O_2. O oxigênio atua como principal receptor de elétrons no ambiente. Quando presente em grandes quantidades, as demais espécies químicas dissolvidas como Fe, Mn, compostos de nitrogênio e enxofre, estarão predominantemente nas formas oxidadas, conferindo ao meio aquático valores de Eh mais elevados. As diferenças de temperatura entre os sítios de coleta podem ser consideradas normais, devido às variações diuturnas.

Borba et al. (2003) relataram elevados teores de Ca, Mg, HCO_3^- e SO_4^{2-} e concentrações anormalmente altas de Na na água de localidades próximas a sítios de mineração na Sub-bacia do Ribeirão do Carmo e na Bacia do Rio das Velhas. Os sólidos totais dissolvidos (STD), a salinidade e a condutividade elétrica estão relacionados à presença destas espécies iônicas dissolvidas. Estes parâmetros mostraram uma diminuição ao longo do curso da água, no sentido de S1 para S4. A montante dos locais de amostragem, encontram-se uma mina de bauxita e uma mina de extração de pedras semi-preciosas.

Tabela 12: Parâmetros físico-químicos de qualidade da água.

	Sítios de amostragem			
	S1	S2	S3	S4
pH	7,56	7,49	7,28	6,90
Eh (mV)[a]	281	210	233	184
Temp. (ºC)	15,6	18,1	20,8	20,4
Cond. ($\mu S\ cm^{-1}$)[b]	1484	512	263	180
STD[c]	1414	486	250	171
Salinidade	0,5	0	0	0
OD (mg $O_2\ L^{-1}$)[d]	14,9	9,32	8,45	11,3
DQO (mg $O_2\ L^{-1}$)[e]	n.d.	13,0	11,0	10,0

[a] Potencial redox; [b] Condutividade elétrica; [c] Sólidos Totais Dissolvidos; [d] Oxigênio Dissolvido; [e] Demanda Química de Oxigênio; n.d., não detectado.

Os maiores valores de STD, salinidade e condutividade elétrica encontrados no sítio de amostragem S1 podem ser devidos à maior proximidade de S1 em relação a estas minas, além de claras evidências de atividade garimpeira recente neste local. Desta forma, ainda que os demais sítios de coleta mostrem claros sinais de garimpagem (alguns deles ainda em atividade), a maior contribuição dos resíduos provenientes das atividades de extração de bauxita para a poluição do meio aquático pode explicar o fato de os valores mais elevados de condutividade elétrica, STD e salinidade terem sido encontrados em S1. Os resíduos provenientes destas atividades de extração mineral são, portanto, responsáveis pelo maior comprometimento da qualidade da água, em relação aos demais locais avaliados.

Partindo-se de S1 para S4, o aumento da distância em relação às principais fontes de poluição local é acompanhado pela diminuição dos valores de condutividade elétrica, STD e salinidade.

A DQO é usada como uma medida do equivalente de oxigênio em relação ao conteúdo em matéria orgânica susceptível à oxidação por um agente oxidante forte (GREENBERG et al., 1995). O maior valor foi obtido para S2. Este local de amostragem localiza-se na área urbana do município de Mariana, e a presença de matéria orgânica em maiores quantidades pode ser atribuída às descargas de esgoto doméstico.

Os valores de pH variaram de 6,90 (S4) a 7,56 (S1). Embora as atividades de mineração comumente resultem na produção de águas de drenagem ácidas, a presença de elevadas quantidades de carbonatos nos depósitos minerais da região são responsáveis pela neutralização das descargas ácidas, justificando os

valores de pH encontrados. De fato, elevados teores de carbonatos em águas profundas e superficiais coletadas nesta mesma região foram reportados (BORBA et al., 2003).

4.3.2. Análise de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na água

As concentrações totais de As e dos metais pesados na água, na fração solúvel e no material particulado suspenso foram determinadas. Operacionalmente, o limite entre fração solúvel e material particulado é geralmente determinado por filtração, utilizando membranas filtrantes com porosidade de 0,45 µm (HÅKANSON et al., 2005).

Dentre todos os elementos avaliados, apenas o As pôde ser detectado na água, tanto como As total quanto na fração solúvel. Todos os metais estiveram abaixo do limite de detecção do método empregado para quantificação. Desta forma, apenas para o arsênio foi possível determinar os valores de coeficiente de distribuição (K_d). As concentrações dos metais no material particulado suspenso encontram-se dispostas na Tabela 13. Os valores de As total, solúvel, no material particulado e dos coeficientes de distribuição estão expostos na Tabela 14.

Metais pesados em meios aquáticos são transportados preferencialmente pelo material particulado suspenso (MPS). Em geral, a porcentagem de metais associada ao material particulado varia de 20 a 99 %, dependendo da quantidade e composição do material em suspensão. O MPS em corpos aquáticos consiste principalmente de materiais proveniente do desgaste físico de rochas e solo. Geralmente inclui argilominerais, silicatos, oxihidróxidos de metais, partículas

orgânicas e fragmentos biológicos, desempenhando um papel fundamental no transporte na biodisponibilidade de contaminantes (HÅKANSON et al., 2005; BIBBY& WEBSTER-BROWN, 2006; LU & ALLEN, 2006; KUCUKSEZGIN et al., 2007).

Tabela 13: Teores de Cd, Co, Cr. Cu, Ni, Pb e Zn no material particulado suspenso.

	Concentração (mg kg^{-1})[a]			
	S1	S2	S3	S4
Cd	11,30 ± 0,9	15,6 ± 1,7	8,3 ± 0,6	26,9 ± 0,4
Co	54,2 ± 3, 8	66,4 ± 4,0	60,4 ± 4,3	49,1 ± 3,9
Cr	112,6 ± 9,5	64,81 ± 5,4	87,6 ± 6,5	31,2 ± 2,5
Cu	51,8 ± 4,0	30,6 ± 2,2	32,0 ± 2,5	26,2 ± 2,0
Ni	44,7 ± 4,1	50,7 ± 4,2	50,2 ± 4,1	26,5 ± 2,3
Pb	79,9 ± 5,4	65,5 ± 4,8	54,3 ± 3,8	46,2 ± 4,0
Zn	282,5 ± 21,1	399,7 ± 31,2	325,5 ± 27,1	228,2 ± 18,7

[a] média de três repetições ± desvio padrão; S1 a S4, sítios de amostragem.

A capacidade de retenção de elementos traço pelo MPS depende de fatores como a natureza das fases mineral e orgânica presentes, da área superficial das partículas e das características físico-químicas do meio, como pH e salinidade (GAMIER et al, 1996; SHAFER et al., 1997). Aluminosilicatos, óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica são importantes constituintes do MPS responsáveis

pela adsorção de metais. O MPS suspenso é, pois, o principal fator regulador da dispersão de poluentes em corpos d'água (OWENS et al., 1997).

Tabela 14: Concentrações de As total, dissolvido, no material particulado e coeficientes de distribuição.

	Concentração de As [a]			
	Total ($\mu g\ L^{-1}$)	Dissolvido ($\mu g\ L^{-1}$)	MPS ($\mu g\ kg^{-1}$)	Kd ($L\ kg^{-1}$)
S1	36,7 ± 2,1	13,1 ± 0,5	3.964 ± 288	302,6
S2	51,6 ± 3,8	10,1 ± 0,7	4.553 ± 246	450,8
S3	61,7 ± 3,1	17,0 ± 1,3	10.016 ± 412	589,2
S4	68,3 ± 1,8	25,2 ± 1,8	8.175 ± 384	324,4
VMR [b]	10,0			

[a] média de 3 repetições ± desvio padrão; [b] valor máximo recomendado (CONAMA, 2005); S1 a S4, sítios de coleta; MPS, material particulado suspenso.

Os valores das concentrações dos metais avaliados no material particulado suspenso e a não detecção destes metais na água mostra a grande capacidade de retenção destes elementos pelo MPS. Elevadas concentrações de As total na água, no material particulado suspenso e na fração solúvel foram encontradas, tendo sido possível o cálculo do dos coeficientes de distribuição em todos os locais de amostragem. O K_d é função das propriedades individuais das espécies dos elementos traço presentes e também do material particulado. Os valores encontrados para o As reafirmam a grande capacidade de retenção de elementos

traço e a importância do MPS para o transporte destes elementos ao longo dos cursos da água. As concentrações de As na água estiveram acima do limite máximo estabelecido pelos padrões de qualidade ambiental, conforme estabelecido pela Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005). Esta resolução estabelece limite máximo de 10 µg L^{-1} (ppb) de As em águas de classe 2 e 3 (*Apêndice A*).

Em trabalho anterior conduzido por BORBA et al. (2003), elevadas concentrações de As foram detectadas na água de diferentes localidades na Sub-bacia do Ribeirão do Carmo. No referido estudo, os autores relatam uma variação sazonal na concentração do As nas águas de corrente, atingindo os maiores valores no inverno, em função do menor efeito de diluição. As amostras de água de corrente analisadas por BORBA et al (2003), coletadas no verão (Abril de 1998) mostraram concentrações de As, na fração solúvel, entre 7 a 32 µg L^{-1}. No mesmo trabalho, amostras de água coletadas ao longo do Rio das Velhas, no mesmo período do ano, mostraram teores de As solúvel na faixa de 12 a 160 µg L^{-1}. No presente estudo, as amostras foram coletadas no mês de março de 2007.

4.3.3. Caracterização físico-química e mineralógica dos sedimentos

As características físico-químicas dos sedimentos estão dispostas na Tabela 15 e a mineralogia da fração silte expressa nos difratogramas da Figura 13. A absoluta prevalência de areia e, portanto, os baixos teores de argila e silte encontrados nas amostras indicam um elevado grau de intemperismo dos

sedimentos. Os valores negativos de ΔpH, obtido pela diferença entre pH $_{H2O}$ e pH $_{KCl}$, indicam uma prevalência de cargas negativas nos sedimentos.

Embora não mostrem elevada Capacidade de Troca Catiônica (CTC), a presença dos minerais secundários caulinita, gibbsita, goethita e hematita confere aos sedimentos uma boa capacidade de retenção de elementos traço.

Tabela 15: Caracterização físico-química das amostras de sedimentos.

	Sítios de amostragem			
	S1	S2	S3	S4
pH $_{H_2O}$	6,58	6,04	5,77	5,62
pH $_{KCl}$	7,04	6,97	6,33	6,47
Δ pH	- 0,46	- 0,93	- 0,56	- 0,85
C orgânico (%)	0,18	0,57	0,46	0,85
N total (%)	0,08	0,09	0,17	0,08
CTC total ($cmol_c\ cm^{-3}$)	0,80	0,65	0,76	0,88
CTC efetiva ($cmol_c\ cm^{-3}$)	0,71	0,50	0,47	0,39
Granulometria				
Areia grossa (%)	50	80	65	53
Areia fina (%)	41	12	24	44
Silte (%)	4	4	8	2
Argila (%)	5	4	3	1

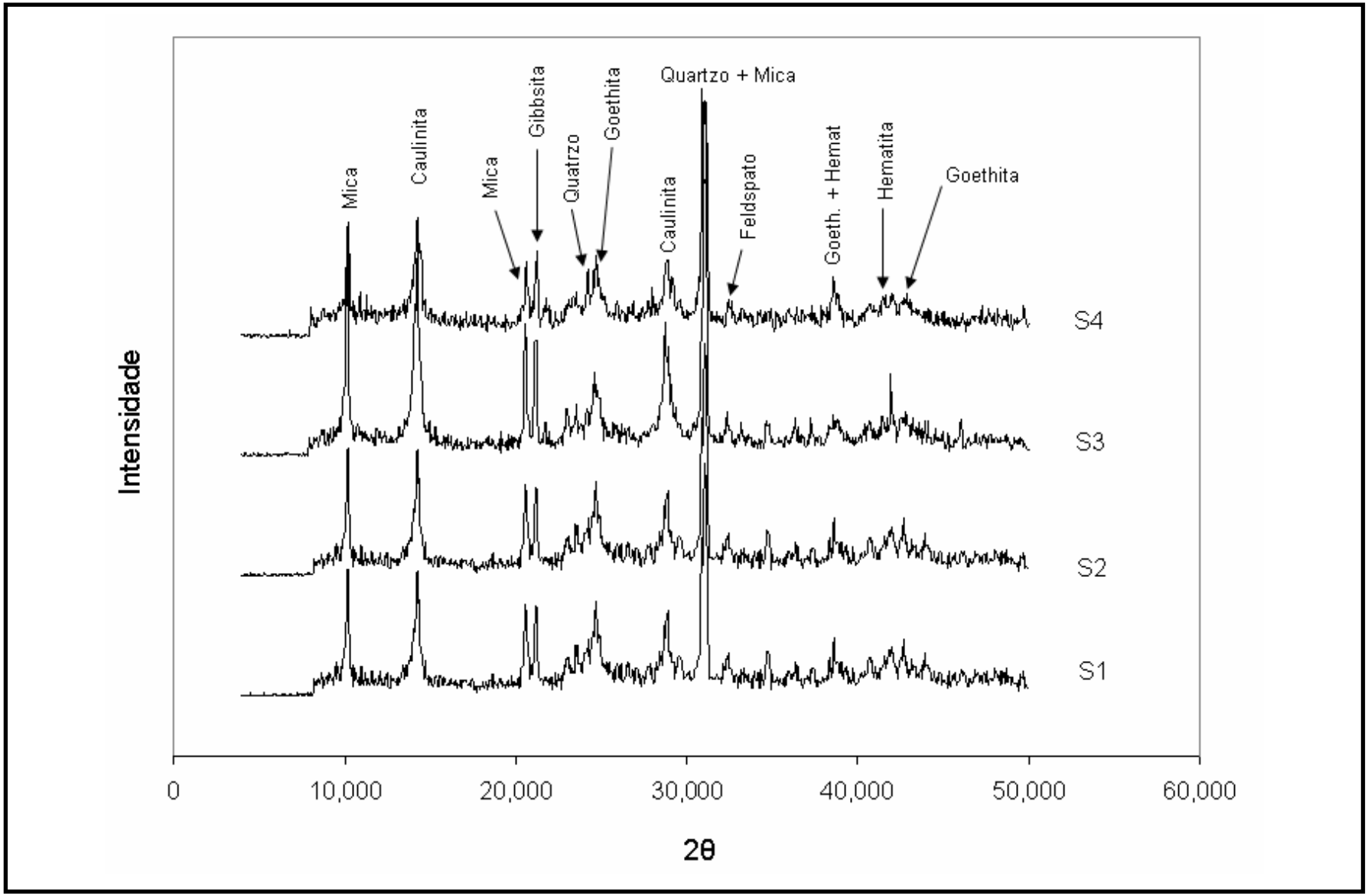


Figura 12: Caracterização mineralógica das amostras de sedimento obtida por difração de raios-X.

A possibilidade de adsorção de As e metais pesados em óxidos de ferro e alumínio é bem documentada na literatura (WILKIE & HERING, 1996; GOMES et al., 2001; FONTES & GOMES, 2003; WEERASOORIYA et al., 2003; LAKSHMIPATHIRAj et al., 2006; GIMÉNEZ et al., 2007).

4.3.4. Extração seqüencial de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos

Valores elevados de concentração de arsênio e metais pesados em solos e sedimentos da região foram reportados anteriormente (MELLO et al., 2006; BORBA et al., 2003; MATSCHULLAt et al., 2000; GONÇALVES et al., 2007; PEREIRA et al., 2007). Entretanto, dados sobre o fracionamento de As e metais pesados em sedimentos da sub-bacia do Ribeirão do Carmo não foram, até o momento, encontrados na literatura .

Os resultados da extração seqüencial de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos estão apresentados na Tabela 16.

A digestão pseudototal do sedimento é obtida pelo uso de água régia, não disponibilizando a fração dos elementos traço presente na estrutura cristalina de minerais silicatados. Entretanto, constitui análise útil por permitir o cálculo da porcentagem de recuperação (razão entre o somatório das etapas 1, 2, 3 e 4 e a concentração pseudototal), o que funciona como forma de checagem interna da eficiência da extração.

Tabela 16: Quantidades de As (µg kg^{-1}) [a] e metais (mg kg^{-1}) [a] Cd, Cr, Ni, Zn, Co, Cu e Pb recuperadas em cada etapa do método BCR.

S1						
	Etapas					
	1	2	3	Residual	PT	(%)[c]
As	188,7 ± 11,23	68,68 ± 5,93	22,59 ± 1,66	21.868 ± 1478	23.472 ± 1.307	94
Cd	1,12 ± 0,06	1,97 ± 0,13	< 0,50	3,11 ± 0,22	5,92 ± 0,39	105
Co	1,58 ± 0,09	9,53 ± 0,60	< 1,01	31,12 ± 2,16	43,67 ± 2,99	97
Cr	0,97 ± 0,06	2,18 ± 0,17	4,15 ± 0,33	64,72 ± 4,10	75,81 ± 4,12	95
Cu	1,89 ± 0,11	5,11 ± 0,44	< 0,67	30,91 ± 2,01	34,84 ± 2,19	109
Ni	< 1,56	2,96 ± 0,21	< 1,62	40,96 ± 3,14	47,70 ± 3,05	92
Pb	1,96 ± 0,10	7,29 ± 0,56	2,53 ± 0,19	15,76 ± 1,13	29.42 ± 1,98	94
Zn	2,94 ± 0,19	4,42 ± 0,29	1,76 ± 0,09	48,32 ± 4,11	58,76 ± 2,46	98
S2						
	Etapas					
	1	2	3	Residual	PT	(%)
As	201,4 ± 14,9	435,0 ± 39,6	324,7 ± 28,3	66.228 ± 4.288	69.541 ± 3.182	97
Cd	1,24 ± 0,08	2,25 ± 0,13	< 0,50	3,53 ± 0,27	6,75 ± 0,42	104
Co	1,63 ± 0,09	1,83 ± 0,07	2,90 ± 0,18	43,78 ± 2,90	48,04 ± 3,08	104
Cr	< 0,94	2,09 ± 0,13	3,65 ± 0,23	64,03 ± 4,01	73,03 ± 4.,6	96
Cu	2,07 ± 0,12	5,18 ± 0,33	1,82 ± 0,13	24,56 ± 1,98	31,74 ± 2,51	106
Ni	< 1.56	4,01± 0,29	4,44 ± 0,24	56,18 ± 3,70	69,09 ± 3,55	94
Pb	4,46 ± 0,29	8,73 ± 0,52	2,60 ± 0,19	16,93 ± 1,13	37,10 ± 1,24	88
Zn	4,64 ± 0,32	7,14 ± 0,50	3,71 ± 0,26	52,78 ± 3,86	77,75 ± 4,32	88

[a] média de 3 repetições ± desvio padrão; PT, concentração pseudototal; % porcentagem de recuperação; valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. S1 a S4, sítios de amostragem.

Tabela 16 (cont.): Quantidades de As (µg kg^{-1})[a] e metais (mg kg^{-1})[a] Cd, Cr, Ni, Zn, Co, Cu e Pb recuperadas em cada etapa do método BCR.

S3						
	Etapas					
	1	2	3	Residual	PT[b]	(%)[c]
As	336,1 ± 29,61	2.653 ± 1771	40.354 ± 3.800	221.398 ± 1.454	281.805 ± 1.786	94
Cd	1,32 ± 0,11	2,21± 0,13	< 0,50	3,46 ± 0,31	6,50 ± 0,54	107
Co	1,89 ± 0,14	7,50 ± 0,54	1,39 ± 0,07	34,06 ± 2,16	42,12 ± 3,11	106
Cr	1,04 ± 0,06	2,88 ± 0,17	5,90 ± 0,34	85,90 ± 6,02	102,5 ± 6,87	93
Cu	1,08 ± 0,05	4,61 ± 0,30	< 0,67	24,39 ± 1,99	28,56 ± 1,65	105
Ni	< 1,56	2,50 ± 0,18	2,65 ± 0,18	49,68 ± 3,18	56,40 ± 3,43	97
Pb	3,13 ± 0,21	8,65 ± 0,59	3,46 ± 0,25	16,27 ± 1,50	29,39 ± 1,23	107
Zn	3,10 ± 0,17	5,34 ± 0,44	1,55 ± 0,16	52,00 ± 3,69	63,46 ± 2,99	98
S4						
	Etapas					
	1	2	3	Residual	PT	(%)
As	521,3 ± 38,7	3.939 ± 246	40,710 ± 2,99	128.620 ± 9.860	189.295 ± 1.275	92
Cd	1,67 ± 0,17	2,39 ± 0,14	< 0,50	2,27 ± 0,21	6,90 ± 0,41	92
Co	2,01 ± 0,13	5,92 ± 0,36	1,46 ± 0,12	16,28 ± 0,99	29,92 ± 2,42	86
Cr	< 0,94	2,78 ± 0,19	4,68 ± 0,35	49,76 ± 2,89	61,75 ± 4,26	93
Cu	< 0,52	1,26 ± 0,14	< 0,67	23,43 ± 1,68	24,39 ± 2,10	101
Ni	< 1,56	< 1,58	< 1,62	21,83 ± 1,39	22,02 ± 1,88	99
Pb	3,78 ± 0,22	4,93 ± 0,27	4,35 ± 0,31	10,89 ± 0,76	21,95 ± 1,56	109
Zn	1,79 ± 0,11	3,13 ± 0,21	1,21 ± 0,09	27,97 ± 1,77	33,13 ± 1,91	103

[a] média de 3 repetições ± desvio padrão; PT, concentração pseudototal; % porcentagem de recuperação; valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. S1 a S4, sítios de amostragem.

O método mostrou porcentagens de recuperação entre 92 e 97% para o As e entre 86 e 109% para os metais, valores considerados satisfatórios e em concordância com aqueles obtidos por outros trabalhos em que se utilizou o método BCR para o fracionamento destes elementos (DAVIDSON et al., 1994; DAVIDSON et al., 1998; TOKALIOGLU et al., 2000; MARGUÍ et al., 2004; PERTSEMLI & VOLTUSA, 2007).

Todo o procedimento de extração foi aplicado em material de referência SRM 2704 NIST (Buffalo River Sediment) com valor total certificado para os elementos estudados, o que também constitui uma ferramenta para a avaliação da eficiência do método. Para o material de referência, obtiveram-se porcentagens de extração entre 84 e 92% (Tabela 17).

A fração residual corresponde à porção do arsênio e metais que permanece oclusa, como constituinte das estruturas cristalinas de minerais não silicatados, estáveis e resistentes ao intemperismo. Esta fração é considerada não-biodisponível, não apresentado potencial de liberação para o meio aquático. É extraída na etapa final do procedimento, utilizando digestão em água régia.

As quantidades de elementos associadas a carbonatos são extraídas na primeira etapa do método, utilizando ácido acético como agente extrator, e constituem a fração operacionalmente definida como ácido solúvel, passível de remobilização por uma acidificação do meio.

A fração redutível corresponde aos elementos associados a (óxi)hidróxidos de Fe e Mn, sendo disponibilizada na segunda etapa de extração, pelo uso do agente redutor cloridrato de hidroxilamina.

Quanto à fração oxidável, corresponde às quantidades dos elementos associados à matéria orgânica e a sulfetos, sendo extraída pelo uso de peróxido de hidrogênio e acetato de amônio.

Os elementos associados a estas frações (ácido solúvel, redutível e oxidável) são considerados como potencialmente biodisponíveis, passíveis de serem disponibilizados para o meio aquático por alterações de pH e Eh.

Tabela 17: Valores de arsênio (µg kg^{-1})[a] e metais (mg kg^{-1})[a] extraídos a partir de material de referência SRM 2704 NIST (Buffalo River Sediment).

	Quantidade extraída				VC[b]	R (%)[c]
	Etapa					
	1	2	3	Residual		
As	<1,35[d]	4,3 ± 0,22	<1,86	16,9 ± 0,93	23,4 ± 0,8	91
Cd	0,88 ± 0,06	0,46 ± 0,02	0,52 ± 0,01	1,10 ± 0,08	3,45 ± 0,2	86
Co	1,87 ± 0,11	1,16 ± 0,08	<1,01	8,98 ± 0,56	14,0 ± 0,6	86
Cr	10,36 ± 0,83	13,16 ± 1,00	3,32 ± 0,24	98,01± 6,16	135 ± 5,0	92
Cu	5,13 ± 0,34	4,23 ± 0,29	3,89 ± 0,22	73,82 ± 5,50	98,6 ± 5,0	88
Ni	7,54 ± 0,57	8,18 ± 0,66	7,07 ± 0,51	16,36 ± 1,12	44,1 ± 3,0	89
Pb	5,03 ± 0,38	9,65 ± 0,49	21,96 ± 1,64	102,3 ± 6,78	161 ± 17	86
Zn	86,6 ± 5,12	65,25 ± 4,24	30,31 ± 2,03	186,7 ± 13,59	438 ±12	84

[a] média de 3 repetições ± desvio padrão; [b] valor certificado para o material de referência; [c] recuperação em porcentagem; [d] valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Quando a presença de metais e metalóides em ambientes aquáticos está relacionada apenas à litologia local, sendo liberados pelo intemperismo natural, estes elementos encontram-se principalmente na fração residual. Por outro lado, quando a liberação dos elementos está relacionada a atividades antropogênicas, concentrações elevadas são esperadas em frações consideradas potencialmente remobilizáveis, devido à incorporação dos elementos ao sedimento através de adsorção, precipitação e co-precipitação (GLEYZES et al., 2002; FÖRSTNER, 2004). Os resultados mostram a prevalência de todos os elementos estudados na fração residual. Entretanto, quantidades significativas foram detectadas nas frações consideradas potencialmente “biodisponíveis”, o que indica a contribuição das atividades antropogênicas desenvolvidas na região para a liberação dos elementos para o meio aquático.

A distribuição dos metais pesados mostrou-se similar em todos os pontos de amostragem. Para o arsênio, o aumento da concentração nas frações potencialmente disponíveis de montante a jusante constitui evidência da progressiva contribuição antropogênica para a liberação do elemento para o meio aquático ao longo do curso d’água, e a conseqüente incorporação do arsênio aos sedimentos. A distribuição do As e dos metais, em porcentagem, entre as diferentes frações dos sedimentos encontra-se representada graficamente nas Figuras 14 e 15.

Como os sedimentos estudados apresentam baixo teor de matéria orgânica, pode-se presumir que as quantidades dos elementos extraídas na terceira etapa do método (fração oxidável) estejam associadas predominantemente a sulfetos.

As maiores concentrações dos metais no material particulado podem, em princípio, mostrar-se discrepantes se comparadas àquelas verificadas nos sedimentos, ainda que os últimos tenham mostrado uma capacidade adsortiva relativamente baixa, em função dos baixos teores de argilominerais e matéria orgânica. Isto se deve aos diferentes processos de digestão utilizados para cada uma das matrizes.

A disponibilização dos elementos associados ao material particulado suspenso foi obtida pelo uso de uma mistura de ácido clorídrico, fluorídrico, nítrico e peróxido de hidrogênio, o que permitiu a dissolução de todos os componentes minerais presentes no material. Para a digestão dos sedimentos, o protocolo BCR recomenda o uso de água régia (HCl/ HNO_3 3:1), e a digestão é referida como "pseudototal", visto que a mistura ácida não é capaz de dissolver totalmente os minerais silicatados presentes e, desta forma, não disponibiliza os elementos associados à estrutura cristalina destes componentes.

Embora a legislação brasileira não disponha de regulamentação sobre as concentrações limite dos elementos estudados em sedimentos, O Conselho Nacional do Meio Ambiente, através da Resolução 344, de 25 de março de 2004, estabelece diretrizes gerais e procedimentos mínimos para avaliação de sedimento a ser dragado, adotando os critérios estabelecidos pelo Canadian Council of Ministers of the Environment para arsênio, metais pesados e compostos orgânicos, com vistas à proteção da vida aquática (CONAMA, 2004; CETESB, 2006). Os valores encontram-se dispostos na Tabela 18.

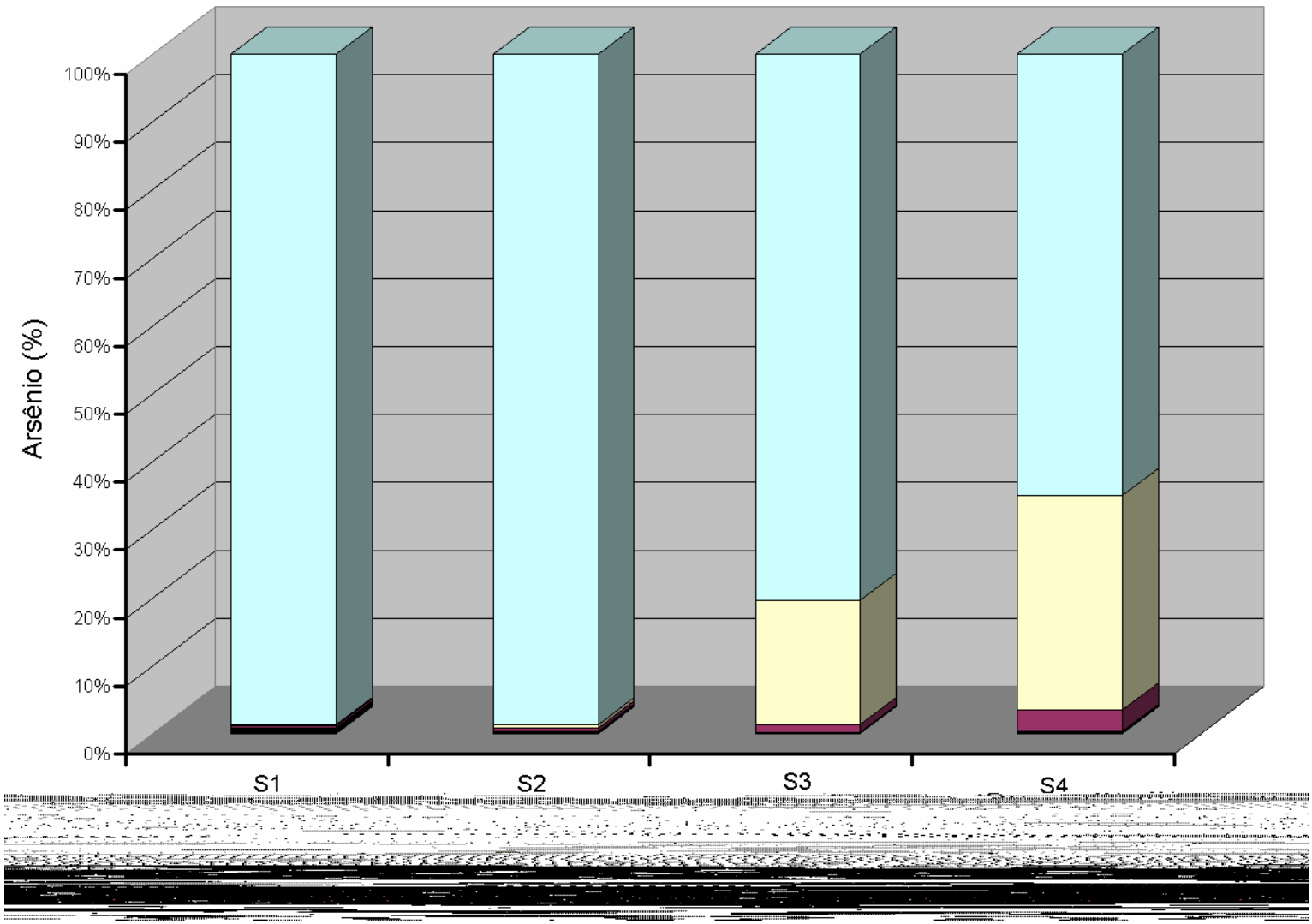


Figura 13: porcentagem de distribuição do arsênio nas diferentes frações dos sedimentos.

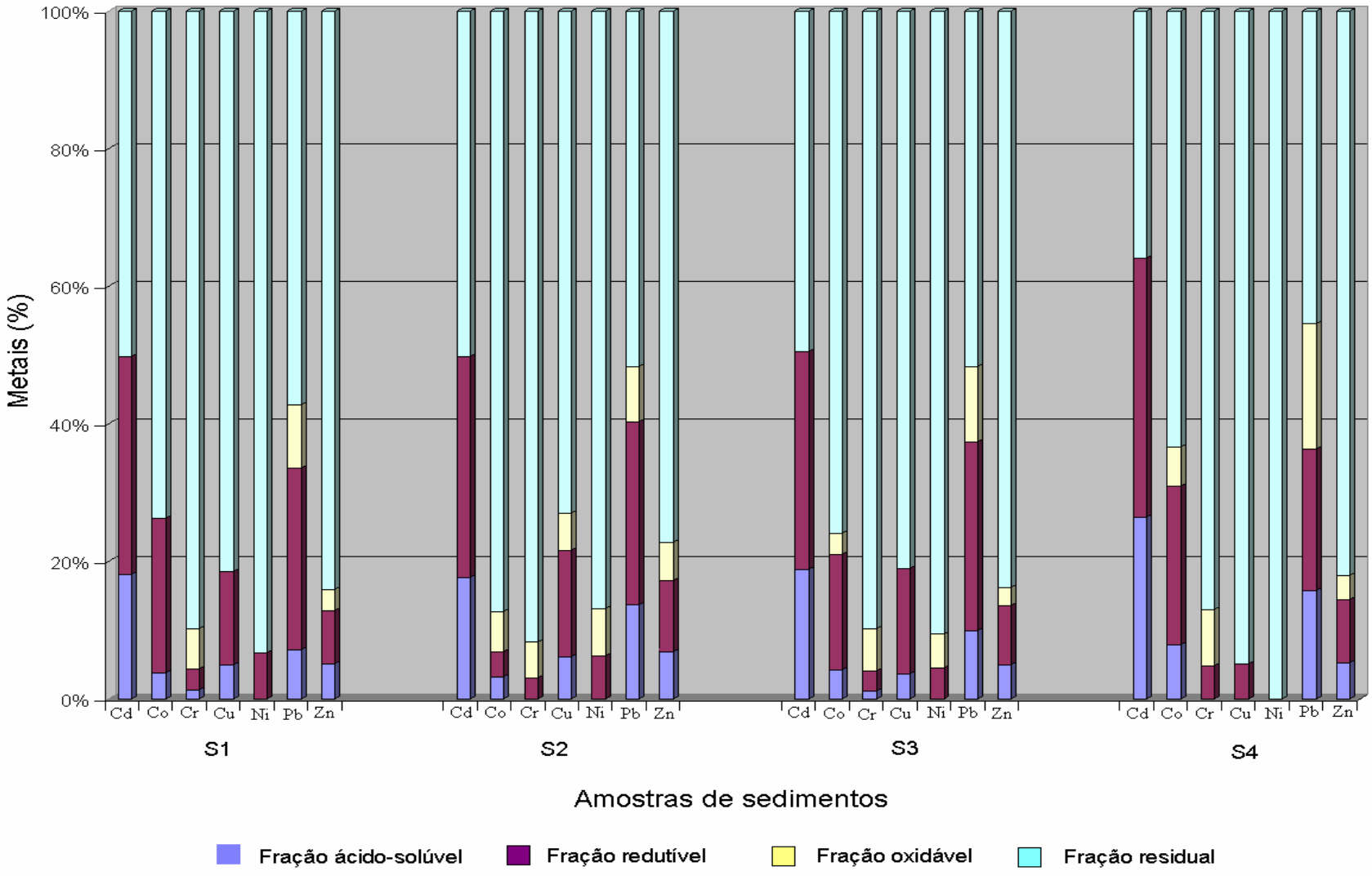


Figura 14: porcentagem de distribuição de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas diferentes frações dos sedimentos.

Ainda que os valores obtidos pela digestão com água régia não correspondam ao teor total dos elementos nos sedimentos, em função da não disponibilização dos elementos associados à estrutura dos minerais silicatados, um paralelo pode ser traçado entre a concentração pseudototal obtida neste trabalho e os valores estabelecidos pelo CONAMA.

De acordo com estes critérios, As e Cd mostraram-se acima do PEL (Nível 2) em todas as amostras avaliadas, o que implica na possibilidade de efeitos biológicos adversos. As concentrações de Ni estiveram acima de PEL em S1, S2 e S3, e em valores intermediários no ponto S4. Para o Cr, as amostras coletadas em S1 e S2 mostraram valores intermediários, estando acima do Nível 2 em S3 e S4. Apenas Pb, Cu e Zn se mostraram em concentrações consideradas como raramente associadas a efeitos biológicos adversos em todas as amostras analisadas. Para o Co, não existem critérios estabelecidos.

Tabela 18: Valores máximos de As e metais (em mg kg^{-1}) estabelecidos pelo "Canadian Council of Ministers of the Environment" e pela Resolução CONAMA

deste valor são frequentemente associadas a efeitos biológicos adversos; ne, não-estabelecido.

Pela comparação obtida, as concentrações dos metais Pb, Cu e Zn nos sedimentos não estariam oferecendo risco ecotoxicológico, e a possibilidade de efeitos adversos causados pela presença de Cr e Ni estaria variando entre as amostras analisadas. Entretanto, esta abordagem não leva em consideração a distribuição destes elementos entre as diferentes frações dos sedimentos. Pela aplicação do BCR para o fracionamento dos elementos, verifica-se que todos eles encontram-se presentes em concentrações significativas em frações potencialmente remobilizáveis, permitindo uma melhor avaliação dos riscos eco e toxicológicos oferecidos.

4.3.5. Fracionamento do Hg nos sedimentos

A contaminação pelo Hg na região está relacionada ao uso e descarte indiscriminado do Hg^0 nas atividades de garimpo. A região, rica em minerais auríferos sulfetados, vêm sendo explorada por atividades garimpeiras desde o século XVII, e o mercúrio vem sendo historicamente liberado, ocasionando a contaminação de ambientes aquáticos e terrestres.

Embora as atividades de garimpo na região venham sofrendo um declínio ao longo dos últimos anos, em função do escasseamento dos minérios de fácil exploração e do maior rigor no controle desta atividade (WINDMÖLLER et al., 2007), ainda é possível encontrar garimpos clandestinos em plena atividade.

Os resultados obtidos pela extração seqüencial do Hg desenvolvida no presente trabalho encontram-se dispostas na Tabela 19. Durante a coleta de amostras, o intenso revolvimento e desgaste dos sedimentos de corrente foram observados em todos os locais estudados, indício das atividades garimpeiras. No primeiro ponto de coleta (S1) foi observada a presença de dragas, utilizadas na busca de ouro aluvionar pelos garimpeiros.

Em todos os sedimentos avaliados, o mercúrio apresentou concentração total significativamente elevada. O fracionamento do Hg mostrou um predomínio da forma elementar em todos os sedimentos estudados,variando entre 42 e 56% do Hg total (Figura 16).

Tabela 19: Concentração do Hg em diferentes frações dos sedimentos

Mercúrio	Sítios de amostragem			
	S1	S2	S3	S4
	($\mu g\ kg^{-1}$)[a]			
Elementar	327,82 ± 14,48	198,14 ± 19,69	133,46 ± 12,76	79,39 ± 7,11
Trocável	114,56 ± 9,12	54,26 ± 2,96	42,47 ± 3,63	38,92 ± 2,26
Fortemente ligado	159,92 ± 5,68	45,15 ± 1,99	30,11 ± 1,26	29,78 ± 1,74
Orgânico	5,84 ± 0,80	12,17 ± 1,16	6,06 ± 0,54	17,77 ± 1,52
Residual	81,98	82,54	31,08	19,94
Total	690,12 ± 56,15	392,26 ± 32,76	243,19 ± 12,12	179,27 ± 19,71

[a] média de 3 repetições ± desvio padrão.

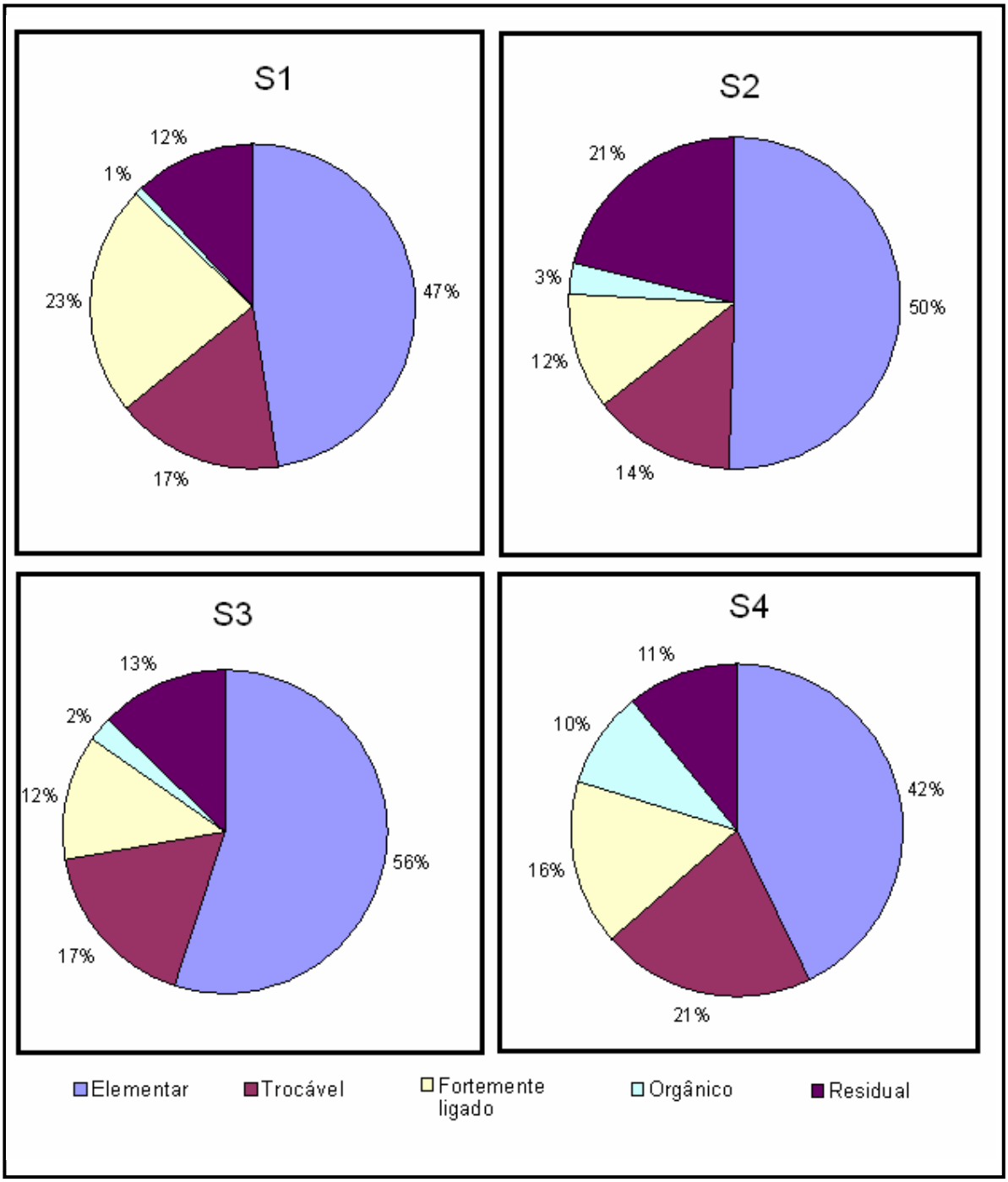


Figura 15: porcentagem de distribuição do Hg nas diferentes frações do sedimento.

De acordo com o diagrama Eh versus pH para as espécies de mercúrio (Figura 17), para os valores de Eh e pH verificados nas determinações de campo, a forma de maior estabilidade é o Hg^0.

Resultados similares foram obtidos em estudos realizados em outras regiões afetadas por atividades de garimpo no Brasil (PESTANA et al., 2000). Segundo LACERDA & SALOMONS (1991), o mercúrio proveniente de locais de processamento de minerais tende a ocorrer na forma elementar.

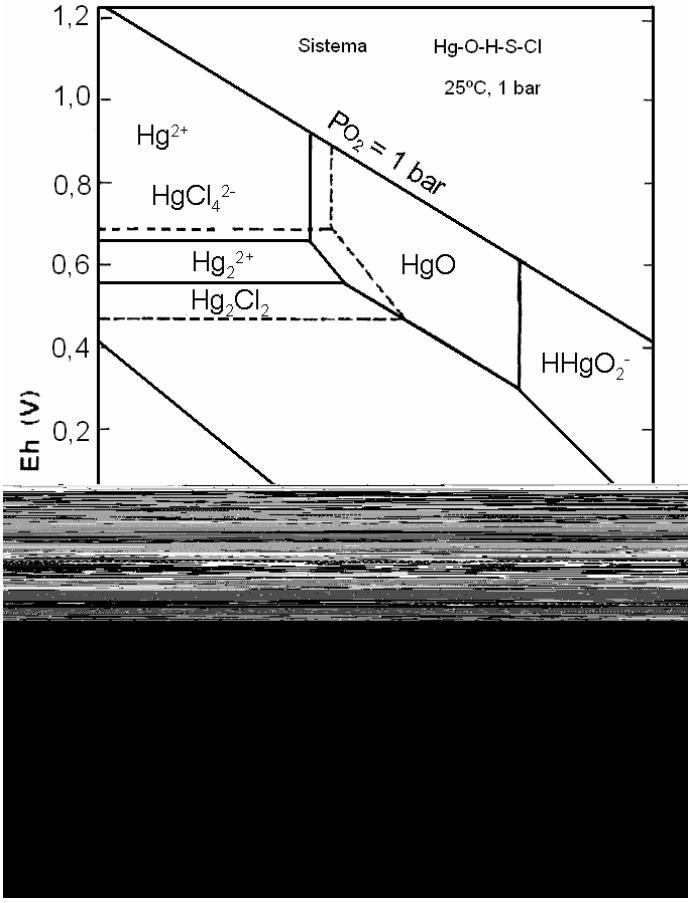


Figura 16: Diagrama Eh *versus* pH para espécies de Hg (PESTANA et al., 2000).

Embora presente em quantidades consideráveis em todos os pontos de coleta, os dados mostram uma diminuição do Hg total ao longo do percurso estudado. A mobilidade do Hg proveniente das atividades de garimpo é relativamente pequena, criando um perfil de contaminação pontual, com elevadas concentrações do Hg nas vizinhanças do sítio de descarte dos rejeitos (LACERDA & SALOMONS, 1991).

A mobilidade e a solubilidade do Hg^0 são baixas, e o potencial de liberação do mercúrio para o meio aquoso e a sua biodisponibilidade depende das transformações químicas e biológicas responsáveis pela oxidação do Hg^0 a Hg^{2+} e pela formação de espécies orgânicas (LINDQVIST & RODLHE, 1985; STEIN et al., 1996; BIESTER et al., 2002; MELAMED & VILLAS BOAS, 2002; WANG et al., 2004).

O Hg^{2+} apresenta grande susceptibilidade para ser adsorvido por óxihidróxidos e matéria orgânica, desta forma, permanecendo retido nos sedimentos (RIBEIRO et al., 1999; RYTUBA, 2000; SANEI & GOODARZI, 2006). Por outro lado, a forma catiônica do mercúrio é capaz de formar complexos solúveis estáveis com compostos orgânicos e com íons cloreto, o que aumenta sua mobilidade e biodisponibilidade (MELLAMED & VILAS BOAS, 2002). As frações trocável, fortemente ligada e orgânica correspondem ao mercúrio presente em diversos compartimentos, como óxihidróxidos de Fe, Al e Mn, parte do Hg associado à matéria orgânica e passível de ser liberado pela protonação da superfície, e associado a superfícies minerais em que se encontre fortemente ligado (PESTANA et al., 2000).

O Hg e os elementos traço em geral tendem a se acumular principalmente em frações granulométricas menores, com elevada área superficial, como argilominerais e matéria orgânica (FÖRSTNER & WHITMAN, 1979; HOROWITZ & ELRICK, 1987; WANG & CHEN, 2000; BOSZKE et al., 2004). Como os sedimentos analisados neste trabalho mostraram baixos teores de argila e matéria orgânica, pode se presumir que a relativamente baixa capacidade de retenção de metais pelos sedimentos favoreça a liberação do mercúrio para o meio aquoso, na medida em que a oxidação do Hg^0 ocorra. Isto, em associação à elevada capacidade de associação do Hg^{2+} com componentes granulométricos finos do material particulado suspenso (CRANSTON & BUCKLEY, 1972), favorece uma maior mobilidade do Hg nestes locais estudados.

O mercúrio residual corresponde à fração encapsulada na estrutura cristalina de silicatos ou o mercúrio presente na forma de sulfeto (HgS). A presença de HgS em sedimentos é comumente associada à presença natural de cinárbrio na região. Portanto, pode-se inferir que a fração residual dos sedimentos avaliados corresponda a HgS, devido à presença de uma mina de cinábrio abandonada localizada nas vizinhanças do ribeirão Botafogo, tributário do ribeirão Tripuí. O cinábrio é um mineral pouco solúvel, mas frágil e susceptível à fragmentação em pequenas partículas (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ et al., 2005), o que permite o transporte como material particulado e a deposição ao longo da corrente.

A metilação é a etapa mais importante para a introdução do Hg na cadeia trófica, sendo os peixes os principais bioacumuladores de Hg em sistemas aquáticos. Assim, a ingestão de peixes contaminados constitui importante fonte de

exposição e intoxicação humana pelo Hg (HEMPEL et al., 1995; GRAY et al., 2000; HESS, 2002; BARBOSA, 2003; KRANTZ & DOREVITCH, 2004).

Apesar da importância do metilmercúrio em termos de ecotoxicidade, o método de fracionamento utilizado neste trabalho não se propõe a quantificar esta espécie de Hg nos sedimentos, já que o MMHg corresponde a uma insignificante fração do Hg total nos sedimentos, sendo incorporado à cadeia alimentar tão logo se forme pela ação das bactérias na superfície dos sedimentos (ULLRICH et al, 2001; AZEVEDO, 2003; AZEVEDO & CHASIN, 2003).

De acordo com os valores limites estipulados pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” e pela Resolução CONAMA 344/04 para sedimentos a serem dragados, todas as amostras estudadas apresentaram valores de Hg acima de 0,17 mg kg^{-1}, recomendado como o valor acima do qual os efeitos adversos do Hg são esperados. Em S1, o teor total de Hg esteve acima de 0,486 mg kg^{-1}, tido como concentração acima da qual os efeitos biológicos do Hg são freqüentes.

5.4. Conclusões

O estudo das condições reacionais para a redução do As(V) nos extratos obtidos pela aplicação do método BCR de extração seqüencial permitiu o uso da espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos para a determinação do arsênio nos extratos, tendo o uso do ácido ascórbico evitado a formação de grandes quantidades de iodo nas soluções finais. O iodeto de potássio a 1,0 % (m/v) foi utilizado em associação a diferentes concentrações

finais de ácido ascórbico: 1,0 % (m/v) nos extratos das etapas 1 e 2; 3 % (m/v) nos extratos da etapa 3 e 2 % (m/v) nos extratos provenientes da etapa 4.

A concentração total de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em águas superficiais e o fracionamento dos elementos em sedimentos dos ribeirões Tripuí e do Carmo, região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, foram avaliados. Os resultados mostraram concentrações de arsênio acima do limite máximo recomendado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente em águas destinadas para o abstecimento público (10 µg L^{-1}). Nas amostras de sedimentos, o arsênio apresentou concentrações elevadas e, embora a maior parte esteja associada à fração residual, quantidades significativas foram encontradas em frações consideradas potencialmente remobilizáveis para o meio aquático. Isto pode ser atribuído à contínua liberação do As para o meio aquático ao longo do curso dos ribeirões e conseqüente acúmulo pelas superfícies sólidas presentes. As elevadas concentrações de As encontradas nos compartimentos ambientais estudados devem-se não apenas à presença do elemento em grandes quantidades em rochas e solos da região, mas também à liberação decorrente das atividades de mineração. Isto se evidencia pela presença do As nas frações remobilizáveis dos sedimentos.

Além do As, os metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram encontrados em concentrações elevadas nos sedimentos, com quantidades significativas nas frações lábeis. Entretanto, suas concentrações na água estiveram abaixo dos limites de detecção e, portanto, abaixo dos limites máximos recomendados para águas destinadas ao consumo humano, em todos os pontos de amostragem.

Pode ser concluído que as atividades de mineração, ao longo da história, têm contribuído de forma significativa para a liberação dos elementos estudados para o ambiente, e os riscos à saúde humana não devem ser negligenciados.

O método BCR forneceu boas porcentagens de recuperação dos elementos a partir das amostras de sedimentos analisadas, e também a partir de material de referência com valores certificados. O método constitui, portanto, uma ferramenta útil na avaliação da ecotoxicidade relacionada à presença de elementos traço em sedimentos.

Pelo estudo do fracionamento do Hg nos sedimentos, foi possível concluir que as atividades de garimpo desenvolvidas na região por cerca de 300 anos têm sido responsáveis pela liberação de elevadas quantidades do elemento para o meio aquático. A presença de Hg metálico em proporções elevadas, além de favorecida pelas condições de pH e Eh encontradas nos locais de estudo, sugere ainda a liberação recente por atividades de garimpo, de forma que a agressão antrópica permanece ativa, apesar dos esforços em controlar a atividade e coibir garimpos clandestinos.

Em síntese, as atividades de mineração, em grande ou pequena escala, desenvolvidas na região ao longo dos últimos três séculos têm sido responsáveis pelo sério comprometimento dos recursos hídricos na região do Quadrilátero Ferrífero, e particularmente na Sub-Bacia do Ribeirão do Carmo, implicando em risco à saúde da população local.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AELION, C. M. ; DAVIS, H. T. **Use of a general toxicity test to predict heavy metal concentrations in residential soils**. Chemosphere, v. 67. p. 1043-1049. 2007.

AGUSA, T. ; TAKASHI, K. ; FUJIHARA, J. ; KUBOTA, R. MINH, T. B. TRANG, P. T. K. IWATA, H. ; SUBRAMANIAN, A. ; VIET, P. H. ; TANABE, S. **Contamination by arsenic and other trace elements in tube-well water and its risk assessment to humans in Hanoi, Vietnam**. Environmental pollution, v. 139. p. 95-106. 2006.

AKTER, K. F. ; CHEN, Z. ; SMITH, L. ; DAVEY, D. ; NAIDU, R. **Speciation of arsenic in ground water samples: A comparative study of CE-UV, HG-AAS ahd LC-ICP-MS**. Talanta, v. 68. p. 406-415. 2005.

AL-ABED, S. R. ; JEGADEESAN, G. ; PURANDARE, J. ; ALLEN, D. **Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential**. Chemosphere, v. 66. p. 775-782. 2007.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. Glasgow: Blackie Academy & Professional, 1995. 368 p.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. 1ª Ed. London:Blackie Academic & Professional, 1994. 291. p.

ASANTE, K. A. ; AGUSA, T. SUBRAMANIAN, A. ANSA-ASARE, O. D. BINEY, C. A. TANABE, S. **Contamination status of arsenic and other trace elements in drinking water and residents from Tarkwa, a historic mining township in Ghana**. Chemosphere, v. 66. p 1513-1522. 2007.

ASCNHNER, M.; SYVERSEIN, T. **Methylmercury. Recent advances in the understanding of its neurotoxicity**. Therapeutic Drug Monitoring, v. 27. p. 278-283. 2005.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Nickel**. ATSDR/United States Public Health Service. 2005a.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Zinc**. ATSDR/United States Public Health Service. 2005b.

AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do mercúrio**. São Carlos: Rima. São Paulo: InterTox. 2003. 292 p.

AZEVEDO, F. A. ; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003, 554 p.

BARBOSA, A. C. ; SOUZA, J. ; DÓREA, J. G. ; JARDIM, W. F. ; FADINI, P. S. **Mercury biomagnification in a tropical black water, Rio Negro, Brazil**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 45. p. 235-246. 2003.

BARCELOUX, D. G. **Chromium**. Journal of Toxicology and Clinical Toxicology, v. 37. p. 173-194. 1999.

BARRA, C.M. ; SANTELLI, R. E. ; ABRÃO, J. J. ; DE LA GUARDIA, M. **Especiação de arsênio – uma revisão**. Química Nova, v. 23. n. 1. p. 58-70. 2000.

BASILIO, M. S. ; FRIESE, K. ; LENA, J. C. NALINI Jr, H. A. ; ROESER, H. M. P. **Adsorção de As, Cu, Pb, e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro**. Química Nova, v. 28. n. 5. p. 822-828. 2005.

BIBBY, R. L. ; WEBSTER-BROWN, J. G. **Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand)**. Applied Geochemistry, v. 21. p. 1135-1151. 2006.

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

BISINOT, M. C. ; JARDIM, W. F. **O Emprego de Técnicas Analíticas na Especiação de Metais Pesados e A Sua Importância para O Estudo do Ambiente**. Caderno temático, v. 2. UNICAMP. Campinas, 2004.

BLANCHARD, M. ; ALFREDSSON, M. ; BRODHOLT, J. ; WRIGTHT, K. ; CATLOW, C. R. A. **Arsenic incorporation into FeS2 Pyrite and its influence on dissolution: A DFT study**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 71. p. 624-630. 2007.

BOENING, D. W. **Ecological efects, transport and fate of mercury: a general review**. Chemosphere, v. 40. p. 1335-1351. 2000.

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, v. 44. p. 39-52. 2003.

BORBA, R. P. ; FIGUEIREDO, B. R. **A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais**. Revista Brasileira de Geociências, v. 34. p. 489-500. 2004.

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

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

BOSE, P. ; SHARMA, A**. Role of iron controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment**. Water Research, v. 36. p. 4916-4926. 2002.

BOSZKE, L. ; KOWALSKI, A. ; SIEPAK, J. **Grain size partitioning of mercury in sediments of the Middle Odra River (Germany/ Poland)**. Water, Air and Soil Pollution, v. 159. p. 125-138. 2004.

BOUTAKHRIT, K. ; CLAUS, R. ; BOLLE, F. ; DEGROODT, J. M. ; GOEYENS, L. ; **Open digestion under reflux for determination of total arsenic in seafood by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with hydride generation.** Talanta, v. 66. p. 1042-1047. 2005.

BRIGATTI, M. F.; FRANCHINI, G.; LUGLI, C. MEDICI, L. ; POPPI, L. TURCI, E. **Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates.** Applied Geochemistry, v. 15. p. 1307-1316. 2000.

BRIMA, E. I. ; HARIS, P. I. ; JEMKINS, R. O. ; POLYA, D. A. GAULT, A. G. ; HARRINGTON, C. F. **Understanding arsenic metabolism through a comparative study of arsenic levels in the urine, hair and fingernails of healthy volunteers from three unexposed ethnic groups in the United Kingdom**. Toxicology and Applied Pharmacology, v. 216. p. 122-130. 2006.

BROWN, Jr. G. E. ; FOSTER, A. L. OSTERGREN, J. D**. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective**. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 96. p. 3388-3395. 1999.

BURG, R. V. ; LIU, D**. Chromium and hexavalent chromium.** Journal of Applied Toxicology, v. 13. p. 225-230. 1993.

BUSZEWSKI, B. ; KOWALKOWSKI, T. **A New Model of Heavy Metal Transport in the Soil Using Nonlinear Artificial Neural Networks**. Environmental Engineering Science, v. 25. n. 4. p. 589-595. 2006.

CARRERO, P. ; MALAVÉ, A. ; BURGUERA, J. L. ; BURGUERA, M,; RONDÓN, C. **Determination of various arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry: investigation of the effects of the acid concentration of different reaction media on the generation of arsines**. Analytica Chimica Acta, v. 438. p. 195-204. 2001.

CÁVAR, S. ; KLAPEC, T. ; GRUBESIC, R. J. ; VALEK, M**. High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia**. Science of the Total Environment, v. 339. p. 277-282. 2005.

CETESB. **Critérios para Avaliação da Qualidade de Sedimentos**. Governo do Estado de São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Série Relatórios. 2006.

CLARKSON, T. W. **The three modern faces of mercury**. Environmental Health Perspectives, v. 110. p. 11-23. 2002.

COELHO, M. A. T. **Rio das Velhas: memória e desafios**. São Paulo: Editora Paz e Terra, 2002. 186p.

CORLEY, J. **Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in foods.** In: Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals. Lee, P. W. (Ed.). New York: John Wiley & Sons. 2003. 1552 p.

COTTA, J. A. O. **Diagnóstico Ambiental do Solo e Sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. Dissertação de mestrado apresentada à USP, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2003.

COTTA, J. A. O. ; REZENDE, M. O. O. ; PIOVANI, M. R. **Avaliação do Teor de Metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil**. Química Nova. v. 29. n. 1. p. 40-45, 2006.

CRANSTON, R.E., BUCKLEY, D.E. **Mercury pathways in river and estuary**. Environmental Science and Technology, v. 6. p. 274-278. 1972.

CRAW, D. FALCONER, D. YOUNGSON, J. H. **Environmental arsenopytite stability and dissolution: theory, experiment and field observations**. Chemical Geology, v. 199. p. 71-82. 2003.

DAS, A. K. ; CHAKRABORTY, R. ; CERVERA, M. L. ; DE LA GUARDIA, M. **Metal speciation in solid matrices**. Talanta, v. 42. p. 1007-1030. 1995.

DATTA, R. ; SARKAR, D. ; SHARMA, S. ; SAND, K. **Arsenic biogeochemistry and human health risk assessment in organo-arsenical pesticide-applied acidic and alkaline soils: An incubation study**. Science of the Total Environment, v. 372. p. 39-48. 2006.

DAVIDSON, C. M. ; THOMAS, R. P. ; McVEY, S. E. ; LITTLEJOHN, D. ; URE. A. M. **Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments**. Analytica Chimica Acta, v. 291. p. 277-286. 1994.

DAVIDSON, C. M. ; DUNCAN, A. L. ; LITTLEJOHN, D. ; URE, A. M. ; GARDEN, L. M. **A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to asses the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land**. Analytica Chimica Acta, v. 363. p. 45-55. 1998.

DAY, R. D. ; POL, S. S. V. ; CHRISTOPHER, S. J. ; DAVIS, W. C. ; PUGH, R. S. ; SIMAC, K. S. ; ROSENEAU, D. G. ; BECKER, P. R. **Murre Eggs (*Uria aalge* and *Uria lomvia*) as Indicators of Mercury Contamination in the Alaska Marine Environment**. Environmental Science and Technology, v. 40. n. 3. p. 659-665. 2006.

De BOECK, M.; VOLDERS, M. K-.; LISON, D. **Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinotoxicity.** Mutation Research, v. 533. p. 135-152. 2003.

DE LA ROSA, R. T. **Arsênio e metais assoiciados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil**. Dissertação de Mestrado apresentada â UNICAMP, Universidade de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas: setembro de 1999.

DEFELIPO, B. V. ; RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo (Metodologia)**. Viçosa: UFV, Impr. Univ., 1997. 17p.

DESCHAMPS, E.; CIMINELI, V. S. T.; LANGE, F. T.; MATSCHULLAT, J.; RAUE, B.; SCHIMIDT, H. **Soil and sediment geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil: The case of arsenic**. Journal of Soils & Sediments, v 2. p. 216-222. 2002.

DHOUM, R. T. ; EVANS, G. J. **Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction**. Applied Geochemistry, v. 13. p. 415-420. 1998.

DUFFUS, J. H. **“Heavy Metals” – A meaningless term?** Pure and Applied Chemistry, v. 74. n. 5. p. 793-807. 2002.

EKINO, S.; SUSA, M.; NINOMIYA, T.; IMAMURA, K.; KITAMURA, T. **Minamata disease revisited: Na update on the acute and chronic manifestation of methyl mercury poisoning**. Journal of the Neurological Sciences, v. 262. p. 131-144. 2007.

FENG, Y-L. ; CHEN, H-Y. ; TIAN, L-C. ; NARASAKI, H. **Off-line separation and determination of inorganic arsenic species in natural water by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with hydride generation combined with reaction of arsenic (V) and L-cysteine**. Analytica Chimica Acta, v. 375. p. 167-175. 1998.

FENRNÁNDEZ-MARTINÉZ, R. ; LOREDO, J. ; ORDÓÑEZ, A. ; RUCANDIO, M.I. **Distribution and mobility of mercury in soils from na old mining área in Mieres, Asturias (Spain)**. Science of the Total Environment, 346, 200-212. 2005.

FIGUEIREDO, B. R.; BORBA, R. P.; ANGÉLICA, R. S. **Arsenic Occurrence in Brazil and human exposure**. Environmental Geochemistry and Health, v. 29. p. 109-118. 2007.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. **Chemical sequential extraction form metal partitioning in environmental solid samples**. Journal of Environmental Monitoring, v. 4. p. 823-857. 2002.

FÖRSTNER, U., WITTMAN, G.T**. Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 486 p.

FÖRSTNER, U. **Traceability of sediment analysis**. Trends in Analytical Chemistry, v. 23. n. 3. 2004.

FUNASA. **Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade**. Minstério da Saúde. Portaria n. 1.469 de 19 de dezembro de 2000. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, outubro de 2001.

GAETKE, L. M.; CHOW, C. K. **Cooper toxicity, oxidative stress an antioxidant nutrients.** Toxicology, v. 189. p. 147-163. 2003.

GAMIER, J. M. ; MARTIN, J. M. ; MOUCHEL, J. M. ; SIOUD, K. **Partitioning of trace metals between the dissolved and particulate phases and particulate surface reactivity in the Lena River estuary and the Laptev Sea (Russia)**. Marine Chemistry, v. 53. p. 269-283. 1996.

GAO, S. ; GOLDBERG, S. HERBEL, M. J. ; CHALMERS, A. T. ; FUJII, R. ; TANJI, K. K. **Sorption processes affecting arsenic solubility in oxidized surface sediments from Tulare Lake Bed, California**. Chemical Geology, v. 228. p. 33-43. 2006.

GARCIA-SANCHEZ, A., ALVAREZ-AYUSO, E. **Arsenic in soils and waers and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain)**. Journal of Geochemical Exploration, v. 80. p. 69-79. 2003.

GIBSON, M. J, ; FARMER, J. G. **Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils**. Environmental Pollution, Ser. B, v. 11. p. 117-135. 1986.

GILL, G. A. ; BRULAND, K. W. **Mercury speciation in surface fresh water systems in California and other areas**. Environmental Science & Techonolgy, v. 24. p. 1392-1400. 1990.

GISMERA, M. J. ; LACAL, J. ; SILVA, P. GARCIA, R. ; SEVILLA, M. T. ; PROCÓPIO, J. R. **Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures**. Environmental Pollution, v. 127. p. 175-182. 2004.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. **Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures**. Trends in Analytical Chemistry, v. 21. p. 451-467. 2002.

GOLDHABER, S. B. **Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity.** Regulatory Toxicology and Pharmacology, v. 38. p. 232-242. 2003.

GOMES, P. C. ; FONTES, M. P. F. ; SILVA, A. G. ; MENDONÇA, E. S. ; RODRIGUES NETTO, **A. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils**. Soil Science Society American Journal, v. 65. p. 115-121. 2001.

GÓMEZ-ARIZA, J. L. ; GIRÁLDEZ, D. ; SÁNCHEZ-RODAS, D. MORALES. E. **Metal readsorption and redistribution during analytical fractionatio of trace elements in oxic estuarine sediments**. Analityca Chimica Acta, v. 399. p. 295-307. 1999.

GÓMEZ, V.; CALLAO, m. p. **Chromium determination and speciation since 2000**. Trends in Analytical Chemistry, v. 25. n. 10. p. 1006-1015. 2006.

GONÇALVES, J. A. C.; LENA, J. C.; PAIVA, J. F.; NALINI Jr, H. A.; PEREIRA, J. C. **Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by hydric regime and hydrology**. Environmental Geology, 2007. DOI 10.1007/s00254-007-0691-0.

GONG, Z. ; LU, X. ; WATT, C. ; WEN, B. ; HE, B. MUMFORD, J. ; NING, Z. ; XIA, Y. ; LE, C. **Speciation analysis of arsenic in groundwater from Inner Mongolia with an emphasis on acid-leachable particulate arsenic**. Analytica Chimica Acta, v. 555. p. 181-187. 2006.

GONTIJO, B. ; BITTENCOURT, F. **Arsênio – Uma revisão histórica**. Anais Brasileiros de Dermatologia, v. 80. p. 91-95. 2005.

GOSH, A. K. ; SARKAR, D. ; BHATTACHARYYA, P. ; MAURYA, U. K. ; NAYAK, D. C. **Mineralogical study of some arsenic contaminated soils of West Bengal, India**. Geoderma, v. 136. p. 300-309. 2006.

GUEDRON, S. ; GRIMALDI, C. ; CHAUVEL, C. SPADINI, L. GRIMALDI, M. **Weathering versus atmospheric contributions to mercury concentration in French Guiana soils**. Applied Geochemistry, v. 21. p. 2010-2022. 2006.

GRAY, J. E. ; THEODORAKOS, P. M. ; BAILEY, E. A. ; TURNER, R. R. **Distribution, speciation and transport of mercury in stream-sediment, stream-water, and fish collected near abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA**. The Science of the Total Environment, v. 260. p. 21-33. 2000.

GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18. ed. v. 1. Washington: American Public Health Association, 1995. Paginação irregular.

HÅKANSON, L. ; MIKRENSKA, M. ; PETROV, K. ; FOSTER, I. **Suspended particulate matter (SPM) in rivers: empirical data and models**. Ecological Modeling, v. 183. p. 251-267. 2005.

HARVEY, C. F. ; ASHFAQUE, K. N. ; Yu, W. ; BADRUZZAMAN, A. B. M. ALI, M. A. ; OATES, M. MICHAEL, H. A. ; NEUMAN, R. B. BECKIE, R. ; ISLAM, S. ; AHMED, M. F. **Groundwater dynamics and arsenic contamination in Bangladesh**. Chemical Geology, v. 228. p. 112-136. 2006.

HEMPEL, M. ; CHAU, Y. K. ; DUTKA, B. J. ; MCINNIS, R., KWAN K. K. ; LIU, D. **Toxicity of organomercury compounds: bioassay results as a basis for risk assessment**. Analyst, v. 120. p. 721-724. 1995.

HENTSCHEL, T. ; HRUSCHKA, F. ; PRIESTER, M. **Global Report on Artisanal & Small-Scale Mining**. Mining, Mineral and Sustainable Development, n. 70. 2002.

HESS, E. V. **Environmental chemicals and autoimmune disease: cause and effect**. Toxicology, v. 181-182. p. 65-70. 2002.

HINER, A. V. **Speciation analysis of bottom sediments and soils**. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. V. 46. p. 77-85. 1992.

HLAVAY, J. ; PROHASKA, T. ; WEISZ, M. ; WENZEL, W. W. ; STINGEDER, G, J. **Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions (IUPAC Technical Report)**. Pure and Applied Chemistry, v. 76. n. 2. p. 415-442. 2004.

HO, M. D. , EVANS, G. J. **Sequential extraction of metal contaminated soils with radiochemical assessment of readsorption effects**. Environmental Science % Technology, v. 34. p. 1030-1035. 2000.

HOROWITZ, A.J., ELRICK, K.A. **The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry**. Applied Geochemistry, v. 2. p. 437-451. 1987.

HUDSON-EDWARDS, K. A. ; SCHELL, C. ; MACKLIN, M. M. **Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain**. Applied Geochemistry, v. 14. p. 55-70. 1999.

HUNTSMAN-MAPILA, P. ; MAPILA, T. ; LETSHUENYO, M. ; WOLSKI, P. HEMOND, C. **Characterization of arsenic occurrence in the water and sediments of the Okavango Delta, NW Botswana**. Applied Geochemistry, v. 21. p. 1376-1391. 2006.

IGAM, Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Relatório de Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais na Bacia do Rio Doce em 2002**. Belo Horizonte: IGAM 2003. 209 p.

IGAM, Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Plano Diretor de Recursos Hídricos da Bacia do Rio das Velhas**. Belo Horizonte: IGAM, 2005. 228 p.

JOHNSON, D. B. ; HALLBERG, K. B. **Acid mine drainage remediation options: a review**. Science of the Total Environment, v. 338. p. 3-14. 2005.

KARTAL, S. N. ; HWANG, W-J. ; IMAMURA, Y. **Evaluation of effect of leaching medium on the release of cooper, chromium, and arsenic from treated wood**. Building and Environment, v. 42. p. 1188-1193. 2007.

KATSOYIANNIS, I. A. ; ZOUBOULIS, A. I. **Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption into iron-oxide-coated polymeric materials**. Water Research, v. 36. p. 5141-5155. 2002.

KERSTEN, M. ; FÖRSTNER, U. **Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments**. Water Science and Technology, v. 18. p. 121-130. 1986.

KIM, C. S. ; RYTUBA, J. J. ; BROWN Jr, G. E. **Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: an EXAFS spectroscopy study**. Applied Geochemistry, v. 2004. p. 379-393. 2004.

KIM, J. H.; GIBB, H. J.; HOWE, P. D. **Cobalt and inorganic cobalt compounds.** Consise international chemical assessment document, 69. Geneva: World Health Organization Press. 2006. 85 p.

KRANTZ, A. ; DOREVITCH, S. **Metal exposure and common chronic diseases: a guide for the clinician**. Disease-a-Month, v. 50. p. 220-262. 2004.

KRISHNAMURTI, G. S. R. ; HUANG, P. M. ; Van REES, K. C. J.; KOZAK, L. M.; ROSTAD H. P. W. **Speciation of particulate-bound Cadmium of soils and its bioavailability**. Analyst, v. 120. p. 659-665. 1995.

KUCUKSEZGIN, F. ; ULUTURHAN, E. ; BATKI, H. **Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River** (Eastern Aegean). Environmental Monitoring and Assessment, 2007. DOI 10.1007/s10661-007-9889-6.

KUMAR, A. R. ; RIYAZUDDIN, P. **Mechanism of Volatile Hydride Formation and Their Atomization in Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry.** Analytical Sciences, v. 21. p. 1401-1408. 2005.

KUMARESAN, M.; RIYAZUDDIN, P. **Overview of speciation chemistry of arsenic**. Current Science, v. 80. n. 7. p. 837-845. 2001.

LACAL, J. ; SILVA, M. P. ; GARCÍA, R. ; SEVILLA, M.T.; PROCÓPIO, J. R. ; HERNÁNDEZ, L. **Study of frationation and potential mobility in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment**. Environmental Pollution, v. 124. p. 291-305. 2003.

LACERDA, L.D. & SALOMONS, W. **Mercury in the Amazon: a chemical time bomb?** Report to the Dutch Ministry of Housing, Physical Planing and Environment. Chemical Time Bomb Project. Amsterdam, Netherlands. 1991. 46 p.

LARINI, L. **Toxicologia.** 3ª ed. São Paulo: Editora Manole Ltda. 1997. 301 p.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** 5ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2001. 527p.

LEERMAKERS, M.; BAEYENS, W.; QUEVAUVILLER, P.; HORVAT, M. **Mercury in the environment samples : Speciation, artifacts and validation**. Trends in Analytical Chemistry, v. 24. p. 383-393. 2005.

LEERMAKERS, M. ; BAEYENS, W. ; DE GUIETER, 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, v. 25. n. 1. 2006.

LINDQVIST, O. & RODLHE, H. **Atmospheric mercury: a review**. Tellus, v. 37B. p. 136-159. 1985.

LONG, G. L. ; WINEFORDNER, J. D. **Limit of Detection. A closer look at the IUPAC definition**. Analytical Chemistry, v. 55. n. 7. p. 712-724. 1983.

LOREDO, J. ; ORDÓÑEZ, A. ; ALVAREZ, R**. Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Muñoz Cimero mercury-mining area (Austrias, Spain)**. Journal of Hazardous Materials A, v. 136. p. 455-467. 2006.

LOSKA, K.; WIECHULA, D. **Effects of pH and aeration on cooper migration in above-sediment water.** Polish Journal of Environmental Studies, v. 9. n. 5. p. 433-437. 2000.

LU, Y. ; ALLEN, H. E. **A predictive model for copper partitioning to suspended particulate matter in river waters**. Environmental Pollution, v. 143. p. 60-72. 2006.

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

MARGUÍ, E. ; SALVADÓ, V. ; QUERALT, I. ; HIDALGO, M. **Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching test to evaluate metal mobility in mining wastes**. Analytica Chimica Acta, v.524. p. 151-159. 2004.

MASON, R. P. ; FITZGERALD, W. F. ; MOREL, F. M. M. **The biogeochemistry of elemental mercury – anthropogenic influences.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58. p. 3191-3198. 1994.

MATSCHULLAT, J. **Arsenic in the geosphere – a review**. The Science of the Total Environment, v. 249. p. 297 – 312. 2000.

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, v. 15. p. 193-202. 2000.

McCURRY, J. **Japan Remembers Minamata**. The Lancet, v. 367. i. 9505. p. 99-100. 2006.

McLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. **Behavior of Metals in Soils.** Ground Water Issue. Washington: USEPA, United States Environmental Protection Agency, 1992. 20 p.

McSHEEHY, S. ; SZPUNAR, J. ; MORABITO, R. ; QUEVAUVILLER, P. **The speciation of arsenic o biological tissues and the certification of reference materials for quality control**. Trends in Analytical Chemistry, v. 22. p. 191-209. 2003.

MELAMED, D. **Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements**. Analytica Chimica Acta, v. 532. p. 1-13. 2005.

MELLAMED, R.; VILLAS BOAS, R. C. **Mecanismos de interação físico-química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro.** Série Tecnologia Ambiental, 25. Rio de Janeiro: CETEM/ MCT, 2002. 48 p.

MELLO, J. W. V. ; ROY, W. R. ; TALBOTT, J. L. ; STUCKI, J. W. **Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian soils and sediments**. Journal of Soil and Sediments, v. 6. n. 1. p. 9-19. 2006.

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, v. 23. n. 4. p. 487-495. 2000.

MICHALKE, B. **Element speciation definition, analytical methodology, and some examples**. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 56. p. 122-139. 2003.

MILESTONE. **“Cook-Book” do Forno de Microondas**, modelo Ethos Plus, 2002.

MONDAL, P ; MAJUMDER, C. B. ; MOHANT, B. **Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments**. Journal of Hazardous Materials B, v. 137. p. 464-479. 2006.

MORENO, P.; CALLISTO, M. **Bioindicadores de qualidade de água ao longo da bacia do Rio das Velhas**. In: Ferracini V.L.; Queiroz S.C.N. & Silveira M.P.. (Eds). Bioindicadores de Qualidade da Água. ed. 1. Editora Jaguariúna – SP: Embrapa Meio Ambiente. 2004 .v. 100. 214p.

MUNÕZ, E. ; PALMERO, S. **Analysis and speciation of arsenic by stripping potentiometry: a review**. Talanta, v. 65. p. 613-620. 2005.

NAGPAL, N. K. **Technical Report – Water Quality Guidelines for Cobalt.** Water Protection Section, Ministry of Water, Land and Air Portection. Victoria, British Columbia, Canada. 2004. 61 p. electronic resource: http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/cobalt/cobalt_tech.pdf

NIEDZIELSKI, P. ; SIEPAK, M. ; PRZYBYLEK, J. SIEPAK, J. **Atomic Absorption Spectrometry in Determination of Arsenic, Antimony and Selenium in Environmental Samples**. Polish Journal of Environmental Studies, v. 11. n. 5. p. 457-566. 2002a.

NIEDZIELSKI, P. ; SIEPAK, M. . SIEPAK, J. ; PRZYBYLEK, J**. Determination of Different Forms of Arsenic, Antimony and Selenium in Water Samples Using Hydride Generation**. Polish Journal of Environmental Studies, v. 11. n. 3. p. 219-224. 2002b.

NIELSEN, S. ; HANSEN, E. H**. Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI**. Analytica Chimica Acta, v. 343. p. 5-17. 1997.

NIREL, P. M. V. ;. MOREL, F. M. M. **Pitfalls of sequential extractions**. Water Research. v. *24.* p. 1055-1056. 1990.

OEHMEN, A. ; VIEGAS, R. ; VELIZAROV, S. ; REIS, M. A. M. CRESPO, J. G. **Removal of heavy metal form drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor**. Desalination, v. 199. p. 405-407. 2006.

ONGLEY, L. K. ; SHERMAN, L. ; ARMIENTA, A. ; CONCILIO, A. ; SALINAS, C. F. **Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico**. Environmental Pollution, v. 145, p. 793-799. 2007.

OPAR, A. ; PFAFF, A. ; SEDDIQUE, A. A. ; AHMED, K. M. **Responses of 6500 households to arsenic mitigation in Araihazar, Bangladesh**. Helth & Place, v. 13. p. 164-172. 2007.

OWENS, R. E. ; BALLS, P. W. PRICE, N. B. **Physicochemical Processes and their Effects on the Composition of Suspended Particulate Material in Estuaries: Implications from Monitoring and Modeling**. Marine Pollution Bulletin, v. 34. p. 51-60. 1997.

PEREIRA, J. C.; SILVA, A. K. G-; NALINI Jr, H. A.; SILVA, E. P-.; LENA, J. C. **Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais.** Química Nova, v. 30. n. 5. p. 1249-1255. 2007.

PEREIRA, M. S. S. **Especiação e Remoção de Arsênio de Águas Utilizando Voltametria de Redissolução Catódica e Processos Oxidativos Avançados**. Tese de doutorado apresentada à UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas. Campinas: novembro de 2005.

PERTSEMLI, E.; VOUTUSA, D. **Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece**. Journal of Hazardous Materials, v. 148. p. 529-537. 2007.

PESTANA, M.H.D., LECHLER, P., FORMOSO, M.L.L. & MILLER, J. **Mercury in sediments from gold and copper exploration áreas in the Camaquã River Basin, Southern Brazil**. Journal of South American Earth Sciences, v. 13. p. 537-547. 2000.

POMPEU, P. S. ; ALVES, C. B. M. ; CALISTO, M. **The effects of urbanization on biodiversity and water quality in the Rio das Velhas Bain, Brazil**. American Fisheries Society Symposium, v. 47. p. 11-22. 2005.

PUEYO, M. ; SASTRE, J. ; HERNÁNDEZ, E. ; VIDAL, M. ; LÓPEZ-SANCHEZ, J. F. ; RAURET, G. J. **Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction**. Environmental Quality, v. 32. p. 2054-2066. 2003.

QUINTEROS, F. A.; POLIANDRI, A. H. B.; MACHIAVELLI, L. I. CABILLA, J. P. DUVILANSKI, B. H. ***In vivo* and *in vitro* effects of chromium VI on anterior pituitary hormone release and cell viability.** Toxicology and Applied Pharmacology, v. 218. p. 79-87. 2007.

RAKSASATAYA, A. ; LANGDON, A. G. ; KIM, N. D. **Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods**. Analytica Chimica Acta, v. 332. 1-14. 1996.

RAMOS, W. E. S. **Avaliação da contaminação de mercúrio e arsênio em ribeirões do Quadrilátero ferrífero – MG, utilizados para mineração e atividades garimpeiras**. Dissertação de mestrado apresentada à UFV, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: julho de 2005.

RAPOSO, J. C. ; ZULOAGA, O. ; SANZ, J. ; VILLANUEVA, U. ; CREA, P. ; EXTREBARIA, N. ; OLAZABAL, M. A. ; MADARIAGA, J. M. **Analytical and thermodinamical approach to understand the mobility retention of arsenic species from the river to estuary**. Marine Chemistry, v. 99. p. 42-51. 2006.

RAURET, G. ; LOPEZ-SANCHEZ, J. F. ; SAHUQUILLO, A. ; RUBIO, R. ; DAVIDSON, C. ; URE, A. ; QUEVAUVILLER, P. **Improvement of the BCR three step seuqntial straction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials**. Journal of Environmental Monitoring, v 1. p. 57-61. 1999.

REICHARD, J. F. ; SCHENEKENBURGER, M. ; PUGA. **A. long term low-dose arsenic exposure induces loss of DNA methylation.** Biochemical and Biophysical Research Communications, v. 352. p. 188-192. 2007.

RIBEIRO, JR. M.G., SILVA FILHO, E.V., SOUZA, M. & LACERDA, L.D. **Mercury burden in soils from Central Amazon**. In: Book of Abstract of the 5th International Conference Mercury as a Global Pollutant. Rio de Janeiro, Brazil. p. 558. 1999.

RIMSTIDT, J. D. ; VAUGHAN, D. J. **Pytite oxidation: a state-or-art assessment of the reaction mechanism**. Geochimica et Cosmochimica acta, v. 67. n. 5. p. 873-880. 2003.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Analytical Methods Committee. **Recommendations for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limit**. Analyst, v. 112. p. 199-204. 1987.

RYTUBA, J. J. **Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact**. Science of the Total Environment, v. 260. p. 57-71. 2000.

RYTUBA, J. J. **Mercury from mineral deposits and potential environmental impact**. Environmental Geology, v. 43. p. 326-338. 2003.

SAHUQUILLO, A. ; LÓPEZ-SANCHEZ, J. F. ; RUBIO, R. ; RAURET, G. ; THOMAS, R. P. ; DAVIDSON C. M. ; URE, A. M. **Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure**. Analytica Chimica Acta, v. 382. p. 317-327. 1999.

SANEI, H., GOODARZI, F. **Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment: the physical-geochemical aspects**. Applied Geochemistry, v. 21. p. 1900-1912. 2006.

SANTOS, E. C. O. ; JESUS, I. M. ; BARBO, E. S. ; FAYAL, K. F. ; SÁ FILHO, G. C. ; LIMA, M. O. ; MIRANDA, A. M. M. ; MASCARENHAS, A. S. ; SÁAYA; MASC

SHAW, A. S. ; AL, T. A. ; MACQUARRIE, K. T. B. **Mercury mobility in unsaturated gold mine tailings, Murray Brook mine, New Brunswick, Canada**. Applied Geochemistry, v. 21. p. 1986-1998. 2006.

SHRAIM, A. ; CHISWELL, B. ; OLSZOWY, H. **Speciation of arsenic by hydride generation – atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric reaction medium**. Talanta, v. 50. p. 1109-1127. 1999.

SCHUMAN, L.M.. **Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter**. Soil Science Society of America Journal, v 47. p.656–660. 1983.

SILVA, R. G.; GOMES, C. J. S. **Análise da deformação na porção centro-sul do Sinclinal Moeda, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais**. Geo.br, v. 1. p. 1-23. 2001.

SILVA, R. H. P. **Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR)**. Dissertação de mestrado apresentada à UNICAMP, Universidade de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas, novembro de 1997.

SILVA, S. R. ; PROCÒPIO, S. O. ; QUEIROZ, T. F. N. ; DIAS, L. E. **Caracterização de Rejeito de Mineração de Ouro para Avaliação de Solubilização de Metais Pesados e Arsênio e Revegetação Local**. Revista Brasileira de Ciências do Solo, 28. p. 189-196. 2004.

SILVA, W. L. ; MATOS, R.H.R.; KRISTOSCH, G.C. **Geoquímica e Índice de Geoacumulação de Mercúrio em Sedimentos de Superfície do Estuário de Santos – Cubatão (SP)**. Química Nova, v.25, n.5, p.753-759, 2002.

SMEDLEY, P. L. ; KINNIBURG, D. G. **A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters**. Applied Geochemistry, v. 17. p. 517-568. 2002.

SRACEK, O. ; BHATTACHARYA, P. ; JACKS, G. ; GUSTAFSSON, J-P. ; VON BRÖMSSEN, M. **Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments.** Applied Geochemistry, v. 19. p. 169-180. 2004.

STEIN, E.D., COHEN, Y. & WINER, A.M. **Environmental distribution and transformation of mercury compounds**. Environmental Science & Technology, v. 26. p. 1-43. 1996.

TAKASE, I. ; PEREIRA, H. B. ; LUNA, A. S. ; GRINBERG, P. ; CAMPOS, R. C. **A geração química de vapor em espectrometria atômica**. Química Nova, v. 25. n. 6B. p. 1132-1144. 2002.

TAPIO, S. ; GROSCHE, B. **Arsenic in the a etiology of cancer**. Mutation Research, v. 612. p. 215-246. 2006.

TEMPLETON, D. M. ; ARIESE, F. ; CORNELIS, R. ; DANIELSSON. L. G. ; MUNTAU, H. ; LEEUWEN, H. P. V. ; LOBINSKI, R. **Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches**. Pure and Applied Chemistry, v. 72. p. 1453-1470. 2000.

TESSIER, A. ; CAMPBELL, P. G. C. ; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. Analytical Chemistry, v. 51. n. 7. p. 844-851. 1979.

THOMAS, J. E. ; SMART, R. S. C. ; SKINNER, W. M. **Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulfides**. Mineral Engineering, v. 13. p. 1149-1159. 2000.

TOKALIOGLU. S. ; KARTAL, S. ; ELÇI, L. **Determination of heavy metal and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-satage sequential extraction procedure**. Analytica Chimica Acta, v. 413. p. 33-40. 2000.

TOMÉ Jr, J. B. **Manual para interpretação de análises de solo**. Guaíba: Editora Agropecuária, 1997, 248 p.

TOMIYASU, T. ; MATSUYAMA, A. ; EGUCHI, T. ; FUCHIGAMI, Y, ; OKI, K. ; HORVAT, M. ; RAJAR, R. ; AKAGI, H. **Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan**. Science of the Total Environment, v. 368. p. 283-290. 2006.

TSALEV, D. L**. Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometry techniques**. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 14. p. 147-162. 1999.

TSALEV, D. L. ; SPERLING, M. ; WELZ, B. **Flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometry study of the automated on-line pre-reduction of arsenate, methylarsonate and dimethylarsenate and high-performance liquid chromatographic separation of their L-cysteine complexes**. Talanta, v. 51. p. 1059-1068. 2000.

TURPEINEN, R. ; KAIRESALO, T. ; HÄGGBLOM, M. M. **Microbial community structure and activity in arsenic-, chromium- , and copper-contaminated soils**. FEMS Microbiology Ecology, v. 47. p. 39-50. 2004.

ULLRICH, S. M.; TANTON, T. W. ABDRASHITOVA, S. A. **Mercury in the aquatic environment: a review of the factors affecting methylation**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 31. p. 241-293. 2001.

URE, A. M. ; QUEVAUVILLER, P. H. ; MUNTAU, H. ; GRIEPINK, B. **Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities**. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v. 51. p. 133-151. 1993.

URE, M. **Single extraction schemes for soil analysis and related applications**. Science of the Total Environment, v. 178. p. 3-10. 1996.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Office of Water. **Arsenic Occurrence in public drinking water supplies**. 2000. 138 p.

VALLE, C. M. **Especiação, Quantificação, Distribuição e Comportamento Redox do Mercúrio em Alguns Solos da Região de Manaus, AM**. Tese de doutorado apresentada à UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, janeiro de 2005.

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

VARSÁNYI, I. ; KOVACS, L. O. **Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary**. Applied Geochemistry, v. 21. p. 949-963. 2006.

VIAL, D. S. ; DUARTE, B. P. ; FUZIKAWA, K. ; VIEIRA, M. B. H. **An epigenetic origin of the Passagem de Mariana gold deposit, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil**. Ore Geology Reviews. 2007 (in press).

VIETS, F. G. **Chemistry and Availability of micronutrients in soils**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 10. p. 174-178. 1962.

VITHANAGE, M. ; CHANDRAJITH, R. ; BANDARA, A. ; WEERASOONIYA, R. **Mechanist modeling of arsenic retention on natural red earth in simulated environmental systems**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 294. p. 265-272. 2006.

VOEGBORLO, R. B. ; AKAGI, H. Determination of mercury in fish by cold vapour atomic absorption spectrometry using an automatic mercury analyzer. Analytical, Nutrition and Clinical Methods, v. 100. p. 853-858. 2007.

WANG, F. ; CHEN, J. **Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: a statistical study**. Water research, 34, 694-698. 2000.

WANG, Q. ; KIM, D. ; DIONYSIOU, D. D. ; SORIAL, G. A. ; TIMBERLAKE, D. **Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems – a literature review**. Environmental Pollution, v. 131. p. 323-336. 2004.

WARD, M. ; GRAY, A. **Vapor Generation Accessory VGA-77. Operational Manual**. Varian Australia Pty Ltda, publication Nº 85101047 00. November, 1994. 55p.

WATTS, J. **Minamata man's abandoned claim is investigated**. The Lancet, v. 353. p. 387. i. 9150. 1999.

WEERASOORIYA, R. ; TOBSCHALL. H. J. ; WIJESEKARA, H. K. D. K. **On the mechanism modeling of As(III) adsorption on gibbsite**. Chemosphere, v. 51. p.1001-1013. 2003.

WEISZ, M.; POLYÁK, K.; HLAVAY, J. **Fractionation of elements in sediment samples collected in rivers and harbors at Lake Balaton and its catchment area**. Microchemical Journal, v. 67. p. 207-217. 2000.

WHO, World Health Organization**. Arsenic and Arsenic Compounds**. Environmental Health Criteria 224. ed. 2. Geneva, 2001.

WHO, World Health Organization. **Nickel in Drinking Water**. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2005.

WHO, World Health Organization**. Guidelines for drinking-water quality**: **incorporating addendum**. v. 1, Recommendations. ed. 3. 2006.

WDNR, WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCE. **Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits.** Laboratory Certification Program. PUBL-TS-056-96. April 1996.

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 do Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Química Nova, v. 30. n. 5. p. 1088-1094. 2007.

ŽEMBERYOVÁ, M.; BARTEKOVÁ, J.; HAGAROVÁ, I. **The utilization of modified BCR tree-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins**. Talanta, v. 70. p. 973-978. 2006.

ZHANG, J. S. ; STANFORTH, R. S. ; PEHKONEN, S. O. **Effect of replacing a hydroxyl group with a methyl group on arsenic (V) species adsorption on goethite (α-FeOOH)**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 306. p. 16-21. 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Classificações dos corpos hídricos de água doce e as diretrizes para o seu enquadramento, segundo a Resolução CONAMA 357 de maio de 2005

1. Definição

Água doce: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰.

2. Classificação

Classe especial: águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

Classe 1: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam

rente ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

Classe 2: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; 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; à aqüicultura e à atividade de pesca.

Classe 3: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato secundário; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à dessedentação de animais.

Classe 4: águas que podem ser destinadas à navegação e à harmonia paisagística.

3. Padrões de Qualidade da Água

Tabela: concentração máxima de elementos traço e características físico-química recomendadas.

Classe	Limite máximo (mg L^{-1})[a]									
	pH	OD[b]	As	Cd	Co	Cr	Cu[c]	Ni	Pb	Zn
1	6,0 a 9,0	> 6	0,01	0,001	0,05	0,05	0,009	0,025	0,01	0,18
2	6,0 a 9,0	> 5	0,01	0,001	0,05	0,05	0,009	0,025	0,01	0,18
3	6,0 a 9,0	> 4	0,033	0,01	0,2	0,05	0,013	0,025	0,033	5

[a] Concentração total; [b] Oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) [c] cobre dissolvido;

APÊNDICE B

Critérios para avaliação da qualidade de sedimentos a serem dragados, segundo a Resolução CONAMA 344 de maio de 2004

O grau de contaminação química do sedimento, com vistas à proteção da vida aquática, foi classificado segundo os valores estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” para arsênio, metais pesados e compostos orgânicos. Os mesmos critérios foram adotados pela Resolução CONAMA 344/04 que estabelecem diretrizes e procedimentos mínimos para a avaliação do material dragado. Baseados em concentrações totais e na probabilidade de ocorrência de efeito deletério sobre a biota, o menor limite - TEL (Threshold Effect Level) ou Nível 1 - representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. O maior limite - PEL (Probable Effect Level) ou Nível 2 - representa a concentração acima da qual é freqüentemente esperado o citado efeito adverso para os organismos. Na faixa entre TEL (Nível 1) e PEL (Nível 2) situam-se os valores onde ocasionalmente espera-se tais efeitos. A adoção desses valores teve caráter meramente orientativo na busca de evidências da presença de contaminantes em

concentrações capazes de causar efeitos deletérios, sobretudo com relação à toxicidade para a biota. A tabela II mostra os valores guias estabelecidos pelo "Canadian Council of Ministers of the Environment" e pela Resolução CONAMA 344/04.

Tabela: Valores (em mg kg^{-1}) estabelecidos pelo "Canadian Council of Ministers of the Environment" e pela Resolução CONAMA 344/04.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
TEL[a]	5,9	0,6	ne[c]	37,3	35,7	0,17	18	35	123
PEL[b]	17	3,5	ne	90	197	0,486	35,9	91,3	315

[a] TEL, Threshold Effect Level (Nível 1): concentrações abaixo deste valor são raramente associadas a efeitos biológicos adversos; [b] PEL, Probable Effect Level (Nível 2): concentrações acima deste valor são frequentemente associadas a efeitos biológicos; [c] ne, não-estabelecido.

APÊNDICE C

Curvas analíticas obtidas para análise de arsênio nos extratos do método BCR

Etapa 1	abs = 0,01136 [As] + 0,03347	R = 0,98993
Etapa 2	abs = 0,00993 [As] + 0,01541	R = 0,99175
Etapa 3	abs = 0,009 [As] + 0,0275	R = 0,09894
Etapa 4	abs = 0,01168 [As] + 0,0299	R = 0,99282

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo