

**WALLACE ERNESTO SANT`ANNA RAMOS**

**CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO E ARSÊNIO EM RIBEIRÕES DO  
QUADRILÁTERO FERRÍFERO – MG, EM ÁREAS DE MINERAÇÃO E  
ATIVIDADES GARIMPEIRAS**

Tese 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  
2005**

**WALLACE ERNESTO SANT`ANNA RAMOS**

**CONTAMINAÇÃO DE MERCÚRIO E ARSÊNIO EM RIBEIRÕES DO  
QUADRILÁTERO FERRÍFERO – MG, EM ÁREAS DE MINERAÇÃO E  
ATIVIDADES GARIMPEIRAS**

Tese 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: 28 de julho de 2005

---

Prof<sup>a</sup>. Elita Duarte Costa  
Fontes  
(Conselheira)

---

Prof. Maurício Paulo Ferreira  
(Conselheiro)

---

Prof. Efraim Lázaro Reis

---

Prof. Roberto Santos Barbieri

---

Prof. Carlos Roberto Bellato  
(Orientador)

Aos meus pais, José Ernesto Ramos e Ângela Ely Sant`Anna Ramos  
e a minha irmã Anelise Sant`Anna Ramos , expresso sinceros agradecimentos por  
essa conquista

## AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade concedida.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pela amizade, companheirismo, orientação e confiança no meu trabalho.

Aos professores Elita Duarte Costa e Maurício Paulo Ferreira Fontes pela valiosa disponibilidade e pelo saudável convívio.

Aos companheiros de trabalho Márcio, Matheus, Rafael e Scheyna pelo companheirismo e apoio no desenvolvimento das pesquisas.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial a Marisa, Ricardo, Onesina, pela paciência e boa vontade em ajudar.

Aos funcionários do Departamento de Solos da UFV, em especial a Francisco pela boa vontade em ajudar.

Ao professor Cláudio Pereira Jordão e José Luiz Pereira, pela amizade

A pesquisadora Allegra Viviane Yallouz do CETEM-UFRJ e ao professor do Departamento de Biologia Animal da UFV, pela ajuda concedida.

A Deus por estar ao meu lado em todos os momentos.

A todos que, de uma forma direta ou indireta, contribuíram na execução deste trabalho.

A todos o meu muito obrigado e desculpem-me qualquer falha

## **BIOGRAFIA**

WALLACE ERNESTO SANT` ANNA RAMOS, filho de José Ernesto Ramos e Ângela Ely Sant` Anna Ramos, nasceu em Ponte Nova - MG, no dia 16 de maio de 1980.

Em 1999, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em 27 de setembro de 2002 como licenciado em Química, e como Bacharel em Química em 1 de agosto de 2003.

Em 2003, iniciou o mestrado em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa, na área de Química Analítica Ambiental.

No dia 28 de julho de 2005, submeteu-se à defesa de sua tese de mestrado.

***“ Preservar o meio ambiente é garantir qualidade de vida “***

## CONTEÚDO

EXTRATO.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. O MERCÚRIO.....	3
2.1.1. História.....	3
2.1.2. Características físico-químicas e suas principais aplicações.....	3
2.1.3. Ocorrência de mercúrio.....	5
2.1.4. O mercúrio no meio ambiente.....	6
2.1.5. Toxicidade do mercúrio.....	8
2.1.6. Contaminação por mercúrio através de peixes.....	9
2.1.7. Utilização do mercúrio nos garimpos de ouro.....	10
2.2. O ARSÊNIO.....	11
2.2.1. História.....	11
2.2.2. Características físico-químicas e aplicações do arsênio.....	12
2.2.3. Ocorrência de arsênio.....	14
2.2.4. O arsênio no meio ambiente.....	15
2.2.5. Toxicidade do arsênio.....	16
2.3. DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO E ARSÊNIO.....	18
2.4. LEGISLAÇÃO.....	19
2.5. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO.....	20
2.5.1. O Ribeirão do Carmo.....	20
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1. COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	24
3.1.1. Água.....	24
3.1.2. Sedimento.....	26
3.1.3. Peixe.....	26
3.6.1. Agitador Mecânico.....	37



3.6.2. Balança Analítica.....	37
3.6.3. Bloco Digestor.....	37
3.6.4. Bomba de Vácuo.....	37
3.6.5. Centrífuga.....	37
3.6.6. Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	38
3.6.7. Espectrofotômetro UV-Visível.....	38
3.6.8. Forno de Microondas.....	38
3.6.9. Medidor Portátil de condutividade Elétrica e Temperatura.....	38
3.6.10. Medidor Portátil de Oxigênio Dissolvido.....	38
3.6.11. Medidor Portátil de pH.....	39
3.6.12. Termoreator.....	39
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>40</b>
4.1. ANÁLISE DE ÁGUA.....	40
4.1.1. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e salinidade.....	40
4.1.2. Demanda química de oxigênio (DQO) na fração solúvel.....	46
4.1.3. Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn na água.....	49
4.1.4. Determinação da concentração total Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn no material particulado em suspensão	56
4.1.5. Coeficiente de distribuição (Kd).....	62
4.1.6. Especiação de arsênio.....	65
4.2. ANÁLISE DE SEDIMENTO.....	69
4.2.1. Caracterização.....	69
4.2.1.1. Umidade.....	69
4.2.1.2. pH.....	70
4.2.1.3. Carbono Orgânico e matéria orgânica.....	72
4.2.1.4. Nitrogênio Total .....	75
4.2.1.5. Análise Granulométrica.....	76
4.2.2. Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu,	

Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, pb e Zn.....	78
4.2.3. Extração Seqüencial de mercúrio.....	87
4.2.4. Índice de Geoacumulação (IGEO).....	94
4.3. ANÁLISE DE PEIXE.....	97
4.3.1. Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn.....	97
5. CONCLUSÕES.....	99
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

## RESUMO

RAMOS, Wallace Ernesto Sant`Anna, M.S, Universidade Federal de Viçosa, julho de 2005. **Contaminação por Mercúrio e Arsênio em Ribeirões do Quadrilátero Ferrífero – MG, em Áreas de Mineração e Atividades Garimpeiras.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Conselheiros: Elita Duarte Costa e Maurício Paulo Ferreira Fontes

O presente estudo é uma contribuição ao monitoramento da poluição em ecossistemas aquáticos e terrestres do Quadrilátero Ferrífero no Estado de Minas Gerais, onde ocorreram e ainda ocorrem intensas atividades mineradoras. Esta região produziu aproximadamente 1300 ton de ouro nos últimos 3 séculos. Estimativas revelam que elementos químicos como o As e o Hg tenham sido liberados em grande quantidade nesta região durante esse período. Para avaliar o nível de contaminação causado por esses elementos nesta região, foram coletados em 13 pontos de amostragem (amostras de águas, sedimentos e peixes), no Ribeirão do Carmo e seus afluentes, em duas estações do ano. Foi estudada a contaminação de mercúrio e arsênio em ecossistemas aquáticos pela caracterização físico-química das amostras avaliando-se pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, salinidade, demanda química de oxigênio para águas e umidade, pH, carbono orgânico, matéria orgânica, nitrogênio total e análise granulométrica para sedimentos. Também avaliou-se o potencial de disponibilidade e mobilidade de formas de mercúrio para o ambiente aquático, empregando procedimento de extração

seqüencial em amostras de sedimentos. Também foi avaliada a contaminação de arsênio, a partir da especiação de As(III), As(V) e DMA (Ácido dimetilarsínico) em amostras de águas. Foram também determinadas as concentrações totais de As e Hg e dos metais Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de águas, sedimentos e peixes. Para avaliar com mais detalhes os aspectos relacionados ao transporte e a partição dos metais entre a água e os sólidos em suspensão, efetuou-se a determinação do coeficiente de partição ( $K_d$ ). Os resultados mostraram altos teores de As nas amostras avaliadas, sendo que a especiação de As em águas naturais se mostrou importante para entender as principais formas de ocorrência deste elemento no ecossistema aquático, mostrando assim uma predominância da espécie de As(V) em relação a outras espécies avaliadas. Com relação ao Hg a extração seqüencial mostrou que o mercúrio existente nas amostras de sedimentos está principalmente na forma  $Hg^0$ . Assim sendo, estes resultados sugerem que as preocupações com a saúde da população devem estar presentes, confirmando também a necessidade de se estabelecer certa periodicidade para coleta de amostras, para que essas sejam mais representativas, considerando a complexidade envolvida quando se deseja avaliar qualquer tipo de poluição em compartimentos ambientais.

## ABSTRACT

RAMOS, Wallace Ernesto Sant`Anna, M.S, Universidade Federal de Viçosa, July 2005. **Contamination by Mercury and Arsenic in Streams of the Quadrilátero Ferrífero – MG, in Mining and Goldwashing Areas.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Committee Members: Elita Duarte Costa and Maurício Paulo Ferreira Fontes

The present study is a contribution for the pollution monitoring of the aquatic and terrestrial ecosystems in the Quadrilátero Ferrífero in the state of Minas Gerais, where intensive mining activities have been occurring. That region has produced around 1300 tons of gold in the last three centuries. Estimates reveal that chemical elements such as As and Hg have been released in large amounts in the region during this period. In order to evaluate the level of contamination caused by those elements in the region, samples of water, sediments and fish were collected in 13 sampling points along the Carmo River and its afluentes, in two different seasons of the year. A study on mercury and arsenic contamination was carried out in the aquatic ecosystems through the evaluation of the physical-chemical characterization of the samples, the analysis of their pH, temperature, electrical conductivity, dissolved oxygen, total dissolved solids, salinity, oxygen chemical demand for water and humidity, pH, organic carbon, organic matter, total nitrogen and the granulometric analysis for sediments. It was evaluated the availability and mobility potential of mercury forms for the aquatic environment by employing the sequential procedure in sediment samples. The arsenic

contamination was also evaluated through the speciation of the As(III), As(V) and DMA (dimethylarsinic acid) in water samples. The total concentrations of As, Hg, Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb and Zn in water, sediments and fish samples were also determined. The partition coefficient ( $K_d$ ) was determined for further evaluation of the aspects relating to transportation and metal partition between the water and the solids in suspension. The results showed large As amounts in the evaluated samples, while the As speciation in natural waters proved to be important in understanding the main occurrence forms of this element in the aquatic ecosystem, thus demonstrating the predominance of the As species (V) compared to the other species evaluated. As to the Hg, the sequential extraction showed that the mercury present in the sediment samples is mainly in the  $Hg^0$  form. Therefore, those results suggest that there is a need for a concern about the health of the population, and they also confirm that there must be a certain regularity in sample collection, so that they may be more representative, considering the complexity involved when it is desired to evaluate any kind of environmental pollution.

# 1. INTRODUÇÃO

Muitos são os fatores responsáveis pela atual degradação dos recursos naturais ao redor do mundo, o que conseqüentemente é também prejudicial à manutenção de níveis elevados de qualidade de vida. Dentre eles, pode-se destacar principalmente aqueles relativos ao desenvolvimento econômico/industrial e crescimento da população, sobretudo a urbana. No geral, a preocupação sempre foi a busca pelo “desenvolvimento”, sem o questionamento prévio dos reflexos futuros dessas ações ao ambiente (TAVARES, 2000).

Com isso um dos principais problemas ambientais da atualidade é a poluição por certos elementos químicos dispersos no meio ambiente que quando dispostos sem tratamento adequado, podem contaminar as águas, os solos, os sedimentos, as plantas, os peixes e posteriormente os seres humanos. Dentre esses elementos se destacam o mercúrio e o arsênio (BAIRD, 2002).

O metal mercúrio destaca-se devido a sua elevada toxicidade e grande mobilidade no meio ambiente (TAVARES, 2000). A agressão antrópica ao meio ambiente tem sido considerada sob diversas formas, sendo o uso indiscriminado do mercúrio um dos exemplos mais representativos que o homem pode causar aos ciclos naturais (MICARONI et al., 2000). Uma das principais fontes de liberação de mercúrio no meio ambiente está concentrada nos garimpos a céu aberto, que na maioria das vezes são clandestinos. Grande parte do mercúrio produzido pelos garimpos, é despejado sem nenhum tipo de tratamento nos rios (YALLOUZ, 2005).

Uma das principais vias de intoxicação dos seres humanos por mercúrio é através de peixes contaminados com este metal, a começar por populações ribeirinhas, que tem o pescado como principal fonte de proteína (MACEDO, 2002).

O mercúrio se acumula principalmente no cérebro, causando uma série de deficiências, desde a cegueira e paralisia, até a morte (MACEDO, 2002).

O arsênio apresenta grande toxicidade constituindo também um grande problema ambiental para o nosso planeta. O arsênio não é realmente um metal, mas um semimetal, já que suas propriedades são intermediárias entre as dos

metais e as do não-metais. O arsênio é encontrado naturalmente, em alguns minerais presentes em rochas, sendo freqüentemente associado a depósitos de ouro. Pela atividade de mineração do ouro, o minério contendo arsênio é trazido à superfície, pois a lixiviação de minas abandonadas de ouro, de décadas e séculos atrás, pode ser ainda uma fonte significativa de poluição por arsênio em sistemas aquáticos e conseqüentemente para todo o meio ambiente (BAIRD, 2002). As fontes de arsênio para o ambiente podem também ser devido ao uso continuado de seus compostos como pesticidas, da sua emissão durante a mineração e fundição de chumbo, cobre, níquel, da produção de ferro e aço e da combustão de carvão, do qual é um contaminante (BORBA, 2002).

A ingestão de água, especialmente subterrânea, constitui a principal fonte de arsênio para maioria das pessoas. Em muitos alimentos, existem pequenos níveis de arsênio e, efetivamente, uma quantidade traço desse elemento é essencial para a boa saúde das pessoas (BAIRD, 2002).

A intoxicação crônica por arsênio tem como sintomas precoces, formação de feridas na pele que não cicatrizam, nos estágios mais avançados a doença pode causar câncer de pele, pulmão e fígado além de danos a órgãos vitais e, por conseqüência, a morte (MACEDO, 2002).

Este trabalho teve como objetivo geral estudar a contaminação de mercúrio e arsênio em ecossistemas aquáticos pela análise de águas, sedimentos e peixes. Foram realizadas, a caracterização físico-química das águas e sedimentos; a determinação do potencial de disponibilidade e mobilidade de formas de mercúrio para o ambiente aquático, empregando procedimento de extração seqüencial em amostras de sedimentos; a avaliação da contaminação de arsênio, a partir da especiação de As(III), As(V) e DMA (Ácido dimetilarsínico) em amostras de águas; e a avaliação das concentrações totais de As e Hg e dos metais Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de águas, sedimentos e peixes. Os aspectos relacionados ao transporte e a partição dos metais entre a água e os sólidos em suspensão foram estudados a partir da determinação do coeficiente de partição ( $K_d$ ).



## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. O MERCÚRIO**

#### **2.1.1. História**

O nome mercúrio é uma homenagem ao planeta mercúrio. Aristóteles chamava ao mercúrio "prata líquida" e Dioscórides denominava este elemento "água de prata", o que justifica o nome latino do mercúrio: *hydrargyro* (hydro + água e árgyros = prata). O mercúrio já era conhecido na Antiguidade pelos chineses e indianos, sendo encontrado também em túmulos egípcios que datam de meados do segundo milênio antes de Cristo (BAIRD,2002).

O principal minério do mercúrio utilizado pelos povos da antiguidade era uma pedra vermelha, o cinábrio (HgS). Este era aquecido seguido de condensação para obtenção do mercúrio metálico. O mercúrio era usado como corante em tintas, nas pinturas de objetos de argila e faciais, processos de amalgamação e na alquimia. Os antigos também faziam uso terapêutico do mercúrio como no tratamento de males dos olhos, ouvidos, pulmões e intestinos. Era usado também para prolongar a vida, como afrodisíaco e fabricação de pomadas (AZEVEDO, 2003).

#### **2.1.2. Características físico-químicas e suas principais aplicações**

Além de inodoro, o mercúrio se apresenta no estado líquido em temperatura ambiente e a 0 °C. É também o único elemento, além dos gases nobres, cujo vapor é monoatômico à temperatura ambiente. O mercúrio sólido é mole e dúctil. O mercúrio se encontra no grupo 12. Apresenta os seguintes isótopos naturais, com respectivas abundâncias: 202 (29,8%), 200 (23,13%), 199 (16,84%), 201 (13,22%), 198 (10,02%), 204 (6,85%) e 196 (0,14%). Além do seu estado elementar (mercúrio metálico), ele pode existir em duas formas oxidadas: 1+ (íon mercurioso,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) e 2+ (íon mercúrico,  $\text{Hg}^{2+}$ ). Na forma orgânica, o  $\text{Hg}^{2+}$ , apresenta-se ligado covalentemente a um ou dois radicais orgânicos, sendo o metilmercúrio ( $\text{HgCH}_3^+$ ) e dimetilmercúrio ( $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ) os mais comuns. (AZEVEDO, 2003).

As propriedades físico-químicas pouco comuns do Hg fizeram com que este metal tivesse historicamente inúmeras aplicações. Sua fluidez à temperatura do ambiente e alta condutividade térmica, o fazem um bom material condutor, sua expansão uniforme de volume ao longo de uma ampla faixa de temperatura e elevada densidade (Quadro 1) o tornam elemento ideal para fabricação de instrumentos para medidas físicas, sistemas elétricos de pequeno e grande porte (VALLE, 2005).

**Quadro 1** – Resumo de algumas propriedades físico-químicas do mercúrio (Adaptado de AZEVEDO, 2003)

Nome	mercúrio
Número atômico	80
Peso molecular	200,6
Volume molar	14,81 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Ponto de fusão	234 K
Ponto de ebulição	630 K
Densidade	13,546 g cm <sup>-3</sup> (298K)
Resistividade elétrica	95,8 μΩcm (293 K)
Condutividade térmica	8,34 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

A produção mundial de mercúrio é avaliada em 10 mil toneladas por ano nas mais diversas áreas (SOUZA et al., 2000). Os maiores produtores mundiais de mercúrio são Espanha (Almadén), Itália, Iugoslávia, Canadá, Rússia, China, México e Estados Unidos. Estima-se que 80 tipos diferentes de indústrias utilizam o mercúrio, no mínimo de 3000 maneiras (AZEVEDO, 2003). As aplicações mais relevantes do mercúrio estão listadas no Quadro 2.

**Quadro 2** – Propriedades, características e algumas aplicações do mercúrio utilizadas atualmente (Adaptado de MICARONI et al., 2000)

Forma química (Hg)	Propriedades características	Aplicações
	Líquido a temperatura ambiente, expansão volumétrica uniforme em ampla faixa de temperatura, alta tensão superficial, não aderência a superfícies vítreas	Instrumentos de medição de pressão e temperatura (manômetros, barômetros e termômetros)
Metal	Baixa resistência elétrica e alta condutividade térmica	Materiais eletrônicos e elétricos, agente resfriante
	Alto potencial de oxidação em relação ao hidrogênio	Operações eletroquímicas, indústria de cloro soda
Compostos inorgânicos	Facilidade de formação de amálgamas com outros metais	Odontologia, metalurgia e processos extrativos
	Alta estereoespecificidade	Catálise na indústria de polímeros sintéticos
Compostos orgânicos	Poder de assepsia por oxidação da matéria orgânica	Fungicidas, inseticidas e bactericidas

### 2.1.3. Ocorrência de mercúrio

O mercúrio ocorre normalmente, em pequenas concentrações, nos vários compartimentos da natureza: hidrosfera, litosfera, atmosfera e biosfera. Entre esses compartimentos há um fluxo contínuo de mercúrio. Raramente é encontrado como elemento livre na natureza, estando amplamente distribuído, em baixas concentrações por toda a crosta terrestre. O mercúrio é um elemento raro situado em 16<sup>o</sup> lugar no conjunto dos elementos conforme sua abundância na Terra, e suas reservas são avaliadas em cerca de 30 bilhões de toneladas. É encontrado em todos os tipos de rochas, sendo mais freqüente em: calcário, arenito, serpentina, andesita, basalto, riolita, feldspato alcalino e quartzo (AZEVEDO, 2003).

A contaminação por mercúrio pode ser de origem:

#### NATURAL

- processos naturais de desgasificação da crosta terrestre;
- vulcanismo

#### ANTROPOGÊNICA (conseqüência da ação do homem)

- garimpo (80%) ;
- rejeitos da indústria de equipamentos eletrônicos e elétricos, pesticidas, fungicidas, de cloro-soda, etc (YALLOUZ, 2005).

### **2.1.4. O mercúrio no meio ambiente**

O Hg está presente em todos os ecossistemas em pequena quantidade, mas tende a se concentrar por processos biológicos. O conhecimento do ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente é de grande importância para se entender o grau de toxicidade do mercúrio e seus compostos (BISINOTI et al., 2004). Existem dois ciclos de transporte e distribuição do mercúrio no ambiente: um global e outro natural (Figuras 1 e 2). O ciclo de alcance global compreende a evaporação do mercúrio pela desgasificação da crosta terrestre (incluindo áreas de terra e de água como rios e oceanos), a circulação atmosférica e seus vapores e sua precipitação com as chuvas, retornando a terra e as águas. O ciclo local é favorecido pelas fontes antropogênicas de emissão de mercúrio e depende da metilação do mercúrio inorgânico (AZEVEDO, 2003).

Tanto o mercúrio proveniente de fontes naturais quanto o liberado por fontes antropogênicas, podem sofrer transformações no meio ambiente. O ponto mais crítico sobre a utilização do mercúrio é que mesmo depois que esta transfere-se de local ou se encerra, os processos de transformação continuam, constituindo uma grande ameaça para a população. Assim, os efeitos negativos associados a essa acumulação nos compartimentos ambientais também se arrastarão por longos períodos (YALLOUZ, 2005).

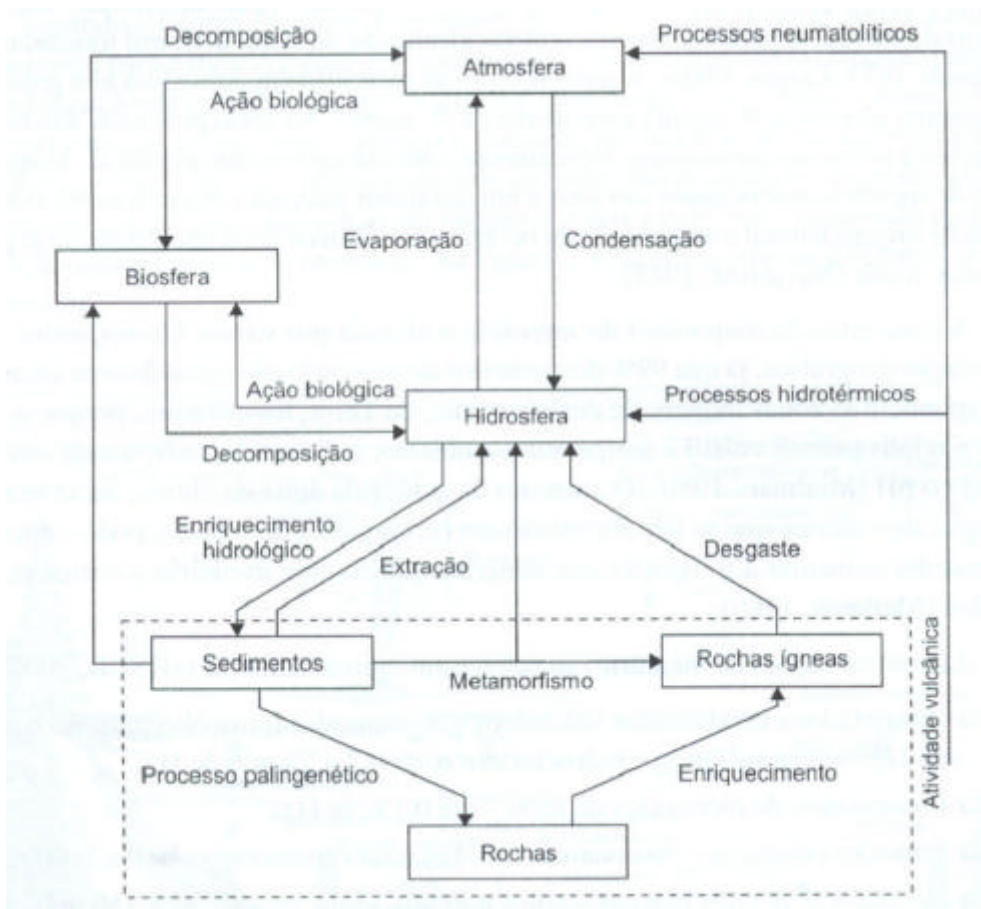


Figura 1 – Ciclo natural do mercúrio (AZEVEDO, 2003)

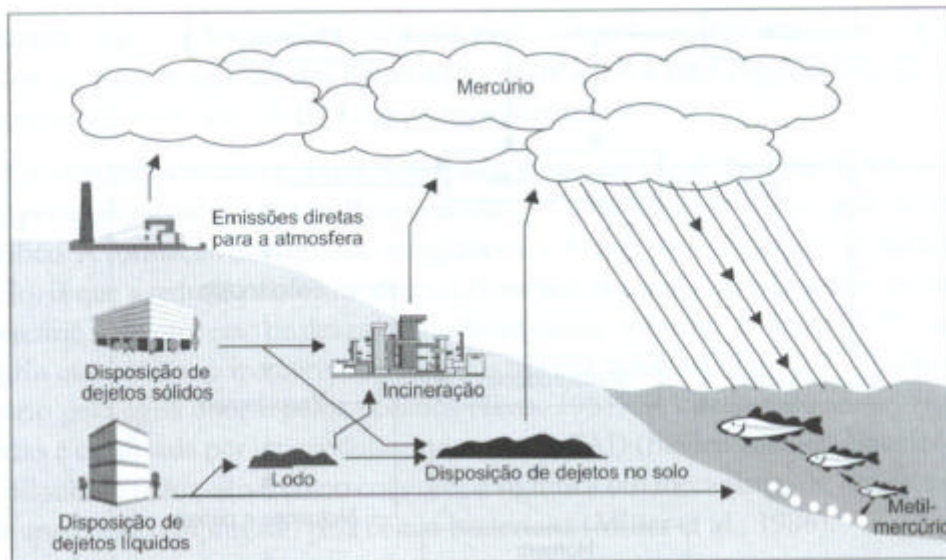


Figura 2 – Ciclo antropogênico do mercúrio (AZEVEDO, 2003)

### **2.1.5. Toxicidade do mercúrio**

Neste século, com o rápido aumento da produção e do uso do mercúrio, este deixou de representar um risco apenas para o trabalhador das minas de onde é obtido e nas indústrias onde é empregado e passou a se constituir em um risco no lar, na escola, na cidade, no alimento e para a vida animal ou vegetal.

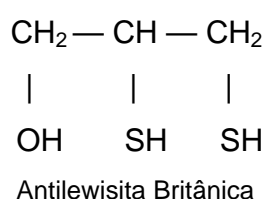
A toxicidade do mercúrio varia nos seus diferentes compostos. A forma orgânica é extremamente tóxica, não apenas para o ser humano, mas para toda biota. Devido ao radical orgânico, esta espécie pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central (MICARONI et al., 2000).

O metilmercúrio pode se ligar aos grupos sulfidrilas, (-SH), existentes nas proteínas dos seres humanos. Assim, os grupos sulfidrilas que ocorrem comumente nas enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas de importância crítica no corpo humano, ligam-se rapidamente aos cátions de metais pesados ingeridos ou a moléculas contendo tais metais. Pelo fato da ligação resultante metal-enxofre afetar a enzima como um todo, ela não pode atuar com normalidade, e, em consequência, a saúde humana vê-se afetada de maneira desfavorável, às vezes fatal (BAIRD, 2002).

No entanto, o mercúrio na forma de vapor, como é liberado nos garimpos de ouro, é absorvido pelo organismo humano através do pulmão pelas membranas aveolares a uma proporção de 75 a 80%, quando inalado. No sangue o mercúrio é oxidado pelos eritrócitos (células vermelhas do sangue) e, uma vez oxidado, o íon  $Hg^{2+}$  é rapidamente distribuído pelo corpo através do sangue, podendo interagir também com a albumina e com a hemoglobina (MICARONI et al., 2000).

Os principais sintomas associados à toxicidade por exposição ao mercúrio incluem tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, cãibra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náusea e vômitos (BAIRD, 2002).

Um tratamento médico comum para o envenenamento agudo causado por metais pesados consiste na administração de um composto que atraia o metal de maneira ainda mais forte do que a enzima; em seguida o conjugado metal-composto será solubilizado e excretado do organismo. Um composto usado no tratamento de envenenamento por mercúrio é a Antilewisita Britânica (BAL); suas moléculas contêm dois grupos (-SH), que capturam conjuntamente o metal (YALLOUZ, 2005)



#### 2.1.6. Contaminação por mercúrio através de peixes

Uma das principais vias de intoxicação de seres humanos com mercúrio é através do consumo de peixes contaminados com este metal, uma vez que eles são os principais organismos aquáticos capazes de absorver os compostos de mercúrio, o que ficou claro após os estudos desenvolvidos desde 1955, quando o problema ficou evidenciado num acidente ecológico em Minamata, Japão (YALLOUZ, 2005). O desastre de Minamata foi o maior desastre ambiental de contaminação por mercúrio ocorrido no mundo, quando uma indústria química da Chisso Corporation, utilizava sulfato de mercúrio como catalisador para a produção de ácido acético e seus derivados e cloreto de mercúrio como catalisador na produção de cloreto de vinila, sendo que o metilmercúrio era um subproduto da síntese do acetaldeído. O metilmercúrio que era despejado no efluente contaminou a biota marinha e águas de sua vizinhança, chegando até a população através da ingestão de peixes e frutos do mar. Outros acidentes também ocorreram no Irã, Paquistão e Guatemala, causados pelo uso de metilmercúrio em fungicidas (MICARONI et al., 2000).

O mercúrio, em contato com o ar, água com pH e temperatura favoráveis e em áreas onde a concentração de matéria orgânica é grande, é oxidado e

metilado, incorporando-se à cadeia alimentar. A contaminação dos peixes por mercúrio ocorre pela absorção deste metal do meio ambiente através de três mecanismos (AZEVEDO,2003):

*Bioconcentração*: contaminação através da respiração.

*Bioacumulação*: a velocidade de eliminação do mercúrio é menor que a de absorção.

*Biomagnificação*: contaminação através da ingestão de outros peixes contaminados.

O teor de mercúrio nos peixes depende dos seus hábitos alimentares, das correntezas, da mobilidade da espécie etc. Isto está relacionado com a biomagnificação sendo que 80 a 95% do mercúrio total se encontra na forma metilada, a mais tóxica e mais lenta de ser eliminada (YALLOUZ, 2005).

O metilmercúrio presente nos tecidos dos peixes não tem sua estrutura destruída pelo cozimento ou fritura (BAIRD, 2002).

### **2.1.7. Utilização do mercúrio nos garimpos de ouro**

O mercúrio tem sido amplamente utilizado em regiões de garimpos de ouro no Brasil. A utilização do mercúrio na recuperação do ouro (Au), deve-se ao fato desses dois metais terem grande afinidade e amalgamarem, formando compostos intermetálicos tais com:  $AuHg_2$ ,  $Au_2Hg$  e  $Au_3Hg$  (TAVARES, 2000).

O mercúrio é introduzido na fase de beneficiamento do minério, quando a polpa é processada em caixas concentradoras, calhas ou placas amalgamadoras. Em geral, a fase de beneficiamento do ouro é conduzida em circuito aberto, sem a devida contenção de rejeitos em áreas isoladas do sistema hídrico. Aproximadamente 20-25% do mercúrio emitido ao meio ambiente é proveniente dos rejeitos de amalgamação. Na recuperação do ouro aluvionar, o mercúrio é introduzido nas calhas de amalgamação, montadas nas balsas de dragagem, ou nas margens dos rios. Nesse caso, o destino do mercúrio é o sedimento do fundo dos rios. Nos garimpos de ouro primário, que lavram o ouro “relativamente livre” em veios de quartzo, o mercúrio concentra, ao final do processo de recuperação,



nos rejeitos que são dispostos na superfície do solo, suscetíveis à lixiviação, erosão e volatilização (MELAMED et al., 2002).

A intensa atividade garimpeira no Brasil tem causado, além da contaminação por Hg, a destruição da coluna sedimentar, o acúmulo de rejeitos, o assoreamento e o aumento do material particulado em suspensão nos rios, que modifica os índices de turbidez das águas, interferindo no ciclo biológico, e é um dos principais meios de transporte do Hg (MELAMED et al., 2002).

Ao ser aquecido, o mercúrio se volatiliza para a atmosfera e outros compartimentos ambientais, retornando posteriormente à superfície terrestre por ação das chuvas, sendo que esse mercúrio utilizado representa emissões de aproximadamente 75-80% (TAVARES, 2000).

Os principais indicadores de poluição por mercúrio são: ar, sedimentos, solos, peixes e água. Os principais indicadores de intoxicação para o homem são: cabelo, sangue e urina (MICARONI et al., 2000).

## **2.2. O ARSÊNIO**

### **2.2.1. História**

Do grego arsenikon (pigmento dourado) o chamado “arsênico” dos gregos e romanos, consistia em seus sulfetos naturais, um deles o ouro pimenta, nome dado ao mineral constituído de sulfeto de arsênio. Não se sabe ao certo quem primeiro o obteve no estado elementar, costuma-se atribuir o feito a Alberto, o grande (Albertus Magnus, 1193-1280) dominicano alemão que obteve o elemento pelo aquecimento de ouropimenta com sabão, por volta de 1250. Paracelsus, no séc XVI, mencionou um processo de obtenção de arsênio pelo aquecimento do “arsênico” dos antigos utilizando cascas de ovos. Os gregos e romanos usavam o arsênio com finalidades terapêuticas e era o instrumento favorito dos envenenadores profissionais na Idade Média, e se não fosse pelos esforços dos químicos, ele e seus compostos continuariam sendo apenas mais uma coleção de substâncias tóxicas (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

Antigamente os médicos não tinham como combater infecções, e os pacientes simplesmente morriam. Mas em 1863 um cientista francês notou que um composto de arsênio era tóxico a alguns microorganismos. Seguindo daí, o alemão Paul Erlich preparou e testou mais de 600 compostos de arsênio até encontrar aquele (o de número 606) que seletivamente destruía os organismos causadores de sífilis (BARRA et al., 2000). Uma crença popular desde os tempos antigos é que o arsênio em pequenas doses funcionaria como tônico e energizante, aumentando o apetite, o peso e o vigor em situações de estresse físico. Por sua ação vasodilatadora, mesmo em pequenas doses, causava enrubescimento da face e da pele em geral, sendo valorizado pelas mulheres (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

O arsênio foi o primeiro elemento a ser analisado no cabelo. Em 1858, Hoppe determinou a presença de arsênio em cabelo de um corpo exumado após 11 anos, para investigar caso de envenenamento. Os compostos de arsênio também foram amplamente usados como pesticidas antes da era moderna (BAIRD, 2002).

### **2.2.2. Características físico-químicas e aplicações do arsênio**

O arsênio é um semimetal, sólido, quebradiço, sob aquecimento oxida-se rapidamente para óxido arsenioso, incolor e inodoro, cristalino pertencente ao grupo 15. Pode apresentar-se em duas formas alotrópicas: o cinza metálico e o amarelo, e ocasionalmente, ser encontrado na forma livre, porém o mais comum é na forma de minerais (BAIRD, 2002). Os principais estados de oxidação são 0, -3, +3 e +5. A forma cinzenta ou de coloração metálica é frágil, pouco solúvel e estável. Condutor de eletricidade cristaliza-se no sistema hexagonal. A variedade da cor amarela é formada a partir do resfriamento de vapores de arsênio, a 0 °C. Nesse estado, o elemento é instável, de cristalização cúbica, e tende a se transformar na variedade cinza. Em sua forma mais estável aproxima-se quimicamente ao fósforo (BARRA et al., 2000).

Em meio fortemente redutor, podem existir As(0) e As(-3). Em ambientes moderadamente redutores e anaeróbicos, predominam as formas trivalentes. A espécie pentavalente predomina em meios ricos em oxigênio e aeróbios (VIRARAGHAVAN, et al., 1999).

O Quadro 3 mostra algumas propriedades importantes do arsênio.

**Quadro 3** – Resumo de algumas propriedades físico-químicas do arsênio (Adaptado de AZEVEDO E CHASIN, 2003)

Nome	arsênio
Número atômico	33
Peso molecular	74,9
Volume molar	12,96 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Ponto de fusão	1087 K
Ponto de ebulição	887 K
Densidade	5,73 g cm <sup>-3</sup> (298 K)
Resistividade elétrica	33,3 μ Ω cm (293 K)
Condutividade térmica	50 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

Devido as suas propriedades semimetálicas, o arsênio é utilizado em metalurgia como um metal aditivo. A adição de cerca de 2% de arsênio ao chumbo permite melhorar a sua esfericidade, enquanto 3% de arsênio numa liga a base de chumbo melhora as propriedades mecânicas e otimiza o seu comportamento a elevadas temperaturas. Pode também ser adicionado em pequenas quantidades às grelhas de chumbo das baterias para aumentar a sua rigidez. Em pequenas parcelas, o arsênio aumenta a resistência à corrosão e eleva a temperatura de recristalização do cobre. Em quantidades de 0,15% a 0,55% aperfeiçoa as propriedades do cobre a temperaturas elevadas. O arsênio quando muito puro, é utilizado na tecnologia de semicondutores, para preparar arseneto de gálio. Este composto é utilizado na fabricação de diodos, leds, transistores e lasers. O arseneto de índio é usado em detectores de infravermelho. O arsênio pode

também ser usado em pequenas quantidades como dopante de germânio ou silício. Alguns pesticidas comuns são baseados em arsênio como o arseneto de chumbo e o herbicida arsenato de cálcio, ambos contendo o As(V), e os herbicidas arsenito de sódio e arsenito de cobre ambos contendo As(III) (BAIRD, 2002).

O arsênio é utilizado também na fabricação de desfolhantes, promotores de crescimento na produção de suínos e aves, conservantes de madeira e produção de certos tipos de vidro, mordente na impressão dos tecidos de algodão, e na fabricação de papéis de parede e cerâmicas (SMEDLEY et al., 2002).

Os principais produtores mundiais de arsênio são Bélgica, Chile, China, França, Cazaquistão, México e Rússia (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

### **2.2.3. Ocorrência de arsênio**

Arsênio é um elemento de ocorrência natural, raramente ocorre livre. É o 20º elemento químico em abundância na crosta terrestre. Está presente em mais de 245 minerais, a maioria contendo sulfetos associados a metais como Au, Co, Cu, Fe, Ni e Pb. É muito comum, portanto em galena, pirita e calcopirita. O mineral de arsênio mais abundante é a arsenopirita (FeAsS) (MANDAL et al., 2002).

Em águas naturais o arsênio pode ocorrer nas suas formas inorgânicas e orgânicas. Dentre essas formas, as principais são: As<sup>3+</sup> (arsenito), As<sup>5+</sup> (arsenato), íon monometilarsônico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA) (BARRA et al., 2000).

A contaminação por arsênio pode ser de origem:

#### **NATURAL**

- processos naturais como intemperismo e atividade biológica;
- vulcanismo

#### **ANTROPOGÊNICA (consequência da ação do homem)**

- Queima de combustíveis fósseis;
- Atividades de mineração e metalurgia;
- Agricultura (herbicidas, pesticidas e fungicidas);

- Indústria (conservantes de madeira, fabricação de vidros e tintas, etc) (BIRD, 2002).

#### **2.2.4. O arsênio no meio ambiente**

O comportamento químico das espécies de arsênio no meio ambiente é complexo, em virtude das grandes diferenças entre as propriedades dos seus compostos de origem natural ou antropogênica (BARRA et al., 2000)

O arsênio pode ser lançado na atmosfera tanto por causas naturais como pela atividade antropogênica, em geral por processos com grande desprendimento de calor, como fundições, usinas geradoras de eletricidade a partir do carvão, incêndios florestais e atividade vulcânica, correspondendo a cerca de 70.000 toneladas por ano. Alguns compostos arseniais são relativamente voláteis e contribuem para a contaminação ambiental. Processos biológicos como a biometilação e redução microbiana também contribuem para a carga de arsênio na atmosfera, gerando compostos metilados voláteis de arsênio e arsina, respectivamente. O arsênio é lançado na atmosfera principalmente em materiais particulados, podendo ser dispersado pelos ventos. Após certo tempo de permanência na atmosfera, o arsênio retorna para a terra e para as superfícies aquáticas por deposição seca ou por precipitações como chuvas e nevascas (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

A presença, a distribuição e as interações do arsênio em águas formam um conjunto mais complexo e dinâmico, com processos de transformações físicas e químicas. Além dos processos biológicos de metilação, demetilação e redução, o comportamento químico dos compostos de arsênio é influenciado pelo pH e potencial redox da água, além dos processos de adsorção e dessorção em sedimentos e argilas. A presença de sedimentos e solos, devido a capacidade de adsorção, podem atenuar a toxicidade de águas contaminadas com arsênio (BORBA, 2002).

Os compostos inorgânicos de arsênio, nos estados +3 e +5, como o ácido arsenioso ( $H_3AsO_3$ ) e ácido arsênico ( $H_3AsO_4$ ), são as formas mais abundantes

nos solos e sedimentos, mas espécies metiladas e os ácidos monometilarsênico e dimetilarsênico também já foram detectados (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

### **2.2.5. Toxicidade do arsênio**

Os efeitos tóxicos do arsênio foram a causa do grande número de envenenamento ao longo da história. O efeito tóxico das espécies de arsênio depende, principalmente, de sua forma química. O principal meio de exposição da população, em geral, ao arsênio, é a ingestão de água e alimentos contaminados por esse elemento (AZEVEDO E CHASIN, 2003). Dentre os alimentos se destacam os peixes e outros organismos aquáticos que contêm compostos de arsênio, onde este elemento parece ser trocado por nitrogênio e fósforo nas vias metabólicas (BARRA et al., 2000).

Os compostos inorgânicos de arsênio são 100 vezes mais tóxicos para o ser humano do que as formas metiladas (MMA e DMA) (BARRA et al., 2000).

Os sais solúveis de arsênio são absorvidos pelas mucosas e localiza-se inicialmente na fração eritrocitária do sangue. O elemento deixa rapidamente a corrente sanguínea e é depositado nos tecidos, armazenando-se principalmente no fígado, nos rins e nos pulmões. É depositado nos cabelos, sendo que esta deposição ocorre cerca de duas semanas após a contaminação, permanecendo neste local durante anos. É também depositado nos ossos onde fica retido por longos períodos. O arsênio é vagorosamente excretado na urina e nas fezes (PEREIRA, 1995).

Sabe-se que o arsênio é carcinógeno para os seres humanos. A inalação de arsênio e, provavelmente sua ingestão resultam em câncer de pulmão, pele e fígado, e, talvez, de bexiga e rins. Existem evidências de que o fumo do cigarro e a exposição simultânea ao arsênio presente no ambiente atuam de maneira sinérgica, causando câncer de pulmão, ou seja, o efeito dos dois fatores juntos é maior que a soma dos seus efeitos individuais, se cada um atuasse independentemente. Seu efeito letal quando consumido em dose aguda é devido a dano gastrointestinal, resultando em diarreia e vômitos intensos. O As(III) é 60

vezes mais tóxico que a forma As(V), embora esse último seja reduzido para o primeiro no corpo humano. Acredita-se que a maior toxicidade do As(III) deve-se à sua capacidade de ser retido no organismo por mais tempo, pois fica ligado a grupos sulfidríla (BAIRD, 2002).

As formas orgânicas comuns do arsênio não são derivados metilados simples, mas ácidos solúveis em água, que podem ser excretados, sendo por isso menos tóxicos que algumas formas inorgânicas. Especificamente em água o arsênio aparece mais comumente como o ácido de As(V)  $H_3AsO_4$  ou como uma de suas formas desprotonadas. Como no caso de seu análogo de fósforo, a estrutura do ácido é  $(OH)_3AsO$ . A metilação biológica por metilcobalamina no ambiente envolve inicialmente a substituição de um ou mais grupos hidroxila do ácido por metila (BAIRD, 2002).

A hierarquia de depósito de arsênio nos órgãos poderia ser definida desta forma: fígado  $\Rightarrow$  rins  $\Rightarrow$  músculos  $\Rightarrow$  coração  $\Rightarrow$  baço  $\Rightarrow$  pâncreas  $\Rightarrow$  pulmões  $\Rightarrow$  cérebro (cerebelo  $\Rightarrow$  tecido encefálico)  $\Rightarrow$  pele  $\Rightarrow$  sangue (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

Os principais sintomas da intoxicação por ingestão arsênio são náuseas, vômitos, calor na garganta, sede insaciável, sensação de queimadura no esôfago e estômago e dores na região epigástrica. Após absorção do arsênio os sintomas são pulsação irregular, resfriamento do corpo e câimbra muscular (PEREIRA, 1995).

Devido a grande toxicidade do arsênio e seus compostos minerais, é necessário impor severas medidas de prevenção e proteção desde o armazenamento à manipulação destas substâncias, bem como dos preparados que os contenham (BORBA, 2002).

Como no tratamento de envenenamento por mercúrio a Antilewisita Britânica (BAL) é também usada no tratamento de intoxicação causada por compostos de arsênio (AZEVEDO E CHASIN, 2003)

Os principais indicadores de poluição por arsênio também são: ar, sedimentos, solos, peixes e água. Os principais indicadores de intoxicação para o homem são: cabelo, sangue e urina (BAIRD, 2002).

### 2.3. DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO E ARSÊNIO

O interesse em determinar mercúrio e arsênio para estimar os seus impactos no meio ambiente, principalmente para os sistemas aquáticos e terrestres, levaram a um progresso no desenvolvimento de técnicas de análises para esses elementos. Além disso, a alta toxicidade aliada aos baixos níveis desses elementos em algumas amostras, bem como suas associações com outros compostos, fazem com que sejam necessárias técnicas bastante sensíveis e precisas para as suas determinações em diferentes matrizes. Em geral, essas determinações envolvem alguns passos importantes como: coleta de amostra, pré-tratamento/preservação/estocagem da amostra, liberação do elemento da matriz, extração/purificação/pré-concentração, separação das espécies de interesse e quantificação (BARRA et al., 2000; MICARONI et al., 2000).

O desenvolvimento de técnicas de especiação de metais traço em compartimentos ambientais é uma área onde a química analítica foi e está sendo desafiada. O termo especiação foi usado para qualificar muitas tentativas diferentes de identificação das diversas espécies químicas do elemento presente na amostra. O significado do termo especiação está definido pelas diretrizes da IUPAC como “o processo que rende evidência da estrutura atômica, molecular, eletrônica ou nuclear de um analito”. Assim, a análise de especiação é a atividade analítica que visa identificar e quantificar uma ou mais espécies de um elemento em uma amostra (VALLE, 2005).

Dentre os métodos utilizados se destaca a espectrometria de absorção atômica associada a geração de hidretos (BARRA et al., 2000; MICARONI et al., 2000).

O desenvolvimento da espectrofotometria de absorção atômica trouxe muitos sistemas de amostragem que estenderam enormemente as capacidades da técnica. A absorção atômica convencional com chama, apesar de suas vantagens sobre técnicas competitivas, é limitada em sensibilidade (NETO, 1996).

Uma alternativa que se apresenta é a transformação da espécie de interesse em um composto volátil, e seu posterior transporte para a célula de



atomização. Quando esta transformação se faz por meio de uma reação química, o processo é conhecido como geração química de vapor (TAKASE et al., 2002).

## 2.4. LEGISLAÇÃO

Com relação a legislação para o controle da poluição por mercúrio e arsênio, o Brasil apresenta algumas portarias e resoluções que estabelecem níveis máximos para esses elementos em alguns compartimentos ambientais.

Em 2005, a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA estabelece uma nova classificação para as águas doces, bem como para as águas salobras e salinas do Território Nacional. São definidas nove classes, segundo os usos preponderantes a que as águas se destinam. As águas doces, em particular, são distribuídas em cinco classes (CONAMA, 2005):

Para as águas da classe 2 que serão tratadas ao longo deste estudo e que são águas destinadas: ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho); à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas e criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana, os teores máximos permitidos para mercúrio e arsênio são respectivamente  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (CONAMA, 2005).

Segundo a Portaria nº 518, do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004, os valores máximos permitidos para mercúrio e arsênio em águas com qualidade adequada ao consumo humano (água potável) são de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, mesmos valores adotados pela OMS (Organização Mundial de Saúde) (BAIRD, 2002; BRASIL, 2004).

Com relação ao valor máximo permitido para mercúrio e arsênio em sedimentos, o Brasil ainda não possui uma legislação específica.

O único estado brasileiro que já possui um valor máximo recomendado para o teor de mercúrio e arsênio em sedimentos é o estado de São Paulo adotado pela CETESB, que é para mercúrio de  $0,17 \mu\text{g g}^{-1}$  (concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos) e  $0,486 \mu\text{g g}^{-1}$  (concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos), e para arsênio  $5,9 \mu\text{g g}^{-1}$  (concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos) e  $17,0 \mu\text{g g}^{-1}$  (concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos). Os valores são os mesmos adotados pela Canadian Environmental Quality Guidelines (CETESB, 2002).

Com relação aos valores máximos permitidos para mercúrio e arsênio em peixes a Legislação Brasileira limita o máximo em  $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$  de peixe (YALLOUZ, 2005; ANVISA, 1998).

Vale ainda ressaltar que o bem estar e a saúde dos seres humanos são direitos universalizados, sendo, portanto, dever de todos os governos preservar e manter a saúde das pessoas, dos rebanhos, das culturas e dos ecossistemas (VALLE, 2005).

## **2.5. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO**

### **2.5.1. O Ribeirão do Carmo**

A área deste estudo abrange o curso d' água do Ribeirão do Carmo e seus afluentes. O Ribeirão do Carmo (figura 5) é formado no município de Ouro Preto a partir dos Ribeirões Tripuí (figura 6) e do Funil (figura 7), e se junta ao longo do seu curso com o Rio Gualaxo do Sul (figura 8), e posteriormente com o Rio Piranga para formar o Rio Doce.

Está região de estudo engloba uma parte do Quadrilátero Ferrífero (Ouro Preto e Mariana) que é conhecida como a mais antiga província aurífera do Brasil, e foi a região responsável por toda riqueza e prosperidade vivida, durante séculos, por Minas gerais. O Quadrilátero Ferrífero é uma região montanhosa de grande



Figura 5 – Ribeirão do Carmo



Figura 6 – Ribeirão Tripuí





Figura 7 – Ribeirão do Funil



Figura 8 – Rio Gualaxo do Sul

beleza natural apresentando altas concentrações de ouro, ferro, manganês, alumínio e topázio. A denominação provém da orientação das principais serras, constituídas de minério de ferro, que descrevem um quadrilátero ao delimitar a área (BORBA, 2002).

O Ribeirão do Carmo é atualmente explorado por atividades de garimpos e mineração. O Ribeirão do Carmo faz parte da Bacia do Rio Doce. A Bacia do Rio Doce é considerada uma das mais ricas do país, situa-se na região Sudeste Brasileira, compreendendo uma área de drenagem de 83.400 km<sup>2</sup>, 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 (BORBA, 2000).

Algumas atividades se destacam na Bacia do Rio Doce.

- Agropecuária: reflorestamento, culturas de café, cacau, suinocultura e criação de gado leiteiro e de corte;
- Agroindústria: açúcar e álcool;
- Mineração: ferro, ouro, bauxita, manganês, pedras preciosas e outros;
- Industrial: turismo, celulose, siderurgia e laticínios;
- Setor Terciário: comércio e serviços de apoio aos complexos industriais;
- Geração de energia elétrica.

O Ribeirão do Carmo tem esse nome em homenagem a Nossa senhora do Carmo. Começou a ser desbravado entre os anos de 1695 e 1696 quando alguns bandeirantes como Salvador Fernandes Furtado, descobriu riquíssimas jazidas de metais preciosos. Logo foram surgindo povoados, para onde afluíram aventureiros a procura desses metais e isso contribuiu para o aparecimento de vários garimpos clandestinos na região, que estão em plena atividade até os dias de hoje (BORBA, 2002)

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS**

As amostras foram coletadas em duas estações, a primeira, no período da seca (agosto de 2004) e a segunda, no período chuvoso (janeiro de 2005)

##### **3.1.1. Água**

Foi feita uma amostragem em 13 pontos de coleta ao longo dos ribeirões Tripuí (figura 9a), do Funil (figura 9a), Carmo (figura 9a e b) e Rio Gualaxo do Sul (figura 9b). Durante a primeira coleta foi feita também uma amostragem em uma mina de água localizada no ponto 6 (figura 9a) e durante a segunda coleta foi feita uma amostragem em águas de residências de Ouro Preto e Mariana localizadas nos pontos 3, 4 e 5 (figura 9a). O ponto 1 localizado na nascente Ribeirão Tripuí foi considerado o valor de referência da região em estudo.

As amostras de água foram coletadas, manualmente, com auxílio de um coletor de PVC, a uma profundidade de (15 a 30 cm), e depois transferidas para frascos de polietileno de 1000 mL de capacidade, previamente descontaminados em laboratório, com solução HNO<sub>3</sub> a 10%, água deionizada e água do próprio local de coleta (YALLOUZ, 2005).

Foram coletadas três subamostras em cada sítio de amostragem. Os frascos foram identificados, especificando o ponto de coleta.

Para fins de preservação das amostras, as mesmas foram acidificadas com HNO<sub>3</sub>, obtendo-se o pH<2 (GREENBERG et al., 1992), e mantidas sob resfriamento com gelo, em caixas de isopor, até a chegada no laboratório, onde foram mantidas em freezer a 4 °C, enquanto necessário (MARINS et al., 2002).

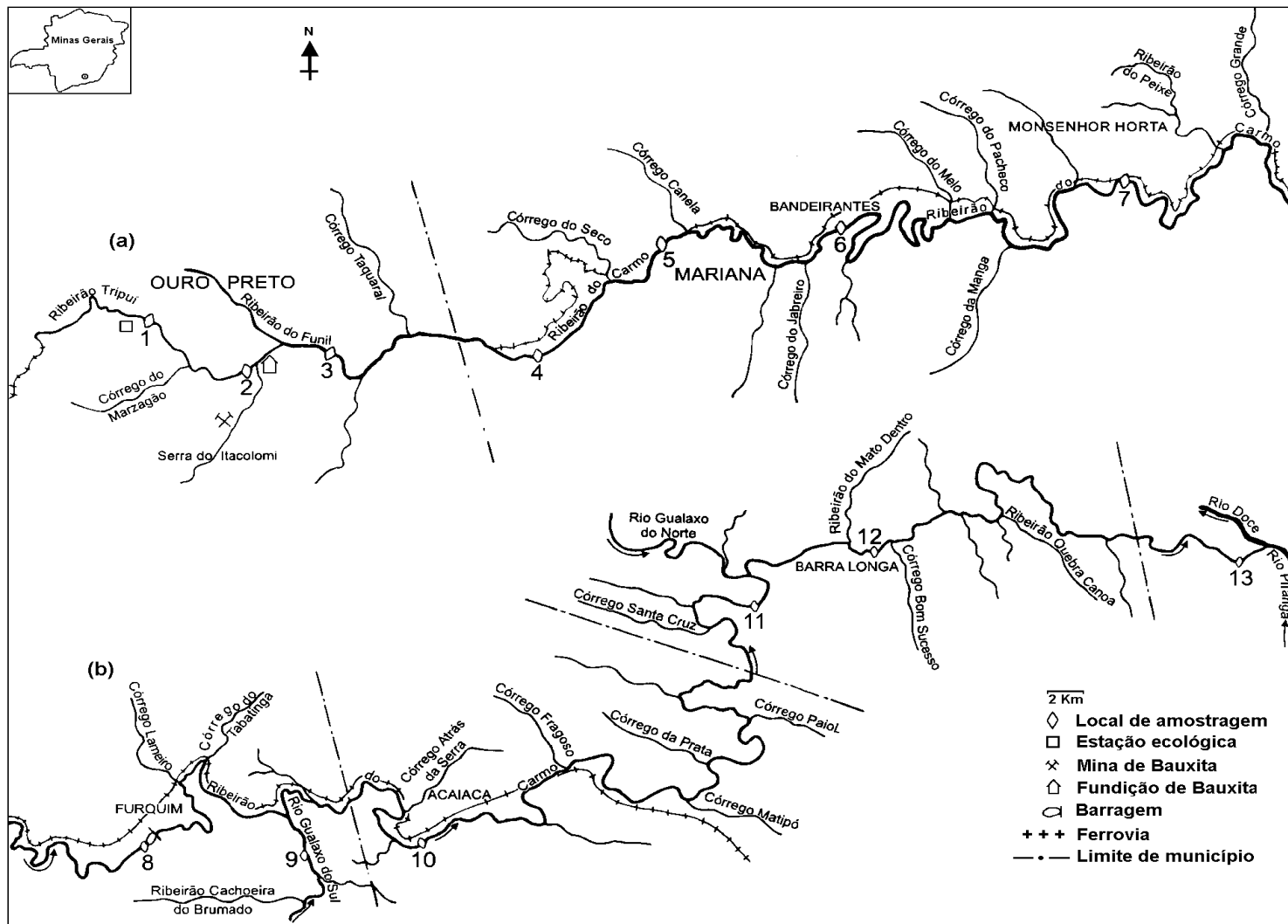


Figura 9 – Localização dos sítios de amostragem na Bacia do Ribeirão do Carmo

Para determinação das espécies de As, as amostras foram mantidas “in natura” e também sob refrigeração com gelo, em caixas de isopor, até a chegada no laboratório, onde foram adicionados imediatamente os reagentes empregados para realizar cada etapa da extração (QUINÁIA et al., 2001).

### **3.1.2. Sedimento**

Foi feita uma amostragem em 13 pontos de coleta ao longo dos ribeirões Tripuí (figura 9a), Funil (figura 9b), Carmo (figura 9a e b), Rio Gualaxo do Sul (figura 9b).

As amostras de sedimentos foram coletadas no leito dos rios, próximo da margem, manualmente, com auxílio de uma espátula de teflon, a profundidades de (0 a 10 cm), depois foram transferidas para sacos plásticos devidamente identificados e mantidas sob resfriamento com gelo em caixas de isopor, até a chegada no laboratório, onde foram mantidas em freezer a 4 °C, até as análises. Em laboratório os materiais foram secados ao ar (SILVA et al., 2002).

Parte das amostras coletadas foram peneiradas em uma peneira de malha de 2 mm de abertura e homogeneizadas, sendo denominadas terra fina seca ao ar (TFSA). Posteriormente, uma porção da fração TFSA de cada amostra foi peneirada em peneira de malha de 63 µm, separando-se a fração areia da fração silte/argila.

### **3.1.3. Peixe**

As amostras de peixes foram coletadas apenas no ponto 8 (figura 9b) através de anzol. Foram coletadas amostras das espécies *Astyanax scrabipinnis* (Lambari) e *Geophagus brasilienses* (Acará) que foram adquiridas em função da disponibilidade de aquisição. O transporte para o laboratório foi feito em sacos plásticos a prova de desidratação e para fins de preservação das amostras, as mesmas foram mantidas sob resfriamento com gelo até a análise (AGUDO, 1987).



Os peixes foram medidos e pesados. Para as análises, descartou-se a cauda e a cabeça, utilizando-se as vísceras e o tecido muscular do peixe fresco, cortados em pequenos pedaços.

## **3.2. ANÁLISE DE ÁGUA**

### **3.2.1. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e salinidade**

Os valores de pH, temperatura, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos e salinidade foram obtidos no próprio local de amostragem, utilizando-se medidores portáteis de pH, temperatura, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos e salinidade. As determinações foram realizadas mediante a introdução, em recipiente próprio do aparelho, de pequeno volume de água a ser analisada (cerca de 50 mL). As determinações foram realizadas no mesmo volume de água, com o mostrador digital indicando o parâmetro a ser medido.

Em etapa anterior às determinações, foi realizada a calibração dos aparelhos utilizando para as medidas de pH soluções-padrão de pH 4,0 e 7,0 e, para a condutividade elétrica, solução de KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> (com condutividade padrão de 1413  $\mu\text{s cm}^{-1}$ ).

Os valores das concentrações de oxigênio dissolvido, em mg L<sup>-1</sup>, foram obtidos utilizando-se o medidor portátil de oxigênio dissolvido. As determinações foram realizadas mergulhando o eletrodo sensível ao O<sub>2</sub> na amostra de água. Anteriormente a essas determinações, o aparelho foi calibrado, utilizando-se solução com concentração de oxigênio dissolvido igual a zero (solução mista de sulfito de sódio e cloreto cobaltoso) (RIBEIRO, 2002; ALMEIDA NETO, 2003).

Após a calibração do oxigênio dissolvido para o valor zero, como descrito acima, foi realizada a calibração para o valor de 100 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, com o eletrodo suspenso no ar. Os valores obtidos já foram corrigidos quanto à altitude das localidades das coletas. Os cálculos de correção foram efetuados conforme descrito no manual de operação do medidor portátil de oxigênio utilizado.

### 3.2.2. Demanda química de oxigênio (DQO) na fração solúvel

A determinação da DQO na fração solúvel foi determinada nas amostras de água filtradas a vácuo, utilizando membrana filtrante de acetato de celulose (porosidade 1,2  $\mu\text{m}$ ). Foi utilizado o método do dicromato. A 2,5 mL de amostra foram adicionados 3,5 mL de uma solução de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  e 1,5 mL de uma solução contendo  $\text{K}_2\text{CrO}_7$  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 por fotometria, utilizando um Espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda de 585 nm (GREENBERG et al., 1992).

### 3.2.3. Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn no material particulado em suspensão

A obtenção do material particulado foi feita através da filtração de 500 mL das amostras de água. A filtração foi feita em bomba de vácuo, utilizando membrana filtrante de acetato de celulose (porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ ). Após o término da filtração, as membranas filtrantes contendo o material particulado foram secas ao ar livre por 48 horas (ALMEIDA NETO, 2003).

Para análise desses elementos pesou-se 0,35 g de amostra, transferiu-se essa massa para tubo de teflon e adicionaram-se 7 mL de  $\text{HNO}_3$  65%, 3 mL de  $\text{HCl}$  37%, 5 mL de  $\text{HF}$  40%, 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. A digestão da amostra foi feita em forno de microondas (MILESTONE, 2002), seguindo a seguinte programação:

Etapas	Tempo (minutos)	Tempertura (°C)	Potência (Watt)
1	5	180	1000
2	10	180	1000

Em seguida as amostras foram filtradas e as leituras das mesmas foram feitas no espectrofotômetro de absorção atômica. Para análise de arsênio foi necessário adicionar na amostra 5 mL de KI 10% (v/v), após digestão e filtração.

### 3.2.4. Coeficiente de distribuição (Kd)

Este parâmetro fornece a relação entre a concentração do metal no material particulado em suspensão ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e a concentração do metal solúvel na água ( $\text{mg L}^{-1}$ ) que é calculado pela seguinte expressão:

$$K_d = \frac{\text{Concentração do metal no material particulado (mg Kg}^{-1}\text{)}}{\text{Concentração do metal na água filtrada (mg L}^{-1}\text{)}}$$

O parâmetro Kd permite que os aspectos relacionados ao transporte e a partição do metal entre a água e os sólidos em suspensão sejam estudados mais detalhadamente (ALMEIDA NETO, 2003).

### 3.2.5. Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn na água

Adicionaram-se 45 mL de amostra de água e 5 mL de  $\text{HNO}_3$  65% em tubo de teflon. A digestão da amostra foi feita em forno de microondas (MILESTONE, 2002), seguindo a seguinte programação:

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Potência (Watt)
1	10	160	1000
2	10	165	1000

Em seguida as amostras foram filtradas e as determinações dos metais foram feitas no espectrofotômetro de absorção atômica.

Para análise de arsênio foi necessário adicionar na amostra 10 mL de HCl 37% e 5 mL de KI 10% (v/v), após a digestão e filtração. Na análise de mercúrio a digestão foi feita utilizando a mesma programação para os outros elementos, porém utilizando 4 mL de HNO<sub>3</sub> 65% e 1 mL de HCl 37%.

### **3.2.6. Especificação de arsênio**

A especificação de arsênio(III), arsênio(V) e DMA (ácido dimetilarsínico) nas amostras de águas naturais foi feita pelo método proposto por QUINÁIA et al. (2001). Este método envolve quatro etapas, sendo que a diferença de concentração das espécies de arsênio entre uma etapa e outra, permite determinar cada espécie individualmente. Em todas as etapas o arsênio foi determinado por espectrometria de absorção atômica, utilizando a técnica de geração de hidretos com vapor a quente.

#### **(1) arsênio(III) e arsênio(V)**

Adicionaram-se a 125 mL de amostra de água, 125 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e 5 mL de KI 10% (v/v). Agitou-se e determinou-se As(III) e As(V).

#### **(2) arsênio(III) e DMA**

Adicionaram-se a 250 mL de amostra de água, 1,8 mL de CH<sub>3</sub>COOH 0,12 mol L<sup>-1</sup>. Agitou-se e determinou-se As(III) e DMA.

#### **(3) arsênio(III)**

Adicionaram-se a 250 mL de amostra de água, 2 mL de tampão citrato (citrato de sódio 0,4 mol L<sup>-1</sup> e ácido cítrico 1 mol L<sup>-1</sup>). Agitou-se e determinou-se As(III).

#### **(4) arsênio(III), arsênio(V) e DMA**

Adicionaram-se a 125 mL de amostra de água, 125 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, 5 mL de KI 10% e 0,3 mL de SnCl<sub>2</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. Agitou-se e determinou-se As(III), As(V) e DMA .

### **3.3. ANÁLISE DE SEDIMENTO**

#### **3.3.1. Caracterização**

##### **3.3.1.1. Umidade**

A umidade foi determinada pela diferença de peso antes e depois da secagem da amostra a 105 °C, por 24 horas (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997).

##### **3.3.1.2. pH**

O pH foi determinado em solução saturada 1:2,5 da amostra de sedimento seco ao ar e passado em 2 mm com água deionizada e com solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, após repouso por um hora e agitação da suspensão imediatamente antes da leitura (PEREIRA, 1995).

##### **3.3.1.3. Carbono Orgânico (processo Walkey-Black)**

Adicionou-se 0,5000 g de amostra de sedimento seco ao ar e peneirado em 2 mm em erlenmeyer de 250 mL . Em seguida adicionaram-se 10 mL de solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96 %, agitando o erlenmeyer por 1 minuto, deixando-se por 20 a 30 minutos. Fez-se a prova do branco. Após esse período, foram adicionados 40 mL de H<sub>2</sub>O deionizada, 10 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 %, 0,2 g de NaF e dez de difenilamina a 1 dag L<sup>-1</sup>. Titulou-se com solução ferroso amoniacal 0,5 mol L<sup>-1</sup> até que a coloração mude para verde (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997).

##### **3.3.1.4. Matéria Orgânica**

O teor de matéria orgânica foi obtido pela multiplicação do teor de carbono orgânico por um fator de correção de 1,72 (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997).

### **3.3.1.5. Nitrogênio Total (método de Kjeldahl)**

Pesaram-se cerca de 200 mg de amostra de sedimento seco ao ar e peneirado em 2 mm e introduziu-la em um balão de Kjeldahl de 100 mL. Em seguida adicionar 5 g da mistura digestora (100 partes de sulfato de potássio, 1 parte de  $\text{CuSO}_4$  e 0,8 parte de selênio metálico e mais 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado). A mistura obtida foi aquecida em chapa digestora, a 400 °C, por 1 h e 30 min, até seu conteúdo ficar límpido. Após resfriamento, diluiu-se com 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada. Transferiu-se imediatamente o conjunto de destilação para o tubo do aparelho de Kjeldahl, adicionando-se 10 mL de solução de NaOH 12 mol  $\text{L}^{-1}$  a um erlenmeyer de 250 mL, adicionaram-se 10 ml de solução de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,65 mol L e três gotas de solução do indicador vermelho de metila, a 0,2%, adaptando-se ao conjunto de destilação, para receber a amônia. Destilaram-se 50 mL do conteúdo, verificando a virada de vermelho para verde, e titulou-se com solução de HCl 0,02 mol  $\text{L}^{-1}$ , até virar para vermelho novamente (SILVA, 2002).

### **3.3.1.6. Análise Granulométrica**

A análise textural foi realizada em amostras, peneiradas em 2 mm, utilizando-se o método da dispersão total (método da pipeta). Esse método baseia-se na velocidade de sedimentação das partículas. Fixando-se um tempo para o deslocamento vertical da suspensão do sedimento com água, após adição de um dispersante químico (NaOH 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ), pipetou-se um volume da suspensão, para determinação da argila, que foi seca em estufa e pesada. A fração areia foi separada por tamisação, seca em estufa e pesada para obtenção do respectivo percentual. A fração silte corresponde ao complemento dos percentuais para 100% e foi obtido por diferença das outras duas frações em relação à amostra original (EMBRAPA, 1997).

### 3.3.2. Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn

Pesou-se 0,2500 g de amostra de sedimento (< 63 µm) e (> 63 µm) transferiu-se para tubo de teflon, adicionaram-se 9 mL de HNO<sub>3</sub> 65 %, 5 mL de HF 48% e 2 mL de HCl 37%. A digestão da amostra foi feita em forno de microondas (MILESTONE, 2002), seguindo a seguinte programação:

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Potência (Watt)
1	5	180	1000
2	10	180	1000

Em seguida as amostras foram filtradas e as determinações dos elementos foram feitas no espectrofotômetro de absorção atômica.

Para análise de arsênio foi necessário adicionar 10 mL de HCl 37% e 5 mL de KI 10% (v/v), após a digestão e filtração da amostra.

### 3.3.3. Extração seqüencial de mercúrio

Seguindo-se os métodos de extração seqüencial proposto por LECHLER et al. (1997) e PESTANA et al. (2000), foi analisado o mercúrio: total, elementar (Hg<sup>0</sup>), trocável, fortemente ligado, orgânico, sulfeto (HgS) e residual.

O mercúrio foi determinado em todas as etapas por espectrometria de absorção atômica, utilizando a técnica de geração de hidretos.

Todas as etapas foram realizadas utilizando amostras de sedimentos peneirados em malha (< 63 µm) e (> 63 µm).

#### 1) Mercúrio total

Pesou-se 0,2500 g de amostra de sedimento, transferiu-se para tubo de teflon e adicionaram-se 9 mL de HNO<sub>3</sub> 65%, 5 mL de HF 48% e 2 mL de HCl 37%. A digestão da amostra foi feita em forno de microondas (MILESTONE, 2002), seguindo a seguinte programação:

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Potência (Watt)
1	5	180	1000
2	10	180	1000

Em seguida as amostras foram filtradas e o mercúrio determinado.

### **(2) Mercúrio elementar (Hg<sup>0</sup>)**

Pesaram-se duas amostras de sedimento de 10,0000 g, transferiram-se as amostras para tubos de vidros e aqueceu-se por 48 horas a 180 °C em bloco digestor, para liberar o mercúrio elementar.

O conteúdo de mercúrio de uma das amostras, após aquecimento, foi determinado como descrito na etapa 1 (mercúrio total) e comparado com a concentração total de mercúrio na amostra. A concentração de mercúrio elementar foi determinado pela diferença entre as concentrações de mercúrio determinados nas etapas 1 e 2.

A segunda amostra aquecida foi utilizada na etapa 3.

### **(3) Mercúrio trocável**

Adicionaram-se 50,00 mL de MgCl<sub>2</sub> 0,50 mol L<sup>-1</sup> na segunda amostra aquecida na etapa 2, agitou-se (agitação horizontal 150 rpm) por 2 horas, deixou-se em repouso por 1 hora, transferiu-se 40,00 mL do sobrenadante para um tubo de centrifuga, centrifugou-se e determinou-se o mercúrio trocável. Lavou-se o resíduo com 50,00 mL de água deionizada, deixou-se em repouso por 1 hora até clarear e o sobrenadante descartado. O resíduo foi utilizado na etapa 4.

### **(4) Mercúrio fortemente ligado**

Adicionaram-se 50,00 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> ao resíduo da etapa 3, agitou-se (agitação horizontal 150 rpm) por 2 horas, deixou-se em repouso por 1 hora, transferiu-se 40,00 mL do sobrenadante para um segundo tubo de centrifuga, centrifugou-se e determinou-se o mercúrio fortemente ligado. Lavou-se o resíduo com 50,00 mL de água deionizada, deixou-se em repouso por 1 hora até clarear e o sobrenadante descartado. O resíduo foi utilizado na etapa 5.



### **(5) Mercúrio orgânico**

Adicionaram-se 25,00 mL de NaOH 0,20 mol L<sup>-1</sup> ao resíduo da etapa 4, agitou-se (agitação horizontal 150 rpm) por 2 horas. Adicionaram-se 25,00 mL de CH<sub>3</sub>COOH 4% (v/v), agitou-se por mais 2 horas, deixou-se em repouso por 1 hora, transferiu-se 40,00 mL do sobrenadante para um segundo tubo de centrifuga, centrifugou-se e determinou-se o mercúrio orgânico. Lavou-se o resíduo com 50,00 mL de água deionizada, deixou-se em repouso por 1 hora até clarear e o sobrenadante descartado. O resíduo foi utilizado na etapa 6.

### **(6) Sulfeto de Mercúrio**

Adicionou-se ao resíduo da etapa 5 em 50,00 mL de solução saturada de Na<sub>2</sub>S, agitou-se por 24 horas, deixou-se em repouso por 1 hora, transferiu-se 40,00 mL do sobrenadante para um segundo tubo de centrifuga, centrifugou-se e determinou-se o sulfeto de mercúrio.

### **(7) Mercúrio Residual**

O mercúrio residual foi determinado pela diferença entre o mercúrio total e a soma de todas as outras espécies.

### **3.3.4. Índice de Geoacumulação (IGEO)**

O índice de geoacumulação de sedimentos é usado para caracterização do nível de contaminação dos sedimentos (JORDÃO, 1999), sendo calculado pela fórmula:

$$I_{geo} = \log_2 (MEA/ ME_{bkg} \times 1,5)$$

Em que MEA = concentração do metal, na fração < 63 µm e ME<sub>bkg</sub> = concentração de referência.

Como valores de referência, foram utilizadas as concentrações dos metais em sedimentos coletados no ponto 1, sendo esta área considerada não poluída.

Os graus de geoacumulação, de 0 a 6, representam incrementos sucessivos com relação a uma situação considerada natural, de tal forma que:

Igeo – 0 = não poluído

Igeo – 1 = não poluído a moderadamente poluído

Igeo – 2 = moderadamente poluído

Igeo – 3 = moderadamente poluído a fortemente poluído

Igeo – 4 = fortemente poluído

Igeo – 5 = fortemente poluído a exageradamente poluído; e

Igeo – 6 = exageradamente poluído

### **3.4. ANÁLISE DE PEIXE**

#### **3.4.1 Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn**

Pesou-se cerca de 0,5 g de amostra de peixe “in natura”, transferiu-se para tubo de teflon e adicionaram-se 7 mL de HNO<sub>3</sub> 65% e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. A digestão da amostra foi feita em forno de microondas (MILESTONE, 2002), seguindo a seguinte programação:

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Potência (Watt)
1	10	200	1000
2	20	200	1000

Em seguida as amostras foram filtradas e as determinações foram feitas no espectrofotômetro de absorção atômica.

Para análise de arsênio foi necessário adicionar 10 mL de HCl 37% e 5 mL de KI 10% (v/v), após a digestão e filtração da amostra.

### **3.5. REAGENTES E BRANCOS**

Todos os reagentes utilizados nas análises foram de grau p.a. ou equivalente. As análises foram realizadas em triplicatas, incluindo-se ainda um branco de reagentes, para avaliar possíveis contaminações.

## **3.6. INSTRUMENTOS UTILIZADOS**

### **3.6.1. Agitador Mecânico**

Na determinação das espécies de mercúrio utilizou-se um agitador mecânico da marca CERTOMAT MO.

### **3.6.2. Balança Analítica**

Todas as pesagens foram feitas em balança analítica, marca METTLER TOLEDO, modelo AB204-S, com precisão de 0,0001 g.

### **3.6.3. Bloco Digestor**

Para o aquecimento das amostras na determinação de mercúrio na extração sequencial foi utilizado o bloco digestor, marca MARCONI, modelo BTC 9090.

### **3.6.4. Bomba de Vácuo**

Para filtração das amostras de água foi utilizada uma bomba de vácuo, marca FABRE PRIMAR, modelo 341.

### **3.6.5. Centrífuga**

Para digestão das amostras para determinação de mercúrio foi utilizando uma centrífuga da marca FANEM, modelo 315.

### **3.6.6. Espectrofotômetro de Absorção Atômica**

Para determinação das concentrações dos elementos foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica, marca VARIAN, modelo SpectrAA-200, equipado com gerador de hidretos.

### **3.6.7. Espectrofotômetro UV-Visível**

Para determinação das medidas de DQO foi utilizado um espectrofotômetro UV-Visível, marca VARIAN, modelo CARY 50 Conc.

### **3.6.8. Forno de Microondas**

A digestão das amostras para determinação de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn foi feita em Forno de Microondas Comercial, que emprega sistema fechado de alta pressão, marca MILESTONE, modelo Ethos Plus.

### **3.6.9. Medidor Portátil de Condutividade Elétrica e Temperatura**

Para determinação da condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos e salinidade foi utilizado um medidor portátil de condutividade elétrica, marca SCHOTT, modelo handylab LF1.

### **3.6.10. Medidor Portátil de Oxigênio Dissolvido**

O oxigênio dissolvido foi quantificado através de um medidor portátil a prova d'água, marca HANNA INSTRUMENTS, modelo HI-9142.

### **3.6.11. Medidor Portátil de pH**

Para a determinação de pH das soluções no laboratório e nas coletas de campo das amostras de águas dos rios, foi utilizado o medidor de pH portátil digital, à prova d'água, modelo 340i, fabricado pela WTW, equipado com eletrodos combinados de vidro (indicador) e de prata/cloreto de prata (referência), e com correção de temperatura automática, precisão de três casas decimais. O medidor de pH foi calibrado com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0.

### **3.6.12. Termoreator**

Para a determinação das medidas de DQO, foi utilizado um Termoreator, marca MERCK, modelo TR 300.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. ANÁLISE DE ÁGUA**

#### **4.1.1. pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e salinidade**

Os dados obtidos de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e salinidade nas regiões monitoradas encontram-se nas tabelas 1 e 2.

Os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade, e, em conseqüência, alterações bruscas de pH da água podem acarretar o desaparecimento dos seres presentes nesta (PEREIRA, 2000). Além disso, essas alterações podem influenciar na toxicidade de uma dada concentração de metal pesado presente em um curso de água, já que interações como complexação e adsorção podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e diminuir sua atividade biológica potencial (BAIRD, 2002).

As amostras de água apresentaram valores de pH dentro dos limites permitidos pela Resolução CONAMA 357/05 estabelecido para águas de classe 2, que estão na faixa de 6,0 a 9,0. Os rios de regiões industrializadas do Estado de São Paulo (CETESB, 2002), Minas Gerais (ALMEIDA NETO, 2003) e de minas subterrâneas, poços artesianos e nascentes das cidades de Ouro Preto e Mariana localizados no Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA et al., 2004) utilizados para comparação, também apresentaram os seus valores de pH dentro do permitido pela Legislação Brasileira (CONAMA, 2005).

Embora esta determinação, em ambientes aquáticos, pode influenciar diretamente em uma série de reações, não foram encontradas variações bruscas que necessitassem de argumentação.

As variações de temperatura fazem parte do regime climático normal, e os corpos d'água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical; a temperatura superficial é influenciada por fatores como

Tabela 1 – Valores de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e salinidade

	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (μS/cm)	Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	Salinidade	Oxigênio dissolvido (mg/L)
VPLB <sup>a</sup>	6,0 <sup>g</sup> – 9,0 <sup>h</sup>			< 500	< 0,5	> 5
RP <sup>b</sup>	6,6 – 7,7	16,0 <sup>g</sup> – 27,9 <sup>h</sup>				
RPI <sup>c</sup>	6,3 – 7,7	16,0 - 27,9				
RU <sup>d</sup>	6,9 – 7,1	21,0 - 26,0	74 <sup>g</sup> – 391 <sup>h</sup>			0,6 <sup>g</sup> – 8,8 <sup>h</sup>
RA <sup>e</sup>	6,3 – 7,5	19,3 – 20,8	33 – 575			0,6 – 6,3
MQF <sup>f</sup>	6,0 – 8,0	15,0 - 23,0	0,1 - 372			
Pontos de coleta	1 <sup>a</sup> coleta					
1	6,6	11,5	33	30	0,0	5,5
2	6,9	12,8	778	482	0,5	7,7
3	6,8	14,2	674	402	0,2	6,4
4	7,0	15,9	454	261	0,0	6,0
5	7,1	17,1	278	155	0,0	5,9
6	7,2	17,9	257	141	0,0	6,8
7	6,8	18,1	181	99	0,0	6,8
8	6,6	20,4	155	80	0,0	5,7
9	6,6	19,1	26	14	0,0	6,0
10	6,8	18,0	46	25	0,0	5,5
11	6,7	17,8	41	22	0,0	4,3
12	6,6	17,5	40	21	0,0	4,0
13	6,9	17,0	40	20	0,0	3,8
Nascente	7,0	17,0	500	420	0,5	8,0

<sup>a</sup> Valores permitidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2005). <sup>b,c</sup> Rios Piracicaba e Pirai, respectivamente (São Paulo) (CETESB,2002). <sup>d,e</sup> Ribeirões Ubá e Açude, respectivamente (Minas Gerais) (ALMEIDA NETO, 2003). <sup>f</sup> Minas do Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA et al., 2004 ). <sup>g</sup> Menor valor. <sup>h</sup> Maior valor.

Tabela 2 – Valores de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e salinidade

	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (μS/cm)	Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	Salinidade	Oxigênio dissolvido (mg/L)
VPLB <sup>a</sup>	6,0 <sup>g</sup> – 9,0 <sup>h</sup>			< 500	< 0,5	> 5
RP <sup>b</sup>	6,6 – 7,7	16,0 <sup>g</sup> – 27,9 <sup>h</sup>				
RPI <sup>c</sup>	6,3 – 7,7	16,0 -27,9				
RU <sup>d</sup>	6,9 – 7,1	21,0 -26,0	74 <sup>g</sup> – 391 <sup>h</sup>			0,6 <sup>g</sup> – 8,8 <sup>h</sup>
RA <sup>e</sup>	6,3 – 7,5	19,3 – 20,8	33 – 575			0,6 – 6,3
MQF <sup>f</sup>	6,0 – 8,0	15,0 -23,0	0,1 - 372			
Pontos de coleta	2 <sup>a</sup> coleta					
1	6,5	17,5	33	20	0,0	6,1
2	7,0	19,4	790	460	0,0	7,0
3	6,9	19,8	547	290	0,0	7,0
4	6,3	21,1	373	190	0,0	7,5
5	6,8	23,1	315	150	0,0	6,1
6	6,5	24,2	281	130	0,0	6,8
7	6,9	24,1	196	90	0,0	7,5
8	6,8	24,4	192	80	0,0	7,0
9	6,3	25,0	27	10	0,0	6,0
10	7,0	26,7	99	40	0,0	6,0
11	6,8	27,3	70	30	0,0	4,0
12	6,9	26,4	63	30	0,0	2,4
13	7,6	27,3	60	30	0,0	3,5
AP 1 <sup>i</sup>	6,6	20,0	61	30	0,0	6,0
AP 2	6,7	21,8	41	20	0,0	5,4
AP 3	6,3	22,1	17	10	0,0	5,9

<sup>a</sup> Valores permitidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2005). <sup>b,c</sup> Rios Piracicaba e Pirai, respectivamente (São Paulo) (CETESB,2002). <sup>d,e</sup> Ribeirões Ubá e Açude, respectivamente (Minas Gerais) (ALMEIDA NETO, 2003). <sup>f</sup> Minas do Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA et al., 2004). <sup>g</sup>Menor valor. <sup>h</sup> Maior valor. <sup>i</sup> Água potável utilizada para o consumo humano e coletadas nas torneiras de residências.



latitude, altitude, estação do ano, período do dia e taxa de fluxo. A elevação anormal da temperatura em um corpo d'água geralmente é provocada por despejos industriais. O controle da temperatura no meio aquático desempenha papel importante neste meio, condicionando as influências de uma série de processos biológicos, reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água, como por exemplo a solubilidade de diversas substâncias, que aumentam com a elevação da temperatura (CETESB, 2002).

O efeito da temperatura na solubilidade dos gases em água é mais importante no caso do oxigênio dissolvido. A solubilidade do oxigênio em água reduz de 14,74 mg L<sup>-1</sup> a 0 °C para 7,03 mg L<sup>-1</sup> a 35 °C (RIBEIRO, 2002). A presença de oxigênio é essencial para vários organismos aquáticos nos processos metabólicos de bactérias aeróbicas e outros microorganismos responsáveis pela degradação de poluentes nos sistemas aquáticos, os quais utilizam oxigênio como acceptor de elétrons. Ele entra na água via difusão na superfície, bem como via processos biossintéticos, os quais ocorrem devido às algas e plantas submersas (ROCHA et al., 2004).

Os rios de regiões industrializadas do Estado de São Paulo (CETESB, 2002), Minas Gerais (ALMEIDA NETO, 2003) e de minas subterrâneas, poços artesianos e nascentes das cidades de Ouro Preto e Mariana, localizados no Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA et al., 2004), foram utilizados para comparação. Os valores de temperatura das amostras coletadas estão de acordo com os dados obtidos para os rios utilizados para comparação. As variações observadas nos valores de temperatura podem ser justificadas pelo fato das amostras terem sido coletadas em diferentes períodos do dia.

A condutividade elétrica da água é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions, sendo uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. A condutividade elétrica da água depende de suas concentrações iônicas e da temperatura. A condutância específica fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários

componentes. Altos valores de condutividade indicam elevadas quantidades de substâncias iônicas dissolvidas e podem indicar características corrosivas da água. A condutividade indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, além de variações de pH e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes (CETESB, 2002). A monitoração condutimétrica de rios e lagos é utilizada para controlar a poluição (GREENBERG et al., 1992).

Os rios de regiões industrializadas do Estado de Minas Gerais (ALMEIDA NETO, 2003) e de minas subterrâneas, poços artesianos e nascentes das cidades de Ouro Preto e Mariana localizados no Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA et al., 2004) foram utilizados para comparação. Os valores obtidos neste estudo apresentam valores concordantes com os valores utilizados para comparação com exceção dos pontos 2 e 3 que apresentaram condutividades elevadas, podendo ser justificadas pelas quantidades de substâncias iônicas dissolvidas, podendo indicar um grau elevado de poluição. Observa-se que próximo a esses pontos existe uma indústria de fundição de Alumínio, que pode estar contribuindo para esse aumento na condutividade. Além disso no ponto 2 foram observados a presença de garimpeiros, que movimentavam os sedimentos a procura de ouro. A medida que os ribeirões seguem seus cursos normais, os valores de condutividade decrescem devido a diminuição das cargas industriais e de suas recuperações naturais. Os valores de condutividade apresentaram-se concordantes com os valores utilizados para comparação.

Os teores de sólidos totais dissolvidos juntamente com os teores de salinidade, servem para indicar a quantidade de sais dissolvidos em um corpo aquático, bem como para classificar a água em doce, salina ou salobra (CONAMA, 2005).

As amostras coletadas apresentaram valores de sólidos totais dissolvidos e salinidade conforme os valores permitidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2005) e são classificadas como água doce, pois apresentam valores de salinidade menor do que o estabelecido para essa classificação.

O oxigênio dissolvido é um dos parâmetros mais importantes de que se dispõe no campo do controle da poluição das águas, pois permite verificar as

condições aeróbicas em um curso d'água receptor de material poluente. A solubilidade do oxigênio é uma função da temperatura e da altitude local (PEREIRA, 2000).

Os níveis de oxigênio dissolvido têm papel determinante na capacidade de um corpo d'água natural manter a vida aquática. Uma adequada provisão de oxigênio dissolvido é essencial para a manutenção dos processos naturais de auto-depuração em sistemas aquáticos e estações de tratamento de esgotos. Através de medição do teor de oxigênio dissolvido, podem ser avaliados os efeitos dos resíduos oxidáveis sobre as águas receptoras e sobre a eficiência do tratamento dos esgotos, durante o processo de oxidação bioquímica (CETESB, 2002).

A dissolução do gás oxigênio em uma massa líquida dependerá, principalmente, das condições de turbulência das águas, pois quanto mais agitada for uma massa líquida, maior será a possibilidade de o oxigênio difundir-se por ela (SILVA et al., 1982).

Baixos teores de oxigênio dissolvido indicam a presença de substâncias oxidáveis, como matéria orgânica biodegradável e íons em estado de oxidação mais baixo, como, por exemplo, o ferro (II) e o manganês (II) (VON SPERLING, 1996).

Em termos de comparação foram utilizados os rios de regiões industrializadas do Estado de Minas Gerais (ALMEIDA NETO, 2003). A maioria das localidades amostradas apresentaram valores de oxigênio dissolvido dentro da faixa permitida pela legislação Brasileira, indicando assim melhores condições de aeração e ausência de espécies químicas capazes de consumirem o Oxigênio, como por exemplo, a matéria orgânica biodegradável. Alguns pontos de coleta estão situados em região de muita correnteza e, portanto, com elevado grau de difusão de oxigênio na massa líquida. Os pontos 11,12 e 13 apresentaram valores de oxigênio dissolvido abaixo daqueles permitidos pela Legislação Brasileira (CONAMA, 2005). Isso pode indicar a presença de matéria orgânica, proveniente de esgotos domésticos e industriais ou outros resíduos biodegradáveis descartados ao tempo das coletas, como por exemplo, rejeitos de suinocultura

(atividade típica da região), o que conduz a um rápido decréscimo de oxigênio. Assim, a vida aquática aeróbica (fauna e flora) pode ser prejudicada. O fato desses rios atravessarem o perímetro urbano de cidades como Acaiaca e Barra Longa, podem aumentar a vazão de esgotos domésticos ao longo do seu curso.

#### **4.1.2. Demanda química de oxigênio (DQO) na fração solúvel**

É a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. O parâmetro DQO tem sido empregado para avaliar a carga orgânica em águas superficiais e residuárias passível de ser consumida em oxidações aeróbicas. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial e esgotos domésticos ou, até mesmo, por uma elevada quantidade de matéria orgânica (ROCHA et al., 2004).

O parâmetro DQO é muito importante na determinação da sobrevivência de organismos da fauna e da flora aquática, pois esse parâmetro serve como uma indicação da qualidade de vida de um corpo aquático. Os resultados das medidas de DQO encontram-se apresentadas nas tabelas 3 e 4.

Os valores de DQO encontrados apresentaram valores similares aos do estado de São Paulo (CETESB, 2002) e abaixo dos valores encontrados para rios do estado de Minas Gerais (ALMEIDA NETO, 2003). Isto é uma indicação da presença de baixas concentrações de substâncias oxidáveis pelo  $K_2Cr_2O_7$ , empregado como oxidante nos testes de DQO. Tais substâncias incluem a matéria orgânica biodegradável e não biodegradável e íons com estados de oxidação inferiores (PEREIRA, 2000).

Embora este parâmetro, em ambientes aquáticos, possa influenciar diretamente em uma série de reações, não foram encontradas variações bruscas que necessitassem de argumentação, pois as localidades amostradas apresentaram valores de DQO muito baixos.

Tabela 3 – Valores da demanda química de oxigênio na fração solúvel

DQO mg O <sub>2</sub> / L <sup>a</sup>	
RJU <sup>b</sup>	3 <sup>f</sup> – 77 <sup>g</sup>
RJ <sup>c</sup>	3 – 28
RU <sup>d</sup>	30 – 250
RA <sup>e</sup>	14 - 419
1 <sup>a</sup> coleta	
Pontos de coleta	
1	6,9 ± 0,5
2	58 ± 1,8
3	27 ± 0,01
4	26 ± 1,2
5	20 ± 7,1
6	27 ± 7,3
7	ND <sup>h</sup>
8	13 ± 1,8
9	ND
10	13 ± 5
11	32 ± 3
12	27 ± 2
13	19 ± 1
Mina	ND

<sup>a</sup> Média de três repetições + desvio padrão. <sup>b,c</sup> Rios Jundiaí e Jaguari respectivamente (São Paulo) (CETESB, 2002). <sup>d,e</sup> Ribeirões Ubá e Açude (Minas Gerais) (ALMEIDA NETO, 2003). <sup>f</sup> Menor valor. <sup>g</sup> Maior valor. ND<sup>h</sup> (não detectado).

Tabela 4 – Valores da demanda química de oxigênio na fração solúvel

	DQO mg O <sub>2</sub> / L <sup>a</sup>
RJU <sup>b</sup>	3 <sup>f</sup> – 77 <sup>g</sup>
RJ <sup>c</sup>	3 – 28
RU <sup>d</sup>	30 – 250
RA <sup>e</sup>	14 - 419
2 <sup>a</sup> coleta	
Pontos de coleta	
1	6,9 + 0,5
2	47 + 1,5
3	27 + 0,1
4	19 + 1,1
5	22 + 0,8
6	21 + 1,0
7	27 + 0,6
8	41 + 2,3
9	43 + 2,1
10	28 + 1,2
11	46 + 2,0
12	22 + 1,4
13	15 + 0,7
AP 1 <sup>g</sup>	ND <sup>h</sup>
AP 2	ND
AP 3	ND

<sup>a</sup> Média de três repetições + desvio padrão. <sup>b,c</sup> Rios Jundiáí e Jaguari respectivamente (São Paulo) (CETESB, 2002). <sup>d,e</sup> Ribeirões Ubá e Açude (Minas Gerais) (ALMEIDA NETO, 2003). <sup>f</sup> Menor valor. <sup>g</sup> Maior valor. ND<sup>h</sup> (não detectado). <sup>g</sup> Água potável utilizada para o consumo humano e coletadas nas torneiras de residências.

#### **4.1.3. Concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn**

As concentrações totais de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn, nas amostras de águas coletadas nas localidades monitoradas encontram-se, respectivamente, nas tabelas 5, 6, 7 e 8.

Para termos de comparação foram utilizados valores para águas de classe 2 estabelecidos pela Legislação Brasileira (CONAMA, 2005) e para água potável utilizaram-se os valores estabelecidos pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2004). Os rios de regiões industrializadas do Estado de Minas Gerais (ALMEIDA NETO, 2003; PEREIRA, 2000), minas subterrâneas, poços artesianos e nascentes das cidades de Ouro Preto e Mariana localizados no Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA, 2004) e rios da região Amazônica degradados por atividades garimpeiras (MAURICE BOURGOIN et al., 2000) também foram utilizados para comparação.

No Quadrilátero Ferrífero, o abastecimento público de água é feito principalmente com a captação de águas das bacias hidrográficas do alto Rio das Velhas e do Rio doce. Nos municípios de Ouro Preto e Mariana o abastecimento público é feito através da captação superficial, de nascentes e em Ouro Preto também são utilizadas águas subterrâneas provenientes de antigas minas de ouro. As populações dessas localidades também coletam água de pequenas nascentes nas encostas dos morros, principalmente nos distritos distantes da sede do município (BORBA et al., 2004).

As concentrações de Al, Fe e Mn apresentaram altos valores ao longo das localidades estudadas, refletindo assim a presença de minerais constituídos por esses elementos, que através do processo de extração ou intemperismo podem chegar a superfície terrestre e serem lixiviados através dos corpos aquáticos. O Fe na maioria das vezes está associado ao manganês, e confere a água um sabor amargo adstringente e coloração amarela e turva (MACEDO, 2005). Além disso a presença de uma indústria de fundição de Alumínio presente nas proximidades das localidades 2 e 3, como citado anteriormente, pode também contribuir para o

Tabela 5 – Concentração total de metais em amostras de água

	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>										
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
VPLB <sup>b</sup>	100		1	50	9			100	25	30	180
RU <sup>c</sup>		4010 - 9810	< 5 <sup>g</sup>	< 3	<1 - 54	1085 - 8530	2146 - 2820		< 2 - 58	< 5	
RM <sup>d</sup>	6060 <sup>e</sup> – 303200 <sup>f</sup>	290 - 2290	< 1	12 - 48	10 - 94	1620 - 354000	810 - 1590		< 10 - 106	< 10	100 - 354000
Pontos de coleta	1 <sup>a</sup> coleta										
1	500 ± 10	21000 ± 230	< 4	< 13	< 7	< 10	4200 ± 31	< 4	< 20	< 20	< 2
2	360 ± 12	25000 ± 190	< 4	< 13	< 7	270 ± 20	4100 ± 95	280 ± 10	< 20	< 20	< 2
3	270 ± 10	8200 ± 140	< 4	< 13	< 7	390 ± 6	3300 ± 48	160 ± 20	< 20	< 20	< 2
4	210 ± 10	8000 ± 54	< 4	< 13	< 7	550 ± 40	3900 ± 57	340 ± 50	< 20	< 20	< 2
5	290 ± 10	4700 ± 15	< 4	< 13	< 7	1100 ± 80	4200 ± 70	710 ± 20	< 20	< 20	< 2
6	250 ± 15	4300 ± 10	< 4	< 13	< 7	750 ± 14	3200 ± 38	620 ± 20	< 20	< 20	< 2
7	210 ± 10	2600 ± 10	< 4	< 13	< 7	530 ± 40	2700 ± 60	480 ± 60	< 20	< 20	< 2
8	260 ± 40	2200 ± 27	< 4	< 13	< 7	460 ± 20	2000 ± 22	210 ± 11	< 20	< 20	< 2
9	150 ± 20	1400 ± 70	< 4	< 13	< 7	540 ± 20	1500 ± 90	100 ± 10	< 20	< 20	< 2
10	< 70	1300 ± 10	< 4	< 13	< 7	520 ± 20	1800 ± 17	150 ± 10	< 20	< 20	< 2
11	< 70	950 ± 20	< 4	< 13	< 7	460 ± 20	1400 ± 16	280 ± 20	< 20	< 20	< 2
12	< 70	1000 ± 21	< 4	< 13	< 7	680 ± 30	1400 ± 60	220 ± 30	< 20	< 20	< 2
13	< 70	1200 ± 30	< 4	< 13	< 7	860 ± 30	1400 ± 30	350 ± 2	< 20	< 20	< 2
Nascente	< 70	2800 ± 20	< 4	< 13	< 7	190 ± 5	840 ± 40	< 4	< 20	< 20	< 2

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Valores permitidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2005). <sup>c,d</sup> Ribeirões Ubá e Muriaé respectivamente (Minas Gerais) (ALMEIDA NETO, 2003; PEREIRA, 2000). <sup>e</sup> Menor valor. <sup>f</sup> Maior valor. <sup>g</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção



Tabela 6 – Concentração total de metais em amostras de água

	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>										
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
VPLB <sup>b</sup>	100		1	50	9			100	25	30	180
RU <sup>c</sup>		4010 - 9810	< 5 <sup>g</sup>	< 3	<1 - 54	1085 - 8530	2146 - 2820		< 2 - 58	< 5	
RM <sup>d</sup>	6060 <sup>e</sup> – 303200 <sup>f</sup>	290 - 2290	< 1	12 - 48	10 - 94	1620 - 354000	810 - 1590		< 10 - 106	<10	100 - 354000
Pontos de coleta	2 <sup>a</sup> coleta										
1	580 ± 30	24000 ± 280	< 4	< 13	< 7	< 10	4300 ± 30	< 4	< 20	< 20	< 2
2	34 00 ± 23	41000 ± 140	< 4	< 13	< 7	< 10	2700 ± 170	640 ± 10	< 20	< 20	< 2
3	5300 ± 22	29000 ± 190	< 4	< 13	< 7	930 ± 20	3900 ± 14	1000 ± 110	< 20	< 20	< 2
4	5500 ± 33	34000 ± 80	< 4	< 13	< 7	870 ± 11	9900 ± 150	1400 ± 60	< 20	< 20	< 2
5	7900 ± 75	21000 ± 200	< 4	< 13	< 7	1400 ± 60	4200 ± 22	1600 ± 50	< 20	< 20	< 2
6	9200 ± 28	54000 ± 140	< 4	< 13	< 7	3600 ± 37	3100 ± 12	2100 ± 80	< 20	< 20	< 2
7	13000 ± 150	17000 ± 58	< 4	< 13	< 7	5500 ± 77	4200 ± 22	1600 ± 70	< 20	< 20	< 2
8	10000 ± 38	21000 ± 98	< 4	< 13	< 7	800 ± 20	2900 ± 110	530 ± 40	< 20	< 20	< 2
9	2200 ± 23	9400 ± 44	< 4	< 13	< 7	2900 ± 90	1900 ± 150	390 ± 30	< 20	< 20	< 2
10	7700 ± 51	21000 ± 180	< 4	< 13	< 7	5300 ± 60	2400 ± 150	800 ± 50	< 20	< 20	< 2
11	10000 ± 66	17000 ± 160	< 4	< 13	< 7	13000 ± 12	1700 ± 110	910 ± 20	< 20	< 20	< 2
12	16000 ± 35	29000 ± 49	< 4	< 13	< 7	11000 ± 10	3300 ± 140	1100 ± 120	< 20	< 20	< 2
13	8400 ± 48	19000 ± 120	< 4	< 13	< 7	6400 ± 24	2600 ± 160	1200 ± 20	< 20	< 20	< 2
AP 1 <sup>i</sup>	7400 ± 66	15000 ± 120	< 4	< 13	< 7	< 10	1300 ± 100	880 ± 70	< 20	< 20	< 2
AP 2	8400 ± 28	7400 ± 29	< 4	< 13	< 7	< 10	1100 ± 90	860 ± 40	< 20	< 20	< 2
AP 3	10000 ± 16	13000 ± 67	< 4	< 13	< 7	< 10	980 ± 30	210 ± 10	< 20	< 20	< 2

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Valores permitidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2005). <sup>c,d</sup> Ribeirões Ubá e Muriaé respectivamente (Minas Gerais) (ALMEIDA NETO, 2003; PEREIRA, 2000). <sup>e</sup> Menor valor. <sup>f</sup> Maior valor. <sup>g</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>i</sup> Água potável utilizada para o consumo humano e coletadas nas torneiras de residências.

Tabela 7 – Concentração total de As e Hg em amostras de água

	Concentração de As em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>	Concentração de Hg em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>
VPLB <sup>b</sup>	10	2,0
VPLB <sup>c</sup>	10	1,0
MQF <sup>d</sup>	2 <sup>f</sup> – 2980 <sup>g</sup>	
RZ <sup>e</sup>		2,2 – 11
Pontos de coleta	1 <sup>a</sup> coleta	
1	< 0,2 <sup>h</sup>	< 0,2
2	7,0 $\pm$ 0,26	2,2 $\pm$ 0,02
3	3,3 $\pm$ 0,16	3,5 $\pm$ 0,12
4	6,3 $\pm$ 0,14	2,7 $\pm$ 0,69
5	26 $\pm$ 4,0	2,7 $\pm$ 0,40
6	27 $\pm$ 1,5	3,6 $\pm$ 0,03
7	17 $\pm$ 0,29	3,8 $\pm$ 0,18
8	16 $\pm$ 2,1	5,1 $\pm$ 0,53
9	4,5 $\pm$ 0,45	0,50 $\pm$ 0,10
10	7,0 $\pm$ 0,26	5,7 $\pm$ 0,26
11	10 $\pm$ 1,2	5,5 $\pm$ 0,48
12	8,6 $\pm$ 1,0	5,6 $\pm$ 0,35
13	6,8 $\pm$ 1,0	5,4 $\pm$ 0,38
Mina	< 0,2	< 0,2

<sup>a</sup> Média de 3 repetições  $\pm$  desvio padrão. <sup>b</sup> Valores permitidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2005). <sup>c</sup> valores permitidos pela legislação brasileira (água potável) (BRASIL, 2004). <sup>d</sup> Minas do Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA et al., 2004). <sup>e</sup> Rio Zongo – AM (MAURICE-BOURGOIN et al., 2000) <sup>f</sup> Menor valor. <sup>g</sup> Maior valor. <sup>h</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Tabela 8 – Concentração total de As e Hg em amostras de água

	Concentração de As em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>	Concentração de Hg em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>
VPLB <sup>b</sup>	10	2,0
VPLB <sup>c</sup>	10	1,0
MQF <sup>d</sup>	2 <sup>f</sup> – 2980 <sup>g</sup>	
RZ <sup>e</sup>		2,2 – 11
Pontos de coleta	2 <sup>a</sup> coleta	
1	< 0,2 <sup>h</sup>	< 0,2
2	26 ± 0,20	3,2 ± 0,11
3	51 ± 0,94	2,7 ± 0,21
4	54 ± 0,76	2,9 ± 0,08
5	61 ± 0,66	3,1 ± 0,17
6	30 ± 0,48	2,4 ± 0,18
7	46 ± 0,79	5,0 ± 0,38
8	42 ± 0,86	6,0 ± 0,30
9	12 ± 0,69	3,5 ± 0,47
10	30 ± 0,74	6,0 ± 0,35
11	13 ± 0,89	6,0 ± 0,61
12	23 ± 0,77	5,8 ± 0,32
13	10 ± 0,28	5,6 ± 0,37
AP 1 <sup>i</sup>	18 ± 0,73	2,2 ± 0,18
AP 2	11 ± 0,76	2,3 ± 0,26
AP 3	5,4 ± 0,22	2,0 ± 0,08

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Valores permitidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2005). <sup>c</sup> valores permitidos pela legislação brasileira (água potável) (BRASIL, 2004). <sup>d</sup> Minas do Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA et al., 2004). <sup>e</sup> Rio Zongo (MAURICE-BOURGOIN et al., 2000). <sup>f</sup> Menor valor. <sup>g</sup> Maior valor. <sup>h</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>i</sup> Água potável utilizada para o consumo humano e coletadas nas torneiras de residências

aumento do Al solúvel na água e no material em suspensão.

As altas concentrações de Ca e Mg nas localidades estudadas se devem a presença de pedreira de calcário dolomítico na região (ponto 1) e ao lançamento de esgoto doméstico principalmente nas cidades que se situam ao longo dos trechos estudados e também pelo carreamento destes nutrientes, presentes em corretivos de acidez do solo na região, devido a atividades agrícolas.

A maioria dos pontos amostrados, apresentaram altas concentrações de As em comparação com os valores máximos permitidos pela Legislação Brasileira (CONAMA, 2005, BRASIL, 2004). A região também é muito rica em minerais sulfetados formados por As como por exemplo, Arsenopirita e Pirita que podem ser lixiviadas através do ecossistema aquático. Com isto a origem do As nas águas superficiais do Quadrilátero Ferrífero estão associadas ao intemperismo principalmente pela oxidação natural de minerais e principalmente pela atividade antrópica, que se deu por meio do lançamento dos rejeitos de mineração nas drenagens. Estima-se que 390.000 toneladas de As tenham sido lançadas no meio ambiente durante 300 anos de mineração (BORBA et al., 2004).

A presença, a distribuição e as interações do arsênio em águas formam um conjunto mais complexo e dinâmico, como processos de transformações físicas e químicas. Além dos processos biológicos de metilação, demetilação e redução, o comportamento químico do arsênio é influenciado pelo pH e potencial redox da água, além dos processos de adsorção e de dessorção em sedimentos e argilas. Qualquer que seja a forma específica de poluição, como há uma troca entre ar, água, sedimento e solo, as contaminações podem atingir um ambiente como um todo (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

O aumento da concentração de As na estação chuvosa provocou uma degradação na qualidade das águas, devido ao carreamento da poluição ao longo das localidades amostradas. Assim, o As solubilizado pode ser transportado pelas chuvas e alcançar assim as águas superficiais ou se infiltrar nos sedimentos e solos, atingindo desse modo a água subterrânea.

Os valores obtidos para Hg estão acima dos valores permitidos pela Legislação Brasileira (CONAMA, 2005; BRASIL, 2004). Estes dados mostram que

a agressão antrópica ao meio ambiente através de atividades garimpeiras na região, em plena atividade até os dias de hoje, podem estar contribuindo de forma bastante significativa para o aumento de Hg ao longo das localidades estudadas. Ao longo das localidades amostradas várias dragas de garimpos foram vistas além de garimpeiros que faziam a extração manual do ouro, utilizando Hg, contribuindo assim para o aumento desse elemento no ecossistema aquático.

Quando se enfoca a presença do mercúrio em corpos hídricos tem-se, na verdade, que imaginar dois sistemas distintos, separados, mas em profunda interação: a água propriamente dita (fase líquida) e os sedimentos (fase sólida). O teor de mercúrio em um curso d'água pode ser influenciado pelos parâmetros pH e temperatura. A quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, também pode influenciar as interações de complexação e adsorção que podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua atividade biológica potencial (BAIRD, 2002). A distribuição das diversas espécies de mercúrio que entram no sistema aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem nas interfaces ar/água e água/sedimento (MICARONI et al., 2000).

A complexidade da química do Hg deve-se ao fato desse elemento formar vários complexos iônicos solúveis, com variados graus de estabilidade, e a possibilidade da existência de vários estados de oxidação. No entanto, a presença de ácidos orgânicos dissolvidos nos solos e águas dos rios pode oxidar o  $\text{Hg}^0$ , aumentando a sua solubilidade acima dos valores previstos para sistemas inorgânicos, por meio de um mecanismo de dissolução-complexação, e mobilizar o Hg adsorvido aos sedimentos (LACERDA et al., 1999).

Nas águas superficiais, a distribuição do mercúrio dissolvido varia de acordo com a época do ano e com a profundidade da coluna d'água, ocorrendo assim um aumento na concentração de Hg na estação chuvosa.

Predominantemente, na estação chuvosa (2ª coleta), as concentrações da maioria dos elementos apresentaram valores mais acentuados. Isto representa uma resposta imediata a vazão do fluxo do rio, aumento de material inorgânico particulado e, certamente, aumento da altura da coluna d'água.

#### **4.1.4. Concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn no material particulado em suspensão**

As determinações feitas no material particulado em suspensão fornecem informações sobre o conteúdo e transporte de metais ao longo dos cursos d'água, indicando que a contaminação por substâncias tóxicas, pode atingir locais distantes da fonte emissora. O material particulado pode concentrar a maior parte dos metais presentes em águas naturais, sendo importante no transporte desses elementos (ALMEIDA NETO, 2003).

As concentrações dos metais examinados no material particulado em suspensão, do Ribeirão do Carmo e seus afluentes, encontram-se nas tabelas 9, 10, 11 e 12. Para termos de comparação foram utilizados valores obtidos em rios de regiões industrializadas de Minas Gerais (ALMEIDA NETO, 2003; PEREIRA, 2000), valores obtidos na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro) (KEHRING et al., 2002) e valores obtidos na zona portuária do Estado do Amapá (SANTOS et al., 2003).

Alguns elementos como Cr, Cu e Pb apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção da técnica empregada.

Observou-se que nos pontos 1 ao 4 durante a estação seca (1ª coleta) e todos os pontos durante a estação chuvosa (2ª coleta) que os valores da concentração de Al, Fe e Mn estavam elevados. Isso pode ser justificado pela presença de minerais que contêm esses elementos (óxidos de ferro, alumínio e manganês) que fazem parte da composição geológica da região. Além disso existe uma indústria de fundição de Alumínio entre os pontos 2 e 3, que pode estar contribuindo para o aumento desse elemento presente ao longo da região em estudo (BORBA, 2004)

Tabela 9 – Concentração total de metais no material particulado em suspensão

	Concentração em mg Kg <sup>-1</sup> <sup>a</sup>										
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
RU <sup>b</sup>		2093 – 8188	< 0,4	< 0,3	26 – 612	17404 – 57419			<0,2 – 43	<0,4	206 – 778
RM <sup>c</sup>	1334 <sup>d</sup> 208214 <sup>e</sup>	< 0,05 <sup>f</sup> – 252	< 0,4		4 – 141	2504 – 221889	10 – 857		<0,5- 38	<0,5	500 – 7000
Pontos de coleta	<b>1ª coleta</b>										
1	122675 ± 2913	34700 ± 123	35 ± 2,7	<15	< 7,5	1610 ± 2419	1345 ± 34	1394 ± 88	341 ± 5,0	<25	496 ± 3,5
2	123545 ± 2024	15167 ± 882	61 ± 8	<15	<7,5	2160 ± 400	2356 ± 193	432 ± 34	152 ± 35	<25	76 ± 5
3	190644 ± 9862	26225 ± 6918	76 ± 4	<15	<7,5	3500 ± 300	6083 ± 400	328 ± 11	69 ± 4	<25	57 ± 2
4	282840 ± 5041	40588 ± 4800	80 ± 3	<15	<7,5	6450 ± 1300	2970 ± 312	203 ± 15	144 ± 14	<25	1425 ± 333
5	32994 ± 5814	30062 ± 548	29 ± 1	<15	<7,5	5960 ± 950	2456 ± 232	101 ± 15	85 ± 2,4	<25	55 ± 3,0
6	22685 ± 291	26789 ± 432	6 ± 0,2	<15	<7,5	2410 ± 980	2309 ± 123	143 ± 18	99 ± 3,5	<25	39 ± 3,4
7	12444 ± 247	23456 ± 324	43 ± 7	<15	<7,5	1580 ± 100	2134 ± 145	181 ± 13	39 ± 6,1	<25	35 ± 5,3
8	9055 ± 290	19089 ± 235	27 ± 1	<15	<7,5	2420 ± 580	2543 ± 176	<5	49 ± 2,3	<25	40 ± 2,2
9	8280 ± 111	18761 ± 230	56 ± 4	<15	<7,5	3620 ± 190	1964 ± 101	117 ± 8	56 ± 4,3	<25	53 ± 2,1
10	3234 ± 132	13409 ± 109	24 ± 2	<15	<7,5	1870 ± 640	1862 ± 109	170 ± 18	44 ± 3,7	<25	34 ± 3,7
11	2172 ± 213	10987 ± 100	34 ± 5	<15	<7,5	1380 ± 150	1610 ± 12	216 ± 30	170 ± 10	<25	176 ± 12
12	1239 ± 123	9854 ± 34	34 ± 1	<15	<7,5	2190 ± 180	1349 ± 34	221 ± 22	91 ± 11	<25	81 ± 13
13	1112 ± 12	8569 ± 32	34 ± 2	<15	<7,5	5360 ± 830	1212 ± 17	347 ± 14	54 ± 5,0	<25	41 ± 5,4
Nascente	< 75	< 25	<5,0	<15	<7,5	< 15	< 7,5	<5	< 25	<25	<2,5

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b,c</sup> Ribeirões Ubá e Muriaé respectivamente (Minas Gerais) (ALMEIDA NETO, 2003; PEREIRA, 2000)

<sup>d</sup> Menor valor. <sup>e</sup> Maior valor. <sup>f</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Tabela 10 – Concentração total de metais no material particulado em suspensão

	Concentração em mg Kg <sup>-1</sup> <sup>a</sup>										
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
RU <sup>b</sup>		2093 – 8188	< 0,4	< 0,3	26 – 612	17404 – 57419			<0,2 – 43	<0,4	206 – 778
RM <sup>c</sup>	1334 <sup>d</sup> -208214 <sup>e</sup>	< 0,05 <sup>f</sup> – 252	< 0,4		4 – 141	2504 – 221889	10 – 857		<0,5- 38	<0,5	500 – 7000
Pontos de coleta	<b>2ª coleta</b>										
1	122675 ± 2913	34700 ± 123	35 ± 2,7	<15	< 7,5	1568 ± 119	1640 ± 40	1394 ± 88	341 ± 5,0	<25	496 ± 3,5
2	390772 ± 909	60900 ± 424	111 ± 3,9	<15	<7,5	48045 ± 779	2435 ± 189	1208 ± 39	840 ± 8,0	<25	568 ± 2,1
3	323665 ± 343	145975 ± 512	132 ± 16	<15	<7,5	33810 ± 1858	6132 ± 340	1139 ± 14	507 ± 7,0	<25	590 ± 2,1
4	532032 ± 779	173625 ± 922	271 ± 29	<15	<7,5	47267 ± 1903	2809 ± 321	1014 ± 43	1843 ± 8,0	<25	811 ± 15
5	483685 ± 223	147900 ± 321	268 ± 19	<15	<7,5	15377 ± 859	2956 ± 322	1222 ± 16	948 ± 5,6	<25	652 ± 3,6
6	190115 ± 321	85150 ± 375	146 ± 10	<15	<7,5	25492 ± 799	2121 ± 219	1072 ± 33	167 ± 2,0	<25	153 ± 4,2
7	201537 ± 219	162625 ± 863	113 ± 9,1	<15	<7,5	50110 ± 1953	2098 ± 156	1352 ± 11	331 ± 20	<25	153 ± 11
8	244162 ± 618	101800 ± 313	102 ± 7,1	<15	<7,5	14355 ± 416	1908 ± 166	1329 ± 78	264 ± 10	<25	753 ± 18
9	332037 ± 252	192850 ± 421	124 ± 4,6	<15	<7,5	45600 ± 6081	1543 ± 111	1825 ± 21	559 ± 3,5	<25	1114 ± 25
10	258140 ± 252	106550 ± 102	96 ± 4,0	<15	<7,5	22985 ± 1564	1264 ± 98	1669 ± 20	336 ± 5,7	<25	1865 ± 42
11	275862 ± 333	156200 ± 212	193 ± 5,2	<15	<7,5	61060 ± 332	1342 ± 87	2701 ± 19	138 ± 4,9	<25	2558 ± 17
12	354913 ± 665	124350 ± 312	307 ± 18	<15	<7,5	92107 ± 341	1123 ± 78	3336 ± 14	220 ± 9,2	<25	2355 ± 16
13	383782 ± 543	126100 ± 438	302 ± 25	<15	<7,5	22300 ± 512	1098 ± 66	3141 ± 28	640 ± 20	<25	3299 ± 23
AP 1 <sup>g</sup>	371130 ± 232	147050 ± 179	352 ± 18	<15	<7,5	15132 ± 1058	< 7,5	2856 ± 67	520 ± 2,4	<25	1700 ± 35
AP 2	275035 ± 155	193450 ± 326	352 ± 4,4	<15	< 7,5	3890 ± 156	< 7,5	1527 ± 11	223 ± 5,2	<25	1394 ± 33
AP 3	279977 ± 256	158825 ± 378	378 ± 25	<15	<7,5	863 ± 14	< 7,5	2773 ± 40	121 ± 4,0	<25	1391 ± 6,0

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b,c</sup> Ribeirões Ubá e Muriaé respectivamente (Minas Gerais) (ALMEIDA NETO, 2003; PEREIRA, 2000)

<sup>d</sup> Menor valor. <sup>e</sup> Maior valor. <sup>f</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>g</sup> Água potável utilizada para o consumo humano e coletadas nas torneiras de residências.



Tabela 11 – Concentração total de As e Hg no material particulado em suspensão

	Concentração de As em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ <sup>a</sup>	Concentração de Hg em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ <sup>a</sup>
BG <sup>b</sup>		61 <sup>d</sup> – 380 <sup>e</sup>
ZPA <sup>c</sup>	0,5 - 1970	
Pontos de coleta		1 <sup>a</sup> coleta
1	< 100 <sup>f</sup>	< 250
2	659 ± 60	27166 ± 3215
3	573 ± 38	18214 ± 2131
4	570 ± 51	10413 ± 915
5	9148 ± 441	4700 ± 222
6	8836 ± 745	1983 ± 832
7	9264 ± 1025	832 ± 36
8	10844 ± 639	1815 ± 133
9	11085 ± 670	420 ± 38
10	10271 ± 728	18840 ± 1721
11	9237 ± 841	15413 ± 1212
12	8232 ± 731	10432 ± 1001
13	7977 ± 321	3213 ± 234
Mina	< 100	< 250

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Baía de Guanabara (KEHRIG, 2002). <sup>c</sup> Zona portuária do Estado do Amapá (SANTOS et al, 2003). <sup>d</sup> Menor valor. <sup>e</sup> Maior valor. <sup>f</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Tabela 12 – Concentração total de As e Hg no material particulado em suspensão

	Concentração de As em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ <sup>a</sup>	Concentração de Hg em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ <sup>a</sup>
BG <sup>b</sup>		61 <sup>d</sup> – 380 <sup>e</sup>
ZPA <sup>c</sup>	0,5 - 1970	
Pontos de coleta		2 <sup>a</sup> coleta
1	< 100 <sup>f</sup>	< 250
2	2684 ± 102	2196 ± 47
3	9835 ± 115	1189 ± 21
4	10956 ± 195	1599 ± 96
5	15597 ± 86	2161 ± 20
6	7713 ± 219	757 ± 20
7	11571 ± 58	2002 ± 54
8	7388 ± 71	2209 ± 57
9	637 ± 10	1658 ± 68
10	5067 ± 105	1866 ± 27
11	7653 ± 93	2021 ± 19
12	7862 ± 50	2875 ± 13
13	8311 ± 194	4272 ± 60
AP 1 <sup>g</sup>	3358 ± 103	1471 ± 89
AP 2	2958 ± 71	1477 ± 13
AP 3	709 ± 18	1195 ± 48

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Baía de Guanabara (KEHRIG, 2002). <sup>c</sup> Zona portuária do Estado do Amapá (SANTOS et al, 2003). <sup>d</sup> Menor valor. <sup>e</sup> Maior valor. <sup>f</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>g</sup> Água potável utilizada para o consumo humano e coletadas nas torneiras de residências.

Os valores obtidos para As (Quadro 11 e 12) se encontram elevados a partir do ponto 2, pois o As encontra-se retido no material particulado em suspensão. A presença do As em minerais que compõem o Quadrilátero Ferrífero como a Arsenopirita e Pirita que pela atividade de mineração do ouro, o minério contendo As é trazido à superfície, e por processos como o de lixiviação, o As é liberado para o meio ambiente podendo elevar a sua concentração a níveis críticos nas superfícies de sedimentos e posteriormente até as águas, onde esse As é carregado através do material particulado em suspensão, podendo chegar a localidades distantes das fontes poluidoras (BORBA et al., 2000).

A partir do ponto 2 tem-se também valores de mercúrio elevados. Isto mostra um aumento do material particulado em suspensão que por sua vez serve como importante meio de transporte físico para o Hg, sendo que a importância do material particulado em suspensão nas águas dos rios, deve-se a retenção do Hg pela fração fina ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ), evidenciando assim que em águas contaminadas, o Hg encontra-se predominantemente ligado ao material particulado devido a formação de grande quantidade de complexos e quelantes com o material orgânico (MELAMED et al., 2002).

O aumento da concentração de As e Hg observado na estação chuvosa ocasionou uma queda no nível da qualidade da água. Isto pode ter sido ocasionado devido ao carregamento da contaminação ao longo das localidades estudadas. Com isso o As e Hg presentes no material particulado podem ser transportados pelas chuvas e alcançar assim águas superficiais ou se infiltrar em sedimentos e solos podendo atingir os lençóis freáticos.

#### 4.1.5. Coeficiente de distribuição (Kd)

Os valores de Kd obtidos neste estudo estão apresentados nas tabelas 13, 14, 15 e 16. Em alguns pontos de coleta, o coeficiente de distribuição apresentou, para alguns elementos como Al, As, Ca, Fe, Hg, Mg e Mn, grandes variações. Este fato pode ser atribuído à complexidade do quadro de contaminação dos ecossistemas aquáticos das regiões estudadas. A influência de descargas intermitentes de esgotos “in natura”, o fato da região ser muito rica em minerais de Al, Fe, Mn e As, bem como atividades garimpeiras devem ser consideradas.

Observa-se que valores de Kd, nas localidades estudadas apresentaram, para um mesmo elemento, grandes variações.

Uma situação de igual partição do metal entre o material particulado em suspensão e a água é observada quando o valor de Kd é igual à unidade. De modo geral, alguns valores de Kd ficaram muito afastados da unidade, refletindo a importância do material particulado no transporte de espécies metálicas nos cursos d'água examinados. Os valores dos coeficientes de distribuição examinados mostram que o material particulado em suspensão é um importante veículo transportador de metais nos corpos hídricos.

Percebe-se que na segunda coleta que os valores de Kd, para alguns elementos, se mantêm elevados até o último ponto, isso mostra a influência da estação chuvosa onde os elementos tendem a ser transportados ao longo do curso d'água podendo chegar a locais distantes do problema.

Os altos valores de Kd encontrados para os elementos Al e Fe, deve-se à presença destes elementos como constituintes na fração mineral de solos e sedimentos de corrente, tais como a caulinita, gibbsita, goethita, hematita, etc. A ocorrência de Ca e Mg deve ser atribuída à presença de rochas dolomíticas na região (ponto 1), podendo ser também decorrente do transporte de calcário, de aplicação comum em áreas utilizadas para agricultura.

Tabela 13 – Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para os metais

Pontos de coleta	Kd (L Kg <sup>-1a</sup> )										
	1ª coleta										
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
1	613375 ± 67	3154 ± 10	ND	ND	ND	ND	1345 ± 18	ND	ND	ND	ND
2	686361 ± 99	843 ± 9,0	ND	ND	ND	10800 ± 23	736 ± 11	2541 ± 23	ND	ND	ND
3	953220 ± 76	4230 ± 32	3800 ± 32	ND	ND	14000 ± 78	2340 ± 13	3644 ± 33	ND	ND	ND
4	314267 ± 58	2358 ± 23	ND	ND	ND	20156 ± 37	1350 ± 20	752 ± 12	ND	ND	ND
5	299945 ± 87	766 ± 12	1450 ± 12	ND	ND	16556 ± 56	2345 ± 23	194 ± 11	ND	ND	ND
6	222323 ± 76	657 ± 13	ND	ND	ND	6886 ± 43	1345 ± 12	280 ± 9,8	ND	ND	ND
7	123098 ± 123	564 ± 12	2150 ± 15	ND	ND	4158 ± 26	1267 ± 11	489 ± 12	ND	ND	ND
8	156098 ± 112	456 ± 10	900 ± 10	ND	ND	6205 ± 54	1123 ± 22	ND	ND	ND	ND
9	98745 ± 76	432 ± 11	2800 ± 17	ND	ND	13923 ± 23	1098 ± 11	2340 ± 20	ND	ND	ND
10	95764 ± 98	356 ± 19	400 ± 9,0	ND	ND	5194 ± 11	1087 ± 19	1214 ± 18	ND	ND	ND
11	87654 ± 65	245 ± 9,0	ND	ND	ND	3632 ± 10	1001 ± 15	1350 ± 17	ND	ND	ND
12	72096 ± 83	234 ± 4,5	ND	ND	ND	4867 ± 26	985 ± 9,8	1228 ± 16	ND	ND	ND
13	55467 ± 13	198 ± 10	ND	ND	ND	6233 ± 21	989 ± 12	1388 ± 22	ND	ND	ND
Nascente	ND <sup>b</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> não detectado (< limite de detecção)

Tabela 14 – Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para os metais

Pontos de coleta	Kd (L Kg <sup>-1a</sup> )										
	2ª coleta										
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
1	490700 ± 97	2479 ± 32	ND <sup>b</sup>	ND	ND	ND	1491 ± 12	ND	ND	ND	ND
2	144730 ± 89	2768 ± 23	ND	ND	ND	ND	1873 ± 11	2570 ± 32	ND	ND	ND
3	89907 ± 87	10426 ± 22	6600 ± 22	ND	ND	338100 ± 87	2666 ± 13	1604 ± 29	ND	ND	ND
4	113198 ± 65	7892 ± 43	9033 ± 27	ND	ND	278041 ± 95	666 ± 10	845 ± 19	ND	ND	ND
5	80614 ± 23	11377 ± 64	6700 ± 31	ND	ND	37505 ± 43	1345 ± 19	815 ± 18	ND	ND	ND
6	27159 ± 34	2838 ± 38	3650 ± 30	ND	ND	49984 ± 32	1298 ± 18	510 ± 15	ND	ND	ND
7	22645 ± 65	10842 ± 77	1883 ± 18	ND	ND	56303 ± 55	1236 ± 16	901 ± 13	ND	ND	ND
8	313028 ± 88	5988 ± 44	ND	ND	ND	41014 ± 44	1210 ± 18	3408 ± 20	ND	ND	ND
9	255413 ± 77	29220 ± 18	ND	ND	ND	134118 ± 88	1187 ± 13	8690 ± 17	ND	ND	ND
10	92193 ± 34	9686 ± 45	ND	ND	ND	39629 ± 39	1115 ± 11	3338 ± 13	ND	ND	ND
11	114942 ± 54	12015 ± 33	ND	ND	ND	185030 ± 23	1032 ± 10	7717 ± 16	ND	ND	ND
12	95922 ± 66	7772 ± 19	ND	ND	ND	66264 ± 11	987 ± 5,8	5853 ± 14	ND	ND	ND
13	62915 ± 63	38212 ± 42	ND	ND	ND	42075 ± 19	873 ± 8,5	4303 ± 11	ND	ND	ND
AP 1 <sup>c</sup>	58909 ± 76	15644 ± 11	ND	ND	ND	ND	865 ± 5,9	5193 ± 21	ND	ND	ND
AP 2	35261 ± 21	55271 ± 22	ND	ND	ND	ND	723 ± 10	2727 ± 18	ND	ND	ND
AP 3	29471 ± 12	63530 ± 11	ND	ND	ND	ND	ND	17331 ± 13	ND	ND	ND

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> não detectado (< limite de detecção). <sup>c</sup> Água potável utilizada para consumo humano e coletadas nas torneiras de residências.

Tabela 15 – Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para As e Hg

Pontos de coleta	Kd (L Kg <sup>-1 a</sup> )	
	As	Hg
	1ª coleta	
1	ND <sup>b</sup>	ND
2	127 ± 10	16979 ± 55
3	179 ± 2,5	7919 ± 28
4	98 ± 4,7	4165 ± 50
5	398 ± 6,7	2238 ± 35
6	421 ± 12	661 ± 13
7	662 ± 23	238 ± 10
8	904 ± 43	363 ± 11
9	1820 ± 34	1024 ± 9,0
10	1975 ± 12	3555 ± 45
11	1539 ± 34	2964 ± 18
12	1395 ± 43	1968 ± 23
13	2417 ± 21	630 ± 8,4
Nascente	ND	ND

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Não detectado (< limite de detecção)

Tabela 16 – Valores do coeficiente de distribuição (Kd) para As e Hg

Pontos de coleta	Kd (L Kg <sup>-1 a</sup> )	
	As	Hg
	2ª coleta	
1	ND <sup>b</sup>	ND
2	103 ± 5,6	732 ± 5,6
3	214 ± 6,9	457 ± 4,5
4	219 ± 12	799 ± 8,7
5	300 ± 9,7	900 ± 4,3
6	227 ± 7,8	505 ± 10
7	269 ± 14	409 ± 8,6
8	194 ± 11	409 ± 7,9
9	14 ± 1,2	553 ± 12
10	188 ± 5,5	415 ± 5,8
11	696 ± 9,8	561 ± 9,3
12	414 ± 16	757 ± 8,6
13	831 ± 14	1124 ± 13
AP 1 <sup>c</sup>	224 ± 9,5	774 ± 8,6
AP 2	311 ± 8,4	777 ± 5,9
AP 3	177 ± 3,2	747 ± 7,1

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Não detectado (< limite de detecção). <sup>c</sup> Água potável utilizada para o consumo humano e coletadas nas torneiras de residências.

#### 4.1.6. Especificação de arsênio

Atualmente, sabe-se que a determinação da concentração total de um elemento é uma informação limitada, especialmente sobre seu comportamento no meio ambiente e sobre os possíveis danos que ele pode causar a saúde. Embora o conhecimento da concentração total de um elemento ainda seja muito útil, é essencial, a determinação nas quais o elemento está distribuído. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente (BARRA et al., 2000).

Por isto surgiu a necessidade de se desenvolver métodos analíticos que ajudem a diferenciar essas formas. A determinação seletiva de arsênio tem despertado interesse em muitos laboratórios, e vários métodos vêm sendo desenvolvidos para determinação de arsênio inorgânico, orgânico e total em diferentes tipos de compartimentos ambientais como águas, solos, sedimentos, alimentos, plantas e materiais biológicos. Por isso, para estimar o risco envolvido, com a presença de As, precisam ser levados em consideração variação na toxicidade, no transporte e na biodisponibilidade, que são dependentes das formas químicas na qual o arsênio está presente.

O arsênio pode ser encontrado em águas naturais dissolvido principalmente em formas inorgânicas e orgânicas. Muitas espécies com diferentes características químicas e toxicológicas podem ser formadas, dependendo principalmente do pH e condições de oxidação e redução. O arsênio é encontrado predominantemente nos estados de oxidação (III) e (V), mas pode ser encontrado também na forma metilada como o ácido dimetilarsínico (DMA) (QUINÁIA et al., 2001).

Os valores das concentrações de As(III), As(V) e DMA encontram-se respectivamente nas tabelas 17 e 18.

Os valores de As(V) obtidos foram maiores do que as formas de As(III) e DMA. Sabe-se que as formas inorgânicas do As são cerca de 60 vezes mais tóxicas do que as formas metiladas, a espécie As(III) é cerca de 100 vezes mais tóxica do que a espécie As(V), mas esta pode ser reduzida a espécie (III), nos

corpos hídricos que por sua vez pode chegar ao corpo humano no corpo humano (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

A maioria dos pontos avaliados apresentaram valores de As maiores que os permitidos pela legislação para águas de classe 2 ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (CONAMA, 2005) , e uma das residências onde foram coletadas as amostras apresentou valor de As acima do permitido para água potável ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (BRASIL, 2004). Isto deve-se ao fato destes pontos estarem localizados na região de Ouro Preto e Mariana onde a intensa mineração ocorrida nesta região durante 3 séculos contribuiu de forma significativa para esse aumento, pois essas atividades provocaram o lançamento de rejeitos arseníferos que constituem algumas rochas existentes na região, nas drenagens dos rios e minas subterrâneas.

Um ponto que a legislação não faz referência é a forma em que o arsênio se encontra, quando sabe-se que algumas formas são muito mais tóxicas. Soma-se isto, a grande dificuldade de fiscalização dos órgãos competentes.

O aumento da concentração de As durante a estação chuvosa (2ª coleta) pode ser justificado pelo carreamento da poluição ao longo dos pontos de coleta, sendo assim o As solubilizado pode ser transportado por ação das chuvas e alcançar locais distantes da fonte poluidora.



Tabela 17 – Especificação de As em amostras de água

	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>			
	As(III)	As(V)	DMA	As(III) + As(V) + DMA <sup>b</sup>
MQF <sup>c</sup>	1 <sup>d</sup> – 86 <sup>e</sup>	3 - 2894		
Pontos de coleta	1 <sup>a</sup> coleta			
1	< 0,2 <sup>f</sup>	< 0,2	< 0,1	< 0,2
2	0,95 ± 0,08	4,2 ± 0,1	< 0,1	5,2 ± 0,2
3	0,63 ± 0,05	2,4 ± 0,5	0,16 ± 0,01	3,2 ± 0,6
4	1,2 ± 0,1	4,4 ± 0,3	0,19 ± 0,02	5,8 ± 0,4
5	4,8 ± 0,5	17 ± 1,8	1,0 ± 0,01	23 ± 2,3
6	4,6 ± 0,3	16 ± 0,9	0,41 ± 0,03	21 ± 1,2
7	2,9 ± 0,4	11 ± 1,2	0,22 ± 0,03	14 ± 1,6
8	2,2 ± 0,2	10 ± 0,8	0,22 ± 0,02	12 ± 1,0
9	0,91 ± 0,07	1,3 ± 0,1	0,13 ± 0,01	2,3 ± 0,2
10	1,4 ± 0,3	3,7 ± 0,4	0,13 ± 0,01	5,2 ± 0,7
11	1,6 ± 0,2	4,4 ± 0,6	< 0,1	6,0 ± 0,8
12	1,5 ± 0,1	4,4 ± 0,7	< 0,1	5,9 ± 0,8
13	0,48 ± 0,5	2,7 ± 0,2	0,1 ± 0,01	3,3 ± 0,7
Nascente	< 0,2	< 0,2	< 0,1	< 0,2

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Ácido dimetilarstínico. <sup>c</sup> Minas do Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA et al., 2004). <sup>d</sup> Menor valor. <sup>e</sup> Maior valor. <sup>f</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Tabela 18 – Especificação de As em amostras de água

Pontos de coleta	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>			
	As(III)	As(V)	DMA	As(III) + As(V) + DMA <sup>b</sup>
MQF <sup>c</sup>	1 <sup>d</sup> – 86 <sup>e</sup>	3 - 2894		
Pontos de coleta	2 <sup>a</sup> coleta			
1	< 0,2 <sup>f</sup>	< 0,2	< 0,1	< 0,2
2	6,5 ± 0,54	17 ± 1,2	2,5 ± 0,11	26 ± 1,8
3	7,2 ± 0,45	36 ± 2,5	2,8 ± 0,09	46 ± 3,0
4	11 ± 1,0	35 ± 2,6	3,7 ± 0,15	50 ± 3,7
5	6,3 ± 0,34	41 ± 3,1	4,7 ± 0,28	52 ± 3,7
6	8,4 ± 0,67	24 ± 1,3	1,6 ± 0,08	34 ± 2,0
7	8,3 ± 0,57	33 ± 2,1	1,8 ± 0,09	43 ± 2,8
8	6,3 ± 0,35	30 ± 1,7	1,5 ± 0,07	38 ± 2,1
9	7,8 ± 0,49	35 ± 2,8	1,2 ± 0,07	44 ± 3,4
10	3,6 ± 0,23	23 ± 1,9	0,5 ± 0,03	27 ± 2,2
11	2,3 ± 0,11	8,0 ± 0,56	0,3 ± 0,01	11 ± 0,68
12	6,0 ± 0,19	11 ± 0,12	1,6 ± 0,09	19 ± 0,40
13	3,0 ± 0,24	7,0 ± 0,66	0,2 ± 0,01	10 ± 0,91
AP 1 <sup>g</sup>	4,8 ± 0,32	10 ± 0,98	0,5 ± 0,01	15 ± 1,3
AP 2	2,0 ± 0,19	7,0 ± 0,37	0,5 ± 0,01	9,5 ± 0,57
AP 3	1,0 ± 0,10	2,8 ± 0,18	0,1 ± 0,01	4,0 ± 0,29

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Ácido dimetilarsínico. <sup>c</sup> Minas do Quadrilátero Ferrífero – MG (BORBA et al., 2004). <sup>d</sup> Menor valor. <sup>e</sup> Maior valor. <sup>f</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção. <sup>g</sup> Água potável utilizada para o consumo humano e coletadas nas torneiras de residências.

## **4.2. ANÁLISE DE SEDIMENTO**

### **4.2.1. Caracterização**

#### **4.2.1.1. Umidade**

Os sedimentos são as camadas de partículas minerais e orgânicas, com frequência finamente granuladas, que se encontram em contato com a parte inferior dos corpos de água natural, como lagos, rios e oceanos. Os sedimentos são de grande importância ambiental porque constituem o local onde se depositam muitos produtos químicos, especialmente metais pesados e compostos orgânicos, constituindo assim grandes reservatórios desses materiais, e a partir deles os produtos tóxicos podem ser transferidos para os organismos que habitam essa região. Por isso, a proteção da qualidade dos sedimentos é um componente do gerenciamento global da água. A transferência de poluentes hidrofóbicos para os organismos pode ocorrer por meio de transferência intermediária para a água intersticial, que é a água presente nos poros microscópicos existentes dentro do material que forma o sedimento. Por esta razão, a toxicidade da água intersticial é testada com frequência para determinar os níveis de contaminação nos sedimentos (BAIRD, 2002).

Deste modo é de suma importância a determinação do teor de umidade dos sedimentos. Os valores de umidade se encontram na tabela 19.

Os resultados mostram que a quantidade de água presente nos sedimentos é alta, estando acima de 52%, constituindo assim um importante fator nas transformações que ocorrem nos sedimentos.

Tabela 19 – Umidade das amostras de sedimentos

Pontos de coleta	1ª coleta	2ª coleta
	% UMIDADE	
1	79	79
2	79	78
3	77	74
4	64	68
5	65	66
6	87	83
7	63	61
8	52	52
9	71	68
10	79	78
11	64	63
12	70	77
13	71	69

#### 4.2.1.2. pH

A determinação do pH é uma importante medida que pode ser utilizada na interpretação dos fenômenos que ocorrem nos sedimentos. É um índice que fornece o grau de acidez ou alcalinidade de um extrato aquoso do sedimento. O pH, principalmente em ambientes aquáticos, é capaz de influenciar uma série de reações químicas, alterando o equilíbrio químico e a mobilidade de metais, definindo mecanismos de sorção, tanto na matéria morta quanto em seres vivos. Em geral os cátions de metais pesados são mais móveis em condições ácidas e o aumento do pH em sedimentos, usualmente, diminui a sua biodisponibilidade (PEREIRA, 1995).

Os valores de pH obtidos durante este estudo são mostrados na tabela 20. As amostras de sedimentos apresentaram acidez moderada ( $\text{pH} < 7$ ) em todos os sítios de amostragem. Apesar da importância química desta determinação na avaliação da contaminação de cursos d'água por metais, a Legislação Brasileira (CONAMA, 2005) não estabelece faixas de pH como os fixados para águas.

Os valores de pH medidos em KCl foram menores que os obtidos em água. Tem sido relatado que os menores valores em KCl são devidos à liberação de íons  $H^+$  por troca com o íon  $K^+$ . No entanto, verifica-se que soluções de KCl apresentaram valores de pH inferiores ao da água, em virtude da força iônica.

Tabela 20 – pH nas amostras de sedimentos

Pontos de coleta	1ª coleta		2ª coleta	
	pH			
	H <sub>2</sub> O	KCl	H <sub>2</sub> O	KCl
1	6,0	5,3	5,8	5,0
2	6,9	6,0	6,8	5,9
3	6,6	5,9	6,4	5,6
4	6,8	5,9	6,3	5,7
5	6,1	5,5	6,5	5,8
6	6,4	5,6	6,6	5,9
7	6,4	5,5	6,6	5,9
8	6,9	6,0	6,8	6,0
9	6,5	5,4	6,5	5,9
10	6,4	5,3	6,3	5,6
11	6,2	5,2	6,0	5,3
12	6,4	5,4	6,0	5,4
13	6,2	5,3	6,1	5,5

Mediu-se o pH em KCl porque nas análises de sedimentos utiliza-se a diferença entre o pH em água e o pH em KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, que é chamada de  $\Delta$ pH (delta pH), para se obter uma estimativa da carga líquida do sedimento:

$$\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{\text{água}}$$

Se o valor de  $\Delta$ pH for negativo ( $pH_{KCl} < pH_{\text{água}}$ ) o sedimento tem predominância de cargas negativas, adsorvendo maior quantidade de cátions do que ânions. Isto é observado para as amostras de sedimentos coletadas em nosso estudo. Se o valor de  $\Delta$ pH for positivo ( $pH_{KCl} > pH_{\text{água}}$ ) o sedimento tem predominância de cargas positivas, adsorvendo maior quantidade de ânions do que cátions (TOMÉ Jr, 1997).

No entanto, o pH funciona como um sinal indicador dos níveis de poluição, principalmente por metais pesados. As amostras de sedimentos coletadas apresentam predominância de cargas negativas pois pelos resultados observa-se que o pH em KCl foi menor do que em água. Esses sedimentos podem atrair os cátions dos metais pesados que são incorporados nestes compartimentos e podem apresentar mobilidade ao longo do ecossistema terrestre influenciando em uma série de reações químicas.

Embora esta determinação, em ambientes terrestres, pode influenciar diretamente em uma série de reações, essa determinação não apresentou grandes variações que necessitassem argumentação.

#### **4.2.1.3. Carbono Orgânico e matéria orgânica**

A concentração de carbono orgânico é uma variável importante para o entendimento de fenômenos físico-químicos que ocorrem em ambientes naturais, principalmente no que se refere a distribuição de metais pesados nesses ambientes. Estas substâncias têm grande influência nos ciclos biogeoquímicos de constituintes naturais e antropogênicos nestes ambientes. O teor de carbono orgânico é a quantidade de carbono associado a compostos orgânicos presentes nos sedimentos. É uma fração do carbono total que é retirado da matéria orgânica no sedimento e consiste de resíduos vegetais, animais e microbiológicos (quando frescos ou em todos os estados de decomposição) assim como o húmus, contendo assim muitos nutrientes importantes (BAIRD, 2002).

Os valores de carbono orgânico se encontram na tabela 21. Os teores de carbono orgânico foram considerados baixos (<1%), mas dentro da faixa esperada para sedimentos arenosos.

Tabela 21 – Carbono orgânico das amostras de sedimento

Pontos de coleta	1ª coleta	2ª coleta
	C.O (dag Kg <sup>-1</sup> )	
1	0.09	0,08
2	0,14	0,30
3	0,28	0,23
4	0,64	0,23
5	0,50	0,15
6	0.07	0,30
7	0,28	0,38
8	1,14	0,90
9	0,07	0,15
10	0,14	0,30
11	0,21	0,45
12	0,14	0,15
13	0,21	0,15

A matéria orgânica presente nos sedimentos consiste de uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais/animais e da atividade de síntese de microorganismos. Essa matéria é chamada de húmus (dá cor escura aos sedimentos): substâncias húmicas e substâncias não-húmicas. A base da diferenciação está que as substâncias não-húmicas são de natureza definida, como, por exemplo, aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, ao passo que as substâncias húmicas são de estrutura química complexa, compondo um grupo de compostos heterogêneos. As substâncias húmicas são importantes do ponto de vista ambiental, pois representam a principal forma de matéria orgânica distribuída no planeta Terra (ROCHA et al., 2004).

As propriedades físico-químicas de sedimentos são em grande parte controladas por essas substâncias. Dependendo das condições do meio, possuem características oxirredutoras, influenciando na redução de espécies metálicas. Na litosfera e hidrosfera, atuam no mecanismo de sorção dos gases orgânicos e inorgânicos presentes na atmosfera. Como agentes complexantes, essas substâncias podem influenciar também no transporte, acúmulo, toxicidade,

biodisponibilidade de espécies metálicas e nutrientes para plantas e/ou organismos da micro e macrofauna (ROCHA et al., 2004).

Nos sedimentos, a proporção dos minerais para a matéria orgânica varia substancialmente em função do local. É importante ressaltar que parte da matéria orgânica é proveniente de descargas de esgotos domésticos e efluentes industriais (VALLE, 2005).

A maior parte dos metais pesados nos sedimentos encontram-se fixadas à matéria orgânica principalmente no material húmico (AZEVEDO, 2003).

Os teores de matéria orgânica, estão representados na tabela 22. Os resultados mostram que os teores de matéria orgânica foram baixos (< 2%), esses valores estão de acordo pois os sedimentos arenosos apresentam baixos teores de matéria orgânica (TOMÉ Jr, 1997).

Tabela 22 – Matéria orgânica das amostras de sedimentos

Pontos de coleta	1ª coleta	2ª coleta
	M.O (dag Kg <sup>-1</sup> )	
1	0,12	0,13
2	0,25	0,52
3	0,49	0,39
4	1,11	0,39
5	0,86	0,26
6	0,12	0,52
7	0,49	0,65
8	1,97	1,55
9	0,12	0,26
10	0,25	0,52
11	0,37	0,78
12	0,25	0,26
13	0,37	0,26



#### 4.2.1.4. Nitrogênio Total

O nitrogênio é o nutriente de maior dinâmica no sedimento, ou seja, movimenta-se rapidamente de uma forma para outra (mineral, orgânico, diferentes formas iônicas, formas gasosas, etc). Em sedimentos arejados a tendência é o amônio se transformar rapidamente em nitrato, pela ação de bactérias nitrificadoras. As bactérias fixadoras de nitrogênio conseguem retirá-lo do ar, deixando-o em formas biologicamente disponíveis (nitrato e amônia) para as plantas e são responsáveis pelo controle de fornecimento desse elemento para organismos vivos. Além disso, o nitrogênio proveniente da biomassa (matéria orgânica) é decomposto na litosfera e hidrosfera sob ação bacteriana. Assim, algumas das mais importantes reações químicas mediadas por microorganismos nos sedimentos e sistemas aquáticos envolvem compostos nitrogenados (ROCHA et al., 2004).

O ânion nitrato praticamente não é adsorvido pelos sedimentos, perdendo-se facilmente por lixiviação ou sendo transformado para formas gasosas de nitrogênio. Essas e todas as demais transformações do N no sedimento são intensas e rápidas, influenciadas por grande número de fatores como temperatura, umidade, aeração, ciclos de umedecimento, secagem do sedimento, tipo de material orgânico (relação C/N), microorganismos, pH, etc. O nitrogênio em sedimentos tropicais está praticamente ligado a matéria orgânica (TOMÉ Jr, 1997).

Os valores de nitrogênio total, determinados encontram-se na tabela 23. Os resultados mostram que os teores de nitrogênio nos sedimentos desta região são baixos, apresentando teores menores que 1%, que são normalmente encontrados em sedimentos de regiões tropicais (VALLE, 2005).

Tabela 23 – Nitrogênio total nas amostras de sedimento

Pontos de coleta	1ª coleta	2ª coleta
	% N	
1	0,13	0,15
2	0,17	0,19
3	0,20	0,22
4	0,21	0,23
5	0,25	0,26
6	0,18	0,19
7	0,14	0,16
8	0,38	0,40
9	0,28	0,30
10	0,14	0,17
11	0,25	0,28
12	0,22	0,25
13	0,15	0,16

#### 4.2.1.5. Análise Granulométrica

As partículas sedimentares apresentam dimensões com variabilidade muito elevada. A análise granulométrica (teores de argila, silte e areia) tem como principal objetivo, fornecer os elementos necessários para o conhecimento das propriedades texturais dos sedimentos com distribuição de suas partículas menores que 2,0 mm (DEFELIPO E RIBEIRO, 1997).

A análise das dimensões das partículas permite deduzir informações preciosas sobre a disponibilidade de determinados tipos de partículas e rochas que lhe deram origem e também sobre o transporte e deposição dessas partículas (BAIRD, 2002).

As granulometrias das amostras de sedimentos se encontram nas tabelas 24 e 25.

Observa-se nesta região, que ocorre uma predominância da fração areia nas amostras estudadas, com exceção da amostra 8 que apresentou-se franco-siltosa, tendo os teores de silte e argila superiores aos da fração areia. A classe textural franco-siltosa do sedimento (amostra 8) proporciona aumento nos teores

de carbono orgânico, matéria orgânica e nitrogênio total, conforme mostrado nas tabelas 21, 22 e 23.

Assim de modo geral, com exceção da amostra 8, as frações areia, silte e argila, não mostraram grandes variações nesta região. As distribuições granulométricas revelam diferenças significativas entre as amostras nas diferentes épocas de coleta. A variabilidade da granulometria dos sedimentos é um testemunho da renovação constante do material.

Tabela 24 – Análise granulométrica das amostras de sedimentos

Pontos de coleta	1ª coleta				Classe Textural
	Areia Grossa	Areia fina	Silte	Argila	
	dag Kg <sup>-1</sup>				
1	68	24	5	3	Areia
2	42	36	15	7	Areia - Franca
3	78	9	8	5	Areia - Franca
4	76	11	9	4	Areia
5	52	38	7	3	Areia
6	84	11	4	1	Areia
7	17	63	14	6	Areia - Franca
8	2	16	65	17	Franco-Siltosa
9	41	46	10	3	Areia
10	44	44	9	3	Areia
11	18	66	12	4	Areia – Franca
12	50	35	11	4	Areia – Franca
13	22	57	16	5	Areia - Franca

Tabela 25 – Análise granulométrica das amostras de sedimentos

Pontos de coleta	2ª coleta				Classe Textural
	Areia Grossa	Areia fina	Silte	Argila	
	dag Kg <sup>-1</sup>				
1	68	24	5	3	Areia
2	29	57	9	5	Areia - Franca
3	55	34	7	4	Areia
4	45	46	6	3	Areia
5	43	47	7	3	Areia
6	33	57	7	3	Areia
7	25	49	24	2	Areia - Franca
8	2	16	65	17	Franco-Siltosa
9	38	54	5	3	Areia
10	67	17	11	5	Areia – Franca
11	8	71	14	7	Areia – Franca
12	60	32	5	3	Areia
13	70	27	2	1	Areia

#### 4.2.2. Concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn

O crescimento industrial e populacional em todo mundo tem aumentado a quantidade e a diversidade de resíduos que são incorporados no meio ambiente. Isso tem muitas vezes resultado na transformação de lagos, rios e estuários em depósitos de “lixo”, onde o balanço biológico natural é severamente afetado e, em alguns casos, quase que totalmente destruídos, por uma sobrecarga orgânica e inorgânica, incluindo os metais pesados (PEREIRA, 1995).

Amostras de sedimentos constituem componentes relevantes nos estudos dos sistemas aquáticos, tanto por sua participação no equilíbrio dos poluentes, solúveis e insolúveis, como por sua maior permanência no corpo d'água. Em

geral, os sedimentos são integradores de poluentes provindos de diversos tipos de descargas (AGUDO, 1987).

Uma grande proporção dos metais descarregados em sistemas aquáticos é basicamente incorporada aos sedimentos. Nos últimos anos, esse material tem sido muito utilizado para a avaliação da poluição por metais em corpos de águas naturais, uma vez que funciona como compartimento concentrador para poluentes. A mobilidade e disponibilidade de metais pesados sofrem grande influência das propriedades físico-químicas do sedimento, como pH, potencial de oxirredução, teor de matéria orgânica, granulometria, dentre outros. (AZEVEDO E CHASIN, 2003). Por isso a determinação dos metais foi realizada em duas frações do sedimento, com objetivo de avaliar a influência da granulometria como processo controlador da retenção desses elementos.

Os valores da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn nas frações silte argila e areia se encontram nas tabelas 26, 27, 28, 29, 30 e 31. Para termos de comparação foram utilizados valores adotados pela Legislação Brasileira do Estado de São Paulo que adotam os mesmos valores recomendados pela Canadian Environmental Quality Guidelines (CETESB, 2002), valores obtidos no Mangue Jequiá (Estado de Rio de Janeiro) (KEHRING et al., 2003) e valores de sedimentos localizados ao longo de

Tabela 26 – Concentração total de metais em sedimentos na fração silte – argila

	Concentração em mg Kg <sup>-1</sup> <sup>a</sup>											
	Fração Silte- Argila											
	1 <sup>a</sup> coleta											
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn	
VPLB <sup>b</sup>			0,6 <sup>e</sup> – 3,5 <sup>f</sup>	37 - 90	35 - 197						35 - 91	123 - 315
MJc				37 <sup>g</sup> – 43 <sup>h</sup>	80 - 92	42 - 43					165 - 169	447 - 505
RC <sup>d</sup>				91 - 262	27 - 105			3 - 5600			4 - 36	35 - 131
Pontos de coleta												
1	14498 ± 452	1240 ± 11	8,9 ± 0,25	168 ± 11	101 ± 1,5	150898 ± 312	156 ± 12	4296 ± 321	115 ± 2,0	60 ± 3,8	170 ± 10	
2	19663 ± 380	346 ± 11	6,2 ± 0,21	58 ± 1,4	63 ± 4,1	155614 ± 709	72 ± 2,3	9469 ± 167	121 ± 6,3	55 ± 3,2	101 ± 8,1	
3	15990 ± 430	263 ± 5,3	9,2 ± 0,11	50 ± 2,5	90 ± 5,2	140321 ± 321	100 ± 5,5	6929 ± 255	128 ± 11	36 ± 1,1	142 ± 2,5	
4	29124 ± 36	787 ± 51	14 ± 0,93	52 ± 7,0	76 ± 0,44	96822 ± 813	324 ± 30	6042 ± 74	127 ± 17	113 ± 11	194 ± 13	
5	13852 ± 347	302 ± 6,4	16 ± 0,63	47 ± 0,34	56 ± 4,5	79946 ± 654	308 ± 12	2158 ± 268	110 ± 5,4	98 ± 2,7	114 ± 3,3	
6	23407 ± 396	1740 ± 185	19 ± 0,86	62 ± 2,9	59 ± 2,2	197067 ± 323	423 ± 38	5101 ± 109	116 ± 5,5	82 ± 0,58	108 ± 6,8	
7	15525 ± 83	265 ± 5,1	18 ± 0,28	76 ± 5,2	35 ± 4,7	173740 ± 681	535 ± 28	2844 ± 60	102 ± 3,7	77 ± 3,5	69 ± 2,7	
8	13964 ± 295	196 ± 4,2	23 ± 0,64	113 ± 5,7	63 ± 0,69	117015 ± 173	42 ± 2,6	4123 ± 291	155 ± 11	39 ± 5,4	98 ± 2,6	
9	37823 ± 49	608 ± 21	26 ± 0,79	228 ± 13	29 ± 1,3	79296 ± 343	75 ± 3,6	485 ± 34	159 ± 15	47 ± 4,3	58 ± 1,1	
10	12045 ± 27	392 ± 22	25 ± 0,91	83 ± 3,3	35 ± 3,2	125740 ± 509	88 ± 7,2	1120 ± 28	98 ± 6,2	36 ± 1,2	64 ± 7,2	
11	16720 ± 54	459 ± 21	26 ± 1,4	96 ± 2,4	34 ± 0,43	152271 ± 471	75 ± 6,9	1016 ± 26	96 ± 1,8	39 ± 3,7	67 ± 0,45	
12	12456 ± 101	674 ± 33	28 ± 1,3	121 ± 4,7	43 ± 1,5	108582 ± 354	58 ± 5,4	2683 ± 71	144 ± 4,5	76 ± 4,1	97 ± 4,3	
13	23086 ± 176	234 ± 7,5	30 ± 1,2	84 ± 4,6	40 ± 0,26	134705 ± 602	33 ± 1,6	2462 ± 108	110 ± 6,7	47 ± 4,6	69 ± 4,5	

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Valores máximos permitidos pela legislação Brasileira (CETESB, 2002). <sup>c</sup> Mangue Jequiá (KEHRIG et al., 2003). <sup>d</sup>

Ribeirão do Carmo (BORBA et al., 2004). <sup>e</sup> (concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos). <sup>f</sup> (concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos). <sup>g</sup> Menor valor. <sup>h</sup> Maior valor

Tabela 27 – Concentração total de metais em sedimentos na fração silte – argila

	Concentração em mg Kg <sup>-1</sup> <sup>a</sup>										
	Fração Silte- Argila										
	2 <sup>a</sup> coleta										
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
VPLB <sup>b</sup>			0,6 <sup>e</sup> – 3,5 <sup>f</sup>	37 - 90	35 - 197					35 - 91	123 - 315
MJc				37 <sup>g</sup> – 43 <sup>h</sup>	80 - 92	42 - 43				165 - 169	447 - 505
RC <sup>d</sup>				91 - 262	27 - 105		3 - 5600			4 - 36	35 - 131
Pontos de coleta											
1	15448 ± 502	1490 ± 13	9,1 ± 0,23	187 ± 12	110 ± 2,5	156818 ± 396	160 ± 13	5696 ± 481	128 ± 2,9	70 ± 5,8	187 ± 13
2	23828 ± 326	1298 ± 53	9,0 ± 0,49	169 ± 10	76 ± 5,4	167604 ± 219	84 ± 2,4	5128 ± 361	95 ± 4,2	66 ± 6,6	105 ± 5,7
3	43606 ± 310	1689 ± 18	15 ± 0,27	171 ± 2,5	103 ± 1,7	110028 ± 410	114 ± 3,5	6312 ± 399	135 ± 5,1	96 ± 1,0	147 ± 8,3
4	28475 ± 521	1231 ± 14	13 ± 1,3	165 ± 1,8	84 ± 3,2	141734 ± 202	345 ± 20	7587 ± 161	92 ± 4,4	60 ± 1,0	117 ± 2,1
5	70413 ± 816	1946 ± 44	23 ± 1,8	228 ± 11	117 ± 10	168610 ± 140	334 ± 15	6608 ± 393	142 ± 6,4	129 ± 1,7	176 ± 8,8
6	56683 ± 344	342 ± 11	24 ± 1,3	231 ± 1,6	106 ± 1,2	175545 ± 172	445 ± 35	4682 ± 174	124 ± 5,9	72 ± 1,1	141 ± 6,0
7	46693 ± 302	240 ± 4,0	5,4 ± 0,51	244 ± 2,0	111 ± 2,1	202270 ± 936	534 ± 18	6792 ± 450	117 ± 1,1	66 ± 1,3	168 ± 2,0
8	24616 ± 120	129 ± 6,4	7,9 ± 0,61	276 ± 6,6	78 ± 1,9	145176 ± 109	46 ± 2,2	4853 ± 180	144 ± 3,4	77 ± 7,0	138 ± 1,9
9	17397 ± 35	58 ± 2,3	8,0 ± 0,13	337 ± 10	59 ± 1,0	154846 ± 118	78 ± 3,4	1150 ± 25	127 ± 1,4	42 ± 1,2	104 ± 6,9
10	41242 ± 407	73 ± 1,5	15 ± 0,8	304 ± 2,6	83 ± 1,0	236584 ± 313	100 ± 7,0	2672 ± 250	145 ± 1,9	97 ± 4,3	144 ± 2,9
11	29845 ± 109	156 ± 4,9	14 ± 0,36	249 ± 2,6	79 ± 0,83	288246 ± 116	78 ± 7,6	1791 ± 35	105 ± 1,6	43 ± 2,1	115 ± 2,9
12	37867 ± 171	170 ± 13	15 ± 0,91	119 ± 1,1	59 ± 0,54	129163 ± 845	65 ± 5,4	1878 ± 134	71 ± 2,8	50 ± 2,0	82 ± 1,9
13	43248 ± 374	154 ± 2,1	21 ± 0,30	231 ± 4,7	85 ± 4,5	215447 ± 547	39 ± 0,6	3192 ± 246	94 ± 3,8	54 ± 3,6	105 ± 7,2

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Valores máximos permitidos pela legislação Brasileira (CETESB, 2002). <sup>c</sup> Mangue Jequiá (KEHRIG et al., 2003). <sup>d</sup>

Ribeirão do Carmo (BORBA et al., 2004). <sup>e</sup> (concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos). <sup>f</sup> (concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos). <sup>g</sup> Menor valor. <sup>h</sup> Maior valor

Tabela 28 – Concentração total de As e Hg em sedimentos na fração silte-argila

Pontos de coleta	Concentração em $\mu\text{g Kg}^{-1}$			
	1ª coleta		2ª coleta	
	As	Hg	As	Hg
VPLB <sup>b</sup>	5,9 <sup>e</sup> – 17 <sup>f</sup>	0,17 – 0,49	5,9 - 17	0,17 – 0,49
MJc		1,3 <sup>g</sup> – 2,0 <sup>h</sup>		1,3 <sup>g</sup> – 2,0 <sup>h</sup>
RC <sup>d</sup>	105 - 4709		105 - 4709	
1	145 ± 12	178 ± 10	158 ± 11	190 ± 10
2	858 ± 75	1783 ± 110	1050 ± 75	1749 ± 33
3	297 ± 38	1442 ± 95	393 ± 38	1233 ± 29
4	3889 ± 512	694 ± 255	4587 ± 512	1107 ± 48
5	757 ± 54	703 ± 45	834 ± 54	2531 ± 48
6	1063 ± 83	619 ± 66	1673 ± 83	1452 ± 45
7	566 ± 92	653 ± 51	761 ± 92	2209 ± 112
8	202 ± 12	567 ± 15	282 ± 12	198 ± 8,4
9	907 ± 82	533 ± 56	1001 ± 82	337 ± 8,9
10	200 ± 28	458 ± 19	400 ± 28	207 ± 5,9
11	195 ± 13	234 ± 12	295 ± 13	502 ± 30
12	148 ± 13	280 ± 15	298 ± 13	212 ± 3,5
13	100 ± 10	440 ± 18	260 ± 10	492 ± 38

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Valores máximos permitidos pela legislação Brasileira (CETESB, 2002). <sup>c</sup> Mangue Jequiá (KEHRIG et al., 2003). <sup>d</sup> Ribeirão do Carmo (BORBA et al., 2004). <sup>e</sup> (concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos). <sup>f</sup> (concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos). <sup>g</sup> Menor valor. <sup>h</sup> Maior valor



Tabela 29 – Concentração total de metais em sedimentos na fração areia

Pontos de coleta	Concentração em mg Kg <sup>-1</sup> <sup>a</sup>										
	Fração Areia										
	1ª coleta										
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
1	11456 ± 500	1323 ± 43	9,0 ± 0,56	61 ± 1,1	45 ± 1,2	168009 ± 676	223 ± 10	4009 ± 123	93 ± 1,1	50 ± 3,2	98 ± 8,4
2	6588 ± 675	123 ± 3,2	7,5 ± 0,81	29 ± 0,9	60 ± 2,4	111706 ± 123	357 ± 25	10071 ± 414	111 ± 3,7	39 ± 2,2	83 ± 2,3
3	5225 ± 27	162 ± 1,4	10 ± 0,42	67 ± 0,9	115 ± 3,3	114882 ± 239	144 ± 8,5	9378 ± 234	184 ± 16	36 ± 6,4	129 ± 9,1
4	18884 ± 47	521 ± 32	14 ± 2,7	25 ± 0,9	90 ± 3,2	193849 ± 387	378 ± 31	4288 ± 280	125 ± 6,4	63 ± 2,6	128 ± 4,5
5	23482 ± 597	201 ± 18	19 ± 3,8	19 ± 1,4	18 ± 2,5	84281 ± 165	449 ± 17	4252 ± 280	78 ± 2,2	114 ± 4,1	62 ± 2,7
6	5658 ± 552	700 ± 22	20 ± 0,54	30 ± 1,5	18 ± 1,8	282605 ± 965	505 ± 13	3087 ± 415	99 ± 1,2	85 ± 2,2	71 ± 4,5
7	20182 ± 157	152 ± 12	22 ± 0,19	51 ± 6,7	27 ± 0,75	103999 ± 374	625 ± 33	2668 ± 152	83 ± 2,1	71 ± 2,4	54 ± 6,4
8	17103 ± 43	133 ± 10	22 ± 2,5	103 ± 9,3	49 ± 1,3	87681 ± 362	115 ± 12	3108 ± 215	134 ± 5,7	37 ± 0,76	77 ± 3,3
9	16143 ± 21	382 ± 11	24 ± 2,4	202 ± 17	12 ± 1,2	37179 ± 145	287 ± 9,1	430 ± 31	137 ± 5,5	61 ± 1,9	47 ± 2,9
10	3323 ± 334	241 ± 8,5	26 ± 1,2	47 ± 1,2	20 ± 0,69	72943 ± 149	129 ± 11	992 ± 38	116 ± 4,3	21 ± 1,3	36 ± 4,6
11	13172 ± 219	294 ± 9,3	24 ± 2,3	44 ± 4,1	19 ± 1,4	52055 ± 196	110 ± 13	567 ± 32	60 ± 6,2	44 ± 0,98	45 ± 4,8
12	10742 ± 60	391 ± 35	31 ± 2,8	67 ± 2,5	28 ± 0,52	115450 ± 306	88 ± 3,5	1525 ± 121	61 ± 1,1	47 ± 1,4	56 ± 5,4
13	3481 ± 61	184 ± 11	28 ± 2,9	45 ± 3,4	19 ± 1,5	72083 ± 660	52 ± 3,7	1103 ± 20	91 ± 1,6	27 ± 2,6	38 ± 0,47

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão

Tabela 30 – Concentração total de metais em sedimentos na fração areia

Pontos de coleta	Concentração em mg Kg <sup>-1</sup> <sup>a</sup>										
	Fração Areia										
	2ª coleta										
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
1	11419 ± 514	1363 ± 70	10 ± 0,67	65 ± 1,0	48 ± 2,2	167369 ± 799	234 ± 12	4043 ± 243	96 ± 1,3	54 ± 4,0	102 ± 8,5
2	28502 ± 236	1431 ± 40	12 ± 1,0	94 ± 2,0	72 ± 4,7	152321 ± 358	387 ± 23	12486 ± 362	94 ± 4,4	59 ± 1,8	85 ± 8,1
3	25250 ± 146	1649 ± 52	13 ± 1,1	110 ± 1,1	67 ± 3,1	182684 ± 435	149 ± 8,0	6886 ± 192	113 ± 3,2	72 ± 1,6	138 ± 11
4	27417 ± 706	1360 ± 17	15 ± 0,47	90 ± 2,7	77 ± 2,4	117581 ± 227	412 ± 14	7692 ± 115	83 ± 2,1	45 ± 1,1	88 ± 1,2
5	47051 ± 767	1463 ± 20	20 ± 0,54	91 ± 2,7	58 ± 0,71	209235 ± 760	499 ± 19	2909 ± 235	84 ± 1,7	84 ± 3,2	81 ± 6,8
6	47008 ± 134	197 ± 5,6	21 ± 0,33	71 ± 1,7	73 ± 5,3	25164 ± 236	578 ± 23	2956 ± 270	53 ± 3,8	46 ± 3,5	60 ± 1,9
7	39695 ± 327	106 ± 7,8	5,4 ± 0,26	187 ± 7,6	65 ± 6,0	244583 ± 180	654 ± 13	4544 ± 328	93 ± 3,9	55 ± 5,0	134 ± 1,1
8	36945 ± 255	70 ± 1,1	11 ± 0,38	221 ± 3,9	76 ± 3,3	142103 ± 608	123 ± 19	4690 ± 278	124 ± 1,1	57 ± 5,2	120 ± 1,3
9	26909 ± 78	61 ± 3,8	7,1 ± 0,14	203 ± 2,6	41 ± 1,8	127452 ± 138	298 ± 9,0	343 ± 3,7	68 ± 1,8	25 ± 2,1	63 ± 1,3
10	36773 ± 104	580 ± 5,2	14 ± 0,23	172 ± 2,2	65 ± 1,3	130489 ± 153	165 ± 9,0	1736 ± 92	96 ± 6,4	52 ± 1,4	100 ± 1,9
11	30923 ± 421	162 ± 2,2	14 ± 0,23	165 ± 4,8	65 ± 4,7	121653 ± 126	111 ± 11	874 ± 87	82 ± 1,6	29 ± 1,0	91 ± 7,3
12	24323 ± 530	133 ± 10	18 ± 0,64	110 ± 1,1	47 ± 1,7	155370 ± 830	89 ± 3,8	2333 ± 61	63 ± 1,5	29 ± 1,6	66 ± 5,9
13	21833 ± 433	345 ± 10	18 ± 0,56	129 ± 10	65 ± 1,8	337183 ± 249	65 ± 3,9	2794 ± 198	66 ± 1,0	46 ± 1,1	86 ± 1,2

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão

Tabela 31 – Concentração total de As e Hg em sedimentos na fração areia

Pontos de coleta	Concentração em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ <sup>a</sup>			
	1ª coleta		2ª coleta	
	As	Hg	As	Hg
VPLB <sup>b</sup>	5,9 <sup>e</sup> – 17 <sup>f</sup>	0,17 – 0,49	5,9 - 17	0,17 – 0,49
MJc		1,3 <sup>g</sup> – 2,0 <sup>h</sup>		1,3 <sup>g</sup> – 2,0 <sup>h</sup>
RC <sup>d</sup>	105 - 4709		105 - 4709	
1	201 ± 13	60 ± 6,0	212 ± 11	63 ± 5,0
2	6076 ± 584	492 ± 39	9016 ± 384	1039 ± 12
3	903 ± 47	491 ± 41	1903 ± 49	724 ± 17
4	4482 ± 316	468 ± 32	6482 ± 116	654 ± 45
5	7934 ± 120	230 ± 22	9914 ± 230	1072 ± 46
6	2152 ± 73	281 ± 18	3172 ± 73	1137 ± 76
7	802 ± 68	399 ± 38	1023 ± 58	1067 ± 60
8	424 ± 40	502 ± 20	520 ± 30	64 ± 1,4
9	1081 ± 121	415 ± 24	2061 ± 101	116 ± 3,6
10	2703 ± 191	128 ± 9,1	3753 ± 211	145 ± 7,5
11	1710 ± 138	119 ± 13	2420 ± 129	398 ± 44
12	1344 ± 109	114 ± 9,0	2144 ± 100	136 ± 10
13	815 ± 79	285 ± 19	975 ± 89	166 ± 4,8

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Valores máximos permitidos pela legislação Brasileira (CETESB, 2002). <sup>c</sup> Mangue Jequiá (KEHRIG et al., 2003). <sup>d</sup> Ribeirão do Carmo (BORBA et al., 2004). <sup>e</sup> (concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos). <sup>f</sup> (concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos). <sup>g</sup> Menor valor. <sup>h</sup> Maior valor

um trecho do Ribeirão do Carmo (Estado de Minas Gerais) (BORBA, 2004). Os valores foram obtidos na fração silte-argila dos sedimentos.

As concentrações dos elementos Al, Fe e Mn apresentaram-se altas pois como foi citado ao longo desse estudo os minerais que compõem os sedimentos do Quadrilátero Ferrífero são formados por esses elementos.

O As também apresentou alta concentração principalmente na fração areia pois os compostos de As tendem a ser adsorvidos pelos sedimentos, provenientes da deposição do material particulado presente na atmosfera ou de formas transportadas pela água. As atividades mineradoras e o intemperismo também fazem com que o As presente em minerais como a Arsenopirita e Pirita cheguem a superfície terrestre, liberando o As para os outros compartimentos ambientais (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

O Hg também apresentou altas concentrações ao longo do trecho estudado. Observou-se que o Hg se deposita nas frações mais finas dos sedimentos, ou seja na fração silte-argila dos sedimentos. A lixiviação e erosão transferem o mercúrio de sedimentos contaminados para a água, tanto em ambientes marinhos quanto de água doce. Este fluxo envolve o mercúrio inorgânico, mas grande parte está associada a matéria orgânica particulada e dissolvida. O entendimento dos mecanismos de evaporação do mercúrio, a partir do sedimento para água e atmosfera, é importante para rastrear o destino do Hg no ambiente e para avaliar os efeitos potenciais do impacto de emissões antropogênicas a saúde (AZEVEDO E CHASIN, 2003)

A dinâmica do Hg nos ecossistemas terrestres parece estar condicionada a presença de alguns fatores como: carbono orgânico, argila, ferro, fósforo e enxofre. Os agentes orgânicos complexantes solúveis em água, como humatos e fulvatos, podem quelar espécies solúveis e insolúveis em água precipitando assim da solução diretamente para o sedimento (AZEVEDO, 2003).

Com isso os sedimentos quando usados como indicador de poluição, caracteriza o acúmulo de metais e outros poluentes ao longo do tempo tornando-se um compartimento importante em relação ao histórico de contaminação de uma determinada região, pois os dados revelados pelos ecossistemas terrestres

informam as características de transporte, distribuição e transformação dos elementos químicos no meio ambiente.

Esses resultados são em grande parte comparáveis, uma vez que a maioria dos elementos avaliados tendem a se concentrar na fração sedimentar  $< 63 \mu\text{m}$ , ou seja na fração silte-argila, considerada a mais adequada nas avaliações de contaminantes, tendo em vista que a maioria dos elementos estudados preferencialmente se associam ao material fino que contém argilas, silte e matéria orgânica particulada, que são os principais carreadores nos ecossistemas aquáticos; essa fração é similar ao material particulado em suspensão que representa o material de maior importância para o transporte a longas distâncias no meio aquático (MARINS, 2004).

As distribuições granulométricas revelam diferenças significativas entre as amostras nas diferentes épocas de coleta. A variabilidade da granulometria dos sedimentos é um testemunho da renovação constante do material.

#### **4.2.3. Extração seqüencial de mercúrio**

O uso da especiação do mercúrio em sedimentos é uma nova abordagem para entender a mobilidade do mercúrio no meio ambiente. Na verdade diferentes esquemas para especiação tem sido propostos, contudo o uso destes tipos de análises em estudos ambientais em áreas mineradas praticamente não existe no Brasil (PESTANA et al., 2000).

Procedimentos de extração seqüencial são atualmente utilizados na determinação da distribuição de metais traço entre várias frações geoquímicas de sedimentos. Esses procedimentos utilizam uma série de extratores “seletivos” para remoção dos metais, das frações componentes desses materiais. Embora apresente algumas limitações, a extração seqüencial é útil na avaliação das formas geoquímicas dos metais que podem estar presentes em sedimentos, fornecendo assim, dados relevantes quanto a mobilidade e disponibilidade de micronutrientes e poluentes metálicos (JORDÃO et al., 1989). A determinação da concentração total de metais em sedimentos não é suficiente para avaliar o

impacto ambiental causado por metais pesados (RAMOS et al., 1994). Por isso, a metodologia de extração seqüencial, tornou-se importante na avaliação do impacto ambiental, pois possibilita explicar a retenção e a mobilidade deste elemento no sedimento, levando a uma melhor compreensão dos fenômenos ambientais deste elemento no ecossistema terrestre.

As espécies solúveis em água e as facilmente trocáveis por processos de troca iônica, em sedimentos, constituem as frações biodisponíveis e devem ser consideradas quando se pretende avaliar o grau de toxicidade de águas contaminadas por metais pesados. O estudo dos níveis metálicos nessas frações possibilita a obtenção de dados relevantes para a interpretação dos níveis reais de poluição. Em contrastes com essas espécies, a fração metálica associada a redes cristalinas de argilas e minerais silicatados é considerada não-disponível aos organismos aquáticos nas condições ambientais normais, visto que somente uma alteração química drástica no meio ambiente seria capaz de romper as redes cristalinas e liberar os metais. Por isso, essa fração não representa, a princípio, nenhum perigo para a saúde dos organismos; porém, deve ser considerada como importante sítio de adsorção de metais. Entre esses dois extremos, isto é, entre as espécies potencialmente disponíveis e as não disponíveis, encontram-se as espécies disponíveis, que podem ocorrer em várias formas geoquímicas em sedimentos. Incluem-se, nesse caso, os metais adsorvidos ou co-precipitados a óxidos e hidróxidos de ferro, manganês ou alumínio, e os metais que fazem parte de compostos organometálicos. No entanto, essas espécies químicas podem transformar-se em espécies químicas biodisponíveis, dependendo da ocorrência de alterações físico-químicas nas correntes de águas naturais. Parâmetros como pH, salinidade e potencial redox atuando sobre tais sistemas podem influenciar na distribuição das diferentes espécies metálicas presentes, liberando os metais, por exemplo, em formas solúveis (JORDÃO et al., 1990).

Os resultados das concentrações das espécies de mercúrio obtidos pela extração seqüencial estão listados nas tabelas 32, 33, 34 e 35. Em termos de comparação foram utilizados os valores os quais estão determinados na fração

Tabela 32 – Extração sequencial de mercúrio em amostras de sedimentos na fração silte – argila

Pontos de coleta	Concentração de Hg em $\mu\text{g Kg}^{-1\text{a}}$						
	Fração Silte-argila						
	1ª coleta						
BRC <sup>b</sup>	Elementar 6 <sup>c</sup> – 83 <sup>d</sup>	Trocável	Fortemente ligado	Orgânico	Sulfeto	Residual	Total
1	90 ± 2,8	18 ± 0,68	8,4 ± 0,80	< 0,5	< 0,5	61 ± 5,7	178 ± 10
2	1135 ± 101	72 ± 3,0	14 ± 0,59	5,2 ± 0,30	< 0,5	556 ± 5,0	1783 ± 110
3	902 ± 57	40 ± 6,0	51 ± 3,0	4,8 ± 0,50	< 0,5	444 ± 29	1442 ± 95
4	445 ± 12	26 ± 1,2	11 ± 1,2	< 0,5	< 0,5	211 ± 6,0	694 ± 255
5	287 ± 5,0	30 ± 2,5	10 ± 1,0	< 0,5	< 0,5	375 ± 36	703 ± 45
6	452 ± 45	31 ± 1,5	42 ± 3,6	< 0,5	< 0,5	93 ± 16	619 ± 66
7	302 ± 18	32 ± 1,1	31 ± 1,5	< 0,5	< 0,5	287 ± 30	653 ± 51
8	207 ± 5,0	46 ± 0,90	29 ± 0,57	< 0,5	< 0,5	284 ± 8,5	567 ± 15
9	278 ± 25	8,0 ± 0,80	11 ± 0,91	< 0,5	< 0,5	235 ± 29	533 ± 56
10	150 ± 8,0	19 ± 0,37	31 ± 1,2	< 0,5	< 0,5	264 ± 9,4	458 ± 19
11	150 ± 2,0	15 ± 0,31	28 ± 2,4	< 0,5	< 0,5	40 ± 7,3	234 ± 12
12	207 ± 10	11 ± 1,1	27 ± 1,7	< 0,5	< 0,5	34 ± 2,2	280 ± 15
13	300 ± 7,0	23 ± 1,9	36 ± 2,1	< 0,5	< 0,5	80 ± 7,0	440 ± 18

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Sedimentos da Bacia do Rio Camaquã (Rio Grande do Sul) (PESTANA et al., 2000). <sup>c</sup> Menor valor. <sup>d</sup> Maior valor

Tabela 33 – Extração sequencial de mercúrio em amostras de sedimentos na fração silte – argila

Pontos de coleta	Concentração de Hg em $\mu\text{g Kg}^{-1\text{a}}$						
	Fração Silte-argila						
	2ª coleta						
	Elementar	Trocável	Fortemente ligado	Orgânico	Sulfeto	Residual	Total
BRC <sup>b</sup>	6 <sup>c</sup> – 83 <sup>d</sup>				4 - 55	0,4 - 13	11 - 5220
1	91 ± 1,8	19 ± 0,61	9,6 ± 0,30	< 0,5	< 0,5	69 ± 7,3	190 ± 10
2	1186 ± 14	76 ± 1,1	23 ± 0,91	6,1 ± 0,81	< 0,5	457 ± 16	1749 ± 33
3	774 ± 6,2	46 ± 3,1	43 ± 0,33	5,8 ± 0,18	< 0,5	364 ± 19	1233 ± 29
4	646 ± 5,0	70 ± 2,8	34 ± 1,0	5,3 ± 0,5	< 0,5	351 ± 39	1107 ± 48
5	1462 ± 30	82 ± 2,2	43 ± 1,8	9,1 ± 0,81	< 0,5	934 ± 13	2531 ± 48
6	776 ± 10	77 ± 1,8	35 ± 1,9	6,0 ± 0,15	< 0,5	557 ± 31	1452 ± 45
7	1571 ± 44	83 ± 3,1	41 ± 1,4	8,4 ± 0,81	< 0,5	505 ± 63	2209 ± 112
8	105 ± 5,0	16 ± 0,43	13 ± 0,38	< 0,5	< 0,5	63 ± 2,6	198 ± 8,4
9	189 ± 5,1	23 ± 2,0	17 ± 0,99	< 0,5	< 0,5	107 ± 0,81	337 ± 8,9
10	122 ± 3,6	22 ± 0,93	11 ± 0,73	< 0,5	< 0,5	51 ± 0,64	207 ± 5,9
11	301 ± 4,2	41 ± 2,0	21 ± 0,44	< 0,5	< 0,5	138 ± 24	502 ± 30
12	114 ± 1,9	17 ± 0,48	13 ± 0,25	< 0,5	< 0,5	67 ± 0,87	212 ± 3,5
13	264 ± 9,3	42 ± 1,6	20 ± 0,69	< 0,5	< 0,5	165 ± 26	492 ± 38

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Sedimentos da Bacia do Rio Camaquã (Rio Grande do Sul) (PESTANA et al., 2000). <sup>c</sup> Menor valor. <sup>d</sup> Maior valor



Tabela 34– Extração sequencial de mercúrio em amostras de sedimentos na fração areia

Pontos de coleta	1ª coleta						
	Fração areia						
	Concentração de Hg em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ <sup>a</sup>						
	Elementar	Trocável	Fortemente ligado	Orgânico	Sulfeto	Residual	Total
1	30 ± 0,91	7,4 ± 0,29	1,5 ± 0,16	< 0,5	< 0,5	20 ± 4,6	60 ± 6,0
2	135 ± 13	58 ± 2,3	13 ± 0,12	2,0 ± 0,3	< 0,5	284 ± 24	492 ± 39
3	126 ± 26	50 ± 0,70	35 ± 0,76	1,5 ± 0,1	< 0,5	278 ± 13	491 ± 41
4	260 ± 22	40 ± 2,1	13 ± 0,57	< 0,5	< 0,5	154 ± 7,3	468 ± 32
5	106 ± 10	53 ± 3,8	17 ± 0,37	< 0,5	< 0,5	50 ± 7,8	230 ± 22
6	157 ± 12	87 ± 3,9	30 ± 1,9	< 0,5	< 0,5	6 ± 0,20	281 ± 18
7	146 ± 13	60 ± 3,7	29 ± 2,5	< 0,5	< 0,5	163 ± 19	399 ± 38
8	195 ± 9,0	57 ± 3,1	29 ± 0,54	< 0,5	< 0,5	220 ± 7,4	502 ± 20
9	154 ± 11	74 ± 1,1	11 ± 0,88	< 0,5	< 0,5	176 ± 11	415 ± 24
10	67 ± 3,0	30 ± 2,4	20 ± 1,7	< 0,5	< 0,5	10 ± 2,0	128 ± 9,1
11	69 ± 8,0	28 ± 2,5	17 ± 1,2	< 0,5	< 0,5	5 ± 1,3	119 ± 13
12	69 ± 6,0	20 ± 0,54	16 ± 0,54	< 0,5	< 0,5	9 ± 1,9	114 ± 9,0
13	200 ± 13	35 ± 2,0	35 ± 1,6	< 0,5	< 0,5	14 ± 1,4	285 ± 19

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão.

Tabela 35 – Extração sequencial de mercúrio em amostras de sedimentos na fração areia

Pontos de coleta	2ª coleta						
	Fração areia						
	Concentração de Hg em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ <sup>a</sup>						
	Elementar	Trocável	Fortemente ligado	Orgânico	Sulfeto	Residual	Total
1	32 ± 0,84	6,4 ± 0,22	1,4 ± 0,26	< 0,5	< 0,5	22 ± 3,7	63 ± 5,0
2	820 ± 5,7	53 ± 3,6	17 ± 0,61	5,3 ± 0,91	< 0,5	143 ± 1,2	1039 ± 12
3	458 ± 11	32 ± 1,3	22 ± 1,1	4,9 ± 0,27	< 0,5	207 ± 3,3	724 ± 17
4	285 ± 6,8	28 ± 0,51	15 ± 0,61	4,6 ± 0,38	< 0,5	321 ± 37	654 ± 45
5	700 ± 17	56 ± 2,5	29 ± 2,2	7,1 ± 0,80	< 0,5	279 ± 23	1072 ± 46
6	644 ± 18	41 ± 2,8	31 ± 0,88	5,0 ± 0,52	< 0,5	416 ± 54	1137 ± 76
7	597 ± 10	42 ± 1,9	24 ± 1,2	6,9 ± 0,28	< 0,5	397 ± 47	1067 ± 60
8	33 ± 0,70	6,1 ± 0,12	1,5 ± 0,35	< 0,5	< 0,5	22 ± 0,23	64 ± 1,4
9	58 ± 1,7	14 ± 0,33	11 ± 0,74	< 0,5	< 0,5	32 ± 0,83	116 ± 3,6
10	81 ± 1,9	20 ± 1,0	10 ± 0,17	< 0,5	< 0,5	33 ± 4,4	145 ± 7,5
11	193 ± 16	28 ± 1,5	18 ± 0,81	< 0,5	< 0,5	158 ± 26	398 ± 44
12	70 ± 1,0	15 ± 0,54	10 ± 0,77	< 0,5	< 0,5	40 ± 7,7	136 ± 10
13	84 ± 2,5	16 ± 0,48	11 ± 0,69	< 0,5	< 0,5	54 ± 1,1	166 ± 4,8

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão.

silte-argila de sedimentos coletados na Bacia do Rio Camaquã (Rio Grande do Sul), (PESTANA et al., 2000).

Percebe-se claramente pelos dados obtidos que o mercúrio se concentra na fração silte-argila do sedimento. A espécie predominante é o  $\text{Hg}^0$  estabelecendo a evidência de garimpos que estão em plena atividade até os dias de hoje, pois a forma metálica do Hg é a forma utilizada pelos garimpeiros para a prática desse tipo de atividade. A presença de ácido húmico, dissolvido nos sedimentos de rio, aumenta a solubilidade do  $\text{Hg}^0$ , via mecanismo de dissolução-complexação, e favorece a dispersão do Hg localizado pontualmente para o ecossistema. O  $\text{Hg}^0$  é a principal forma em que o mercúrio se encontra na atmosfera, podendo se ligar a partículas mais pesadas e depositar nas superfícies aquáticas e terrestres restabelecendo assim o ciclo deste elemento (MELAMED et al., 2002).

Observa-se também a presença de grande quantidade de Hg residual, ou seja, o mercúrio agregado aos minerais e que não está disponível para os ecossistemas aquáticos e terrestres.

Outras formas como Hg trocável, fortemente ligado e orgânico também aparecem porém em menor quantidade.

As formas orgânicas mais comuns e mais tóxicas do mercúrio são o metilmercúrio e o dimetilmercúrio. O processo de alquilação, ou seja, a transformação das espécies inorgânicas de Hg em espécies orgânicas metiladas é de fundamental importância para avaliação local por Hg. A metilação do Hg ocorre principalmente nas camadas superiores do sedimento e é promovida por ação de bactérias. Geralmente as concentrações das formas metiladas de Hg nos sedimentos é pequena, pois processo de metilação é influenciado por alguns fatores como temperatura, concentração de bactérias presentes no meio, pH, tipo de sedimento, condições de oxirredução do meio e variações sazonais (AZEVEDO E CHASIN, 2003). O metilmercúrio (ao contrário do dimetilmercúrio que, por ser muito volátil, deixa as águas e passa para a atmosfera) permanece na hidrosfera, onde se incorpora às cadeias alimentares, principalmente dos peixes, pois o mercúrio pode ser metilado no intestino, no muco e no limo desses organismos. Pesquisas estão revelando que o mercúrio também pode ser metilado nos

intestinos de ratos e humanos, além do processo poder ocorrer em lodos de esgoto (AZEVEDO, 2003).

A espécie de sulfetos não foram detectadas, mas uma propriedade importante do Hg é a sua habilidade de complexar fortemente com o íon sulfeto. Em ambientes redutores, a forma iônica do Hg é estável na presença de H<sub>2</sub>S e HS<sup>-</sup>. No entanto, a potenciais redox mais elevados o HgS precipita, ou em sistemas de alcalinidade elevada forma-se o íon HgS<sub>2</sub><sup>2-</sup> (LACERDA et al., 1999). Isto evidencia que o Hg presente na região é um mercúrio recente, pois as formas de sulfeto são as formas consideradas inativas (antigas) e se concentram nas camadas mais inferiores dos sedimentos, e indicam antiguidade na contaminação por mercúrio (AZEVEDO, 2003).

As reações químicas do Hg no meio ambiente são complexas e podem envolver vários estados de oxidação e espécies químicas desses elementos. Estima-se que o tempo de vida do mercúrio nos sedimentos é de 2,5 x 10<sup>8</sup> anos, por isto estes são considerados reservatórios de mercúrio (AZEVEDO, 2003).

Tendências sazonais podem ser avaliadas para o comportamento do Hg no meio ambiente, uma vez que essas concentrações geralmente são mais altas na estação chuvosa, como foi observado neste estudo.

Percebe-se claramente pelas altas concentrações de Hg<sup>0</sup> que o mercúrio existente nesta região é recente pois atividades garimpeiras estão em plena atividade até os dias de hoje. As outras formas de mercúrio avaliadas também revelam que essas atividades ocorrem desde o séc XVIII, e o Hg aí existente continua em um processo de transformação, gerando espécies com grande mobilidade e biodisponibilidade para os ecossistemas aquáticos e terrestres, contaminando assim a fauna e flora, podendo chegar aos seres humanos.

#### **4.2.4. Índice de Geoacumulação (IGEO)**

Os graus de geoacumulação variam de 0 a 6 e representam incrementos sucessivos em relação a uma situação considerada natural. Assim, um índice 6 representará um incremento 100 vezes superior ao nível de base utilizado. Dessa forma tem-se:

Igeo – 0 = não poluído

Igeo – 1 = não poluído a moderadamente poluído

Igeo – 2 = moderadamente poluído

Igeo – 3 = moderadamente poluído a fortemente poluído

Igeo – 4 = fortemente poluído

Igeo – 5 = fortemente poluído a exageradamente poluído; e

Igeo – 6 = exageradamente poluído.

O índice de geoacumulação (Igeo) confere um caráter maior de comparabilidade aos estudos de poluição dos sistemas aquáticos por metais pesados.

Os valores dos índices de geoacumulação (Igeo) dos elementos estudados se encontram nas tabelas 36 e 37 respectivamente.

Os valores de Igeo para os elementos Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn apresentaram valores entre 0 e 2 (moderadamente poluído) indicando assim condições adequadas de normalidade para esses metais ao longo da região monitorada.

Os elementos As e Hg apresentaram nos pontos 2 a 7 e 9, valores de Igeo variando de 2 a 5 (fortemente poluído a exageradamente poluído), indicando assim níveis de poluição preocupantes.

Esses parâmetros mostram claramente que a presença de atividades mineradoras e garimpos clandestinos na região podem estar contribuindo para esse aumento significativo nos níveis de poluição.

Tabela 36 – Índice de geoacumulação em sedimentos

Pontos de coleta	1ª coleta												
	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
2	1	3	0	0	0	0	1	4	0	2	1	1	0
3	1	2	0	0	0	0	1	4	0	1	1	0	0
4	2	5	0	1	0	0	0	3	2	1	1	2	1
5	1	3	0	1	0	0	0	3	2	0	1	1	0
6	1	4	1	1	0	0	1	2	2	1	1	0	0
7	1	3	0	2	0	0	1	3	2	0	0	1	0
8	1	1	0	2	0	0	0	2	0	1	1	0	0
9	2	3	0	2	1	0	0	2	0	0	1	0	0
10	0	1	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0
11	1	1	0	2	0	0	1	1	0	0	0	0	0
12	0	1	0	2	0	0	0	1	0	0	1	1	0
13	1	0	0	2	0	0	0	2	0	0	1	0	0

Tabela 37 – Índice de geoacumulação em sedimentos

Pontos de coleta	2ª coleta												
	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
2	1	3	0	1	0	0	1	4	0	0	0	1	0
3	2	1	1	1	1	1	0	3	0	1	1	1	0
4	1	5	0	1	0	0	0	3	2	1	0	0	1
5	3	3	1	2	1	1	1	4	2	1	2	2	0
6	2	4	0	2	1	1	1	4	2	0	1	1	0
7	2	3	0	0	1	1	1	4	2	1	1	1	0
8	1	1	0	0	1	0	1	1	0	0	1	1	0
9	1	3	0	0	1	0	1	1	0	0	1	0	0
10	2	2	0	1	1	0	1	1	0	0	1	1	0
11	2	2	0	1	1	0	2	2	0	0	0	0	0
12	2	2	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
13	2	1	0	2	1	0	1	2	0	0	0	0	0

### **4.3. ANÁLISE DE PEIXE**

#### **4.3.1. Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn**

Os organismos aquáticos são capazes de concentrar metais em quantidades superiores as encontradas em corpos hídricos, sendo responsáveis por grande parte da dinâmica desses poluentes em ecossistemas. Entretanto eles também participam da reciclagem de metais retidos nos compartimentos físicos, constituindo-se a principal via de exportação, do ambiente aquático para o terrestre, via cadeia alimentar, podendo chegar aos seres humanos (PFEIFFER et al., 1985).

O aumento do conteúdo de metal nos tecidos dos peixes pode ser uma resposta subletal informativa, indicando que há disponibilidade desse elemento no meio aquático e que pode atingir níveis tóxicos. Esses elementos podem-se acumular em diversas partes do organismo animal. Um acúmulo significativo de metais em peixes significa que sua habilidade reguladora interna de níveis do metal foi excedida. Um aumento da concentração de metal em peixes adultos, suficiente para sobrecarregar as suas rotas normais (fígado, intestino e pele), poderia ser suficiente também para causar toxicidade crônica ou mortalidade precoce. Os estágios embriolarval e juvenil são particularmente mais sensíveis à toxicidade (BRADLEY et al., 1986).

A análise do tecido muscular de peixes e de outros organismos aquáticos é muito utilizada na investigação da quantidade de metais assimilada pelo homem, por ser esta a fração comestível (PEREIRA, 1995).

As amostras de peixes analisadas *Astyanax scrabipinnis* (Lambari) e *Geophagus brasilienses* (Acará), foram coletadas apenas na localidade 8, sendo que as concentrações dos elementos se encontram na tabela 33.

Tabela 38 – Concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn em peixes

Elementos	Concentração em mg kg <sup>-1a</sup>								
	VPLB <sup>b</sup>	RM <sup>c</sup>		RPS <sup>d</sup>		1ª coleta		2ª coleta	
		Astyanax sp	Geophagus brasilienses	Geophagus brasilienses	Astyanax sp	Geophagus brasilienses	Astyanax sp	Geophagus brasilienses	
Al		38	235			150 ± 37	14 ± 1,0	193 ± 12	104 ± 27
As	1,0					0,25 ± 0,02	0,71 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,18 ± 0,01
Ca						1051 ± 94	5958 ± 519	40334 ± 78	8976 ± 122
Cd	1,0	0,08	0,04			0,5 ± 0,02	0,7 ± 0,04	1,6 ± 0,10	3,5 ± 0,60
Cr		1,5	1,1			6,0 ± 1,0	< 0,6 <sup>e</sup>	8,6 ± 0,44	3,4 ± 0,13
Cu		1,6	1,0			0,70 ± 0,10	0,90 ± 0,10	2,0 ± 0,12	6,9 ± 0,56
Fe		12	9,9			271 ± 24	53 ± 5,0	214 ± 3,9	136 ± 5,2
Hg	0,5			0,08		0,09 ± 0,01	0,14 ± 0,09	0,07 ± 0,01	0,13 ± 0,02
Mg						202 ± 30	23 ± 2,0	253 ± 5,6	108 ± 4,9
Mn						32 ± 3,0	33 ± 3,0	103 ± 2,1	60 ± 1,3
Ni		0,6	0,5			0,50 ± 0,10	2,0 ± 0,10	4,8 ± 0,42	3,4 ± 0,13
Pb	2,0	0,08	0,08			2,0 ± 0,80	0,70 ± 0,04	3,7 ± 0,31	< 1,0
Zn		5,1	8,3			43 ± 3,0	30 ± 0,20	31 ± 2,4	26 ± 2,3

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão. <sup>b</sup> Valores permitidos pela legislação brasileira (ANVISA, 1998). <sup>c</sup> Rio Muriaé (Minas Gerais) (PEREIRA, 2000). <sup>d</sup> Rio Paraíba do Sul (Rio de Janeiro)<sup>f</sup> (YALLOUZ, 2005). <sup>e</sup> Valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção



## 5. CONCLUSÕES

Este estudo revela que o arsênio e o mercúrio estão presentes em grandes quantidades nos compartimentos ambientais (águas, sedimentos e peixes), do Ribeirão do Carmo e seus afluentes (Quadrilátero Ferrífero – MG).

A especiação de As em águas naturais é muito importante para entender as principais formas de ocorrência deste elemento no ecossistema aquático, mostrando assim uma predominância da espécie de As(V) em detrimento das outras espécies.

Os resultados de extração seqüencial mostram que o mercúrio em sedimentos existente na região avaliada está principalmente na forma  $Hg^0$ , indicando que as atividades garimpeiras de séculos atrás estão em plena atividade até os dias de hoje.

Os elementos Al, Fe e Mn apresentaram altas concentrações nos compartimentos estudados pois os minerais que formam as rochas dessa região são constituídos predominantemente por esses elementos.

Os resultados abordados confirmam a necessidade de se estabelecer certa periodicidade para coleta de amostras, para que essas sejam mais representativas, considerando a complexidade envolvida quando se deseja avaliar qualquer tipo de poluição em compartimentos naturais. O monitoramento das amostras ambientais da região em estudo principalmente (As e Hg) deve ser periódico, uma vez que os níveis desses elementos podem variar com o tempo.

Os problemas antrópicos causados aos ambientes aquáticos e terrestres, decorrentes principalmente de atividades de mineração devem sempre ter como base fundamental o preceito de uso sustentável, ou seja, considerar também o bem-estar das gerações futuras. Para tanto devem-se utilizar técnicas menos destrutivas e recuperar as áreas degradadas devido aos inerentes impactos causados pelas atividades mineradoras.

As águas utilizadas em algumas residências deveriam ser consideradas impróprias para o consumo, mas estão sendo consumidas pela população. Além disso, as águas do Ribeirão do Carmo e seus afluentes deveriam ter uma atenção

especial com relação ao destino final, uma vez que algumas localidades estão realmente contaminadas por As e Hg. Os resultados obtidos sugerem preocupação, pois as atividades de mineração e de garimpo tem contribuído para degradar o ecossistema localizado na região banhada pelo Ribeirão do Carmo tornando suas águas impróprias para o consumo humano e de animais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998, Brasília, DF, 1998.

AGUDO, E.G. **Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água**. São Paulo: CETESB, 1987, 150p.

ALMEIDA NETO, O.B. **Caracterização Físico-Química, Determinação de Metais, e Especificação de Crômio, Ferro, Nitrito e Nitrato para Avaliação da Contaminação de Rios Receptores de Esgotos Domésticos e Industriais**. Viçosa, MG: UFV, 2003. 120p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, 2003.

AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do Mercúrio**, 1. ed., São Paulo: Editora Rima, 2003, 292p.

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

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

BARRA, C.M; SANTELLI, R, E; ABRÃO, J.J; GUARDIA, M. L. Especificação de Arsênio – Uma Revisão, **Química Nova**, v.23, n.1, 2000.

BISINOTI, M. C; JARDIM, W. F. O Comportamento do Metilmercúrio (MetilHg) no Ambiente. **Química Nova**, v.27, n.4, p.593-600, 2004.

BORBA, R. P; FIGUEIREDO, B. R; RAWLINS, B; MATSCHULLAT, J. Arsenic in Water and Sediments in the Iron Quadrangle, State of Minas Gerais, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, p. 558 – 561, 2000.

BORBA, R. P. **Arsênio em Ambiente Superficial: Processos Geoquímicos Naturais e Antropogênicos em uma Área de Mineração Aurífera**, Campinas-SP, 250p. Dissertação (Doutorado em Geociências), Universidade Estadual de Campinas, 2002

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

BRADLEY, R. W; MORRIS, J. R. Heavy Metal in Fish from a Series of Metal Contaminated Lakes Near Sudbury, Ontário. **Water, Air and Soil Pollution**, 27 (3/4): 341- 354, 1986.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº 518, 25 de março de 2004, Brasília, DF, 2004

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 3, de 17 de março de 2005, Brasília, DF, 2005.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2000**. São Paulo, 2002, 215p. ([www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br)) (01/04/2005)

DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo (Metodologia)**. 1. ed, Viçosa: Editora UFV, 1997. 17p.

EMBRAPA, **Manual de Métodos de Análises de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro.: Centro Nacional de Pesquisa do Solo, 1997. 212p.

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, 1992. Paginação irregular.

JORDÃO, C.P; BRUNE, W; SIQUEIRA, M. O; PEREIRA, J. L; CECON, P. Heavy metal concentration in soils and river sediments from an industrial area in Brazil. **Academia Brasileira de Ciências**, v.71, n 3-l., p.361-369,1999.

JORDÃO, C.P; NICKLESS, G. Chemical Association of Zn, Cd, Pb e Cu in Soils and Sediments Determined by the Sequential Extraction Technique Enviromen. **Technol. Let.**, v.10, p.743-52, 1989.

JORDÃO, C.P; PEREIRA, J.L; GOUVEIA, L.C, PEREIRA, L.C. Contaminação de Sedimentos Fluviais por Metais pesados nas Proximidades de uma Indústria siderúrgica de Minas Gerais. **Geoch. Brás.**, v.7, n.1, p.9-15, 1990.

KEHRIG, H.A; COSTA, M; MOREIRA, I; MALM, O. Heavy Metals and Methylmercury in a Ttropical Coastal Estuary and a Mangrove in Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 661 – 669, 2003.

KEHRIG, H.A; PINTO, F. N; MOREIRA, I; MALM, O. Total and Methymercury in a Brazilian estuary, Rio de janeiro. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p.1018 - 1023, 2002.

LACERDA, L. D; JUNIOR, M. G. R; SOUZA, M; AYRES G. A . **Distribuição de Mercúrio em Solos e Sedimentos Lacustres na Região de Alta Floresta**. 1. ed., Rio de Janeiro:, Editora CETEM/MCT, 1999, 34p.

- LECHLER, P. J; MILLER, J. R; HSU, L. C; DESILETS, M. O. Mercury Mobility at the Carson River Superfund Site, West-central Nevada, USA: Interpretation of Mercury Speciation Data in Mill Tailings, Soils, and Sediments. **Journal of Geochemical Exploration**, v.58, p. 259-267, 1997.
- MACEDO, J. A.B. **Águas & Águas**. 2. ed., Juiz de Fora: Editora CRQ –MG, 2005, 1000p.
- MACEDO, J.A.B. **Introdução a Química Ambiental, Química e Meio Ambiente e Sociedade**. 1. ed., Juiz de Fora: Editora CRQ-MG, 2002, 487p.
- MANDAL, B.K.; SUZUKI, K.T. Arsenic Around the World: a Review. **Talanta**, v 58, p. 210-235, 2002.
- MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.M.; AYRES, G.A. Alternativa Analítica para Especificação Físico-Química de Mercúrio em Águas Costeiras Tropicais. **Química Nova**, v.25, n.3, p.372-378, 2002.
- MARINS, R. V; FILHO, F. J. P; MAIA, S. R. R; LACERDA, L. D; MARQUES, W. S. Distribuição de Mercúrio Total Como Indicador de Poluição Urbana e Industrial na Costa Brasileira. **Química Nova**, v. 27,n.5, p. 763-770, 2004.
- MAURICE-BOURGOIN. L; QUIROGA, I; CHINCHEROS, J; COURAU, P. Mercury Distribution in Waters and fishes of the Upper Madeira Exposure in Riparian Amazonian populations. **Arch. Environmental Contamination Toxicology**, v.38, p.283 – 297, 2000.
- MELAMED, R; VILLAS BOAS, R.C. **Mecanismos de Interação Físico-Química do Mercúrio em Solos, Sedimentos e Rejeitos de Garimpo de Ouro**. ,1. ed., Rio de Janeiro: Editora CETEM/MCT, n.25, 2002, 20p.

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.

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

NETO, E.O. **Espectrofotometria de Absorção Atômica**. 1. ed., Belo Horizonte: Departamento de Química – UFMG, 1996, 130p.

PEREIRA, J.C. **Avaliação da Contaminação do Meio Ambiente por Metais Pesados na Região do Vale do Aço (MG)**. Viçosa, MG: UFV, 1995. 151p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.

PEREIRA, M. G. **Contaminação Ambiental Pelas Indústrias de Beneficiamento de Caulim e Avaliação do Emprego de Vermicomposto no Tratamento de Efluentes Contendo Metais**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 147p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.

PESTANA, M. H. D; LECHLER, P; FORMOSO, M. L. L; MILLER, J. Mercury in Sediments from Gold and Copper Exploitation Areas in the Camaquã River Basin, Southern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v.13, p.537-547, 2000.

PFEIFFER, W. C; DE LACERDA, L. D; FISZMAN, M; LIMA, N. R. W. Metais Pesados no Pescado da Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro RJ. **Ciência e Cultura**. V. 37, n. 2, p. 297-302, 1985.

QUINAIA, S. P; ROLLEMBERG, M. C. E. Selective Reduction of Arsenic Species by Hydride Generation – Atomic Absorption Spectrometry. Part 2 – Sample Storage and Arsenic Determination in Natural Waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.12, p.37-41, 2001.

RAMOS, L; HERNANDEZ, L.M; GONZALES, M.J. Seqüencial Fraction of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Soils From or Near Donâma National Park. **Journal Enviromental Quality**, v.23, p.50-57, 1994.

ROCHA, J. C; ROSA, A. H; CARDOSO, A. A .**Introdução a Química Ambiental**. 1. ed., São Paulo: Editora Bookman, 2004. 154p.

RIBEIRO, P.R.S. **Caracterização Química, Física e Microbiológica de Cursos D`água da Bacia do Rio Turvo Limpo**. Viçosa, MG: UFV, 2002, 120p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, 2002.

SILVA, D.J. **Análise de Alimentos (Métodos Químicos e Biológicos)**. Viçosa, UFV, 2002.

**SILVA, M. A; KIEFER, M. M.** Demanda Bioquímica de Oxigênio. 1. ed São Leopoldo: Editora da Universidade do Vale do Rio Sinos - UNISINOS, 1982, 57p

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.; KINNIBURGH, D.G. A review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. **Appl. Geochemistry**., v 17, p. 517-568, 2002



- SANTOS, E. C. O; JESUS I. M ; BRABO, E. S; FAYAL, K. F; FILHO G. C. S; LIMA, M. O; MIRANDA A. M. M; MASCARENHAS, A. S; SÁ, L. L. C; SILVA, A. P; CÂMARA, V. M. Exposição ao Mercúrio e ao Arsênio em Estados da Amazônia: Síntese dos Estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA, **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v.6, n.2, p.171-185, 2003.
- SOUZA, J.R; BARBOSA A.C. Contaminação por Mercúrio e o Caso da Amazônia. **Química Nova na Escola**, n.12, p.3-7, 2000.
- 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.
- TAVARES, G.A. **Verificação da Ocorrência de Mercúrio Total em Lagoas Marginais ao Rio Moji-guaçu, São Paulo, Através do Uso de Cores de Sedimentos**. Piracicaba-SP: ESALQ, 2000. 150p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2000.
- TOMÉ JÚNIOR, J. B. Manual para interpretação de análises de solo. Guaíba: Editora Agropecuária, 1997. 248p.
- VALLE, C. M. **Estudo da Especificação, Quantificação, Distribuição e Comportamento Redox do Mercúrio em Diferentes Tipos de Solos da Região de Manaus, AM**, Belo Horizonte-MG: UFMG, 2005. 140p. Dissertação (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- VIRARAGHAVAN, T, SUBRAMANIAN, K. S., ARULDOSS, J. A. Arsenic in Drinking Water Problems and Solutions, **Water. Science. Technology**, v.40, n.2, p.69-76, 1999.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte: Editora SEGRAC, 1996. 243p.

YALLOUZ, A.V. **Programa de Avaliação Semiquantitativa em Peixes**. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), Rio de Janeiro, [10/03/05]. ([www.cetem.gov.br/mercurio/semi quanti](http://www.cetem.gov.br/mercurio/semi quanti)).