



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**QUANTIFICAÇÃO DE ARSÊNIO E MERCÚRIO EM
MATRIZES AMBIENTAIS NA REGIÃO DA MINA
D'ÁGUA EM NOVA LIMA-MG**

Daphne Chiara Antônio

**Belo Horizonte-MG
2014**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**QUANTIFICAÇÃO DE ARSÊNIO E MERCÚRIO EM
MATRIZES AMBIENTAIS NA REGIÃO DA MINA
D'ÁGUA EM NOVA LIMA-MG**

Daphne Chiara Antônio

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof^a. Patrícia Rezende

Co-Orientador: Nilton Couto e Silva

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Patrícia Sueli de Rezende (Orientadora)

Msc. Nilton de Oliveira Couto e Silva (Co-Orientador)

Prof^a. Msc. Janice Cardoso Pereira

Prof. Msc. Leonel da Silva Teixeira

**Belo Horizonte-MG
2014**

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Patrícia Rezende, pelo conhecimento e paciência durante todo este ano,

Ao meu co-orientador, Nilton Couto, pela paciência e envolvimento na parte experimental do estudo,

À minha família em especial a Desireé e ao Silas por fazerem parte deste trabalho comigo,

Aos professores Janice Cardoso e Leonel Teixeira por participarem da banca avaliadora,

Aos meus companheiros do SGAmb-FUNED pelo apoio e compreensão e aos funcionários do LCM-FUNED pela paciência e infraestrutura sem a qual este trabalho não seria possível,

Aos laboratórios de infraestrutura do DQ/UFMG de absorção atômica por serviços prestados e à técnica de laboratório do CEFET-MG, Késsia Drumond pelo apoio e paciência,

Ao CEFET-MG por toda a minha formação e, em especial, à professora Adriana Okuma pelo conhecimento profissional e humano transmitido ao longo desses cinco anos,

Aos meus amigos que colaboraram para a realização deste trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Espectrometria de absorção atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*)

a.C. – Antes de Cristo

ABAL – Associação Brasileira de Alumínio

AP – Amapá

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CTC – Capacidade de troca catiônica

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DMA – Analisador direto de mercúrio (do inglês, *Direct Mercury Analyzer*)

Eh – Potencial de oxirredução

EUA – Estados Unidos da América

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FAAS - Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente

FIAS – Sistema de injeção automática e fluxo contínuo (do inglês, *Flow Injection Automatic System*)

FUNED – Fundação Ezequiel Dias

HG AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com geração de hidretos (do inglês, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*)

ICP-OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

LCM – Laboratório de Contaminantes Metálicos

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MG – Minas Gerais

NOX – Número de Oxidação

OD – Oxigênio Dissolvido

PCZ – Ponto de Carga Zero

PFA - Perfluoralcóxido

pH – Potencial hidrogênio

SGAmb – Serviço de Gestão Ambiental

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

USP – Universidade de São de Paulo

LISTA DE UNIDADES E SIGLAS

$\mu\text{S}/\text{cm}$ – Microsiemens por centímetro

mV – Milivolt

DP – Desvio Padrão

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

mg L^{-1} - miligrama por litro

% v/v – Porcentagem volume por volume

min – Minutos

mL – Mililitros

g – Grama

mg K^{-1} – miligrama por kilograma

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

	Pg.
Figura 1: Mapa de Minas Gerais com enfoque na região do Quadrilátero Ferrífero. (Adaptado de RUCHKYS & MACHADO, 2012; GEOSCIENCE, 2013)	11
Figura 2: Fotografia do Laboratório de Química da Mineração Morro Velho.	12
Figura 3: Esquema representativo de um espectrômetro de absorção atômica com os principais componentes	20
Figura 4: Mapa de Nova Lima com enfoque na região da Mina d'água (Google Maps, 2014).....	24
Figura 5: Fotografia do ponto de coleta de água e sedimento P1 retirada no dia 15 agosto de 2013.....	25
Figura 6: Fotografia do ponto de coleta de água e sedimento P2 retirada no dia 15 de agosto de 2013.	25
Figura 7: Titulação das amostras de sedimento para determinação do teor de matéria orgânica (a) Antes da retrotitulação (b) Ponto final da retrotitulação.	28
Figura 8: Amostra de sedimento antes (a) e após (b) a maceração das amostras.	32
Figura 9: Forno de micro-ondas (MW) fechado com cavidade usado para a digestão das amostras de sedimentos.	32
Figura 10: Analisador direto de mercúrio.	35
Fluxograma 1: Procedimento para a determinação de Al, Fe e Mn.....	18
Fluxograma 2: Procedimento para o preparo das amostras de Sedimentos.....	19
Fluxograma 3: Procedimento para a determinação de As.....	21

Fluxograma 4: Procedimento para a determinação de Mercúrio
.....22

LISTA DE TABELAS

Pg.

Tabela 1: Limites regularizados para Al, As, Fe, Hg e Mn em corpos d'água doce e limites máximos para o lançamento de efluentes de acordo com as Resoluções CONAMA 357/05, 397/08 e 430/11	22
Tabela 2: Limites preconizados pelo CONAMA 344/2004 e pelo CCME (1999) para sedimentos de água doce dos elementos selecionados	23
Tabela 3: Condições instrumentais empregadas para a determinação de metais por FAAS	32
Tabela 4: Programa de aquecimento para a digestão das amostras de sedimento empregando forno de micro-ondas fechado	33
Tabela 5: Condições de operação do HG AAS FIAS 400.....	34
Tabela 6: Condições de operação do DMA para as análises de água e sedimento.....	35
Tabela 7: Parâmetros físico-químicos determinados in loco das amostras de água na região da Mina d' Água.....	36
Tabela 8: Percentuais de matéria orgânica nas amostras de sedimento pelo método de Walkley - Black (n=3)	39
Tabela 9: Valores de pH das amostras de sedimento em água deionizada e em solução de KCl 1,0 mol L ⁻¹	39
Tabela 10: Concentrações de Al, Fe e Mn nas amostras de água (n=3).....	40
Tabela 11: Concentrações de As e Hg nas amostras de água (n=3)	41
Tabela 12: Concentrações de Al, Fe e Mn nas amostras de sedimento (n=3)	42
Tabela 13: Concentrações de As e Hg nas amostras de sedimento (n=3)..	42
Tabela 14: Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados nas amostras de água da região da Mina d'Água-MG	44

Tabela 15: Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados nas amostras de sedimento da região da Mina d'Água-MG ..44

RESUMO

QUANTIFICAÇÃO DE ARSÊNIO E MERCÚRIO EM MATRIZES AMBIENTAIS NA REGIÃO DA MINA D'ÁGUA EM NOVA LIMA-MG ANTONIO, D. C.

Este trabalho teve como objetivo quantificar a presença de arsênio e mercúrio em amostras de sedimento e água da região da Mina d'água, no município de Nova Lima, localizado no Quadrilátero Ferrífero, no estado de Minas Gerais. Este município possui atividade aurífera há cerca três séculos. Foram realizadas duas coletas de amostras de água e de sedimento em uma lagoa no bairro Mina d'Água próxima a um depósito de rejeitos de mineração, uma no mês de agosto e outra no mês de novembro de 2013. Determinaram-se alguns parâmetros físico-químicos *in loco* empregando equipamentos portáteis e as concentrações dos elementos Al, As, Fe, Hg e Mn foram determinadas em laboratório por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica.

A partir dos resultados das análises, foi possível visualizar que as concentrações de As, Fe e Mn para as amostras de água encontraram-se acima do permitido pela legislação brasileira, sendo que na segunda amostragem foi verificado um aumento de dez vezes o valor de As encontrado na primeira amostragem. Para as amostras de sedimentos, a concentração de As chegou a atingir 30 vezes o valor máximo aceitado pela legislação. Observaram-se, ainda, altos teores de Al e Fe nessas matrizes, fato que contribui para a imobilização do As no sedimento.

Palavras-chave: arsênio, metais, água, sedimentos, Nova Lima.

SUMÁRIO

	Pg.
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 <i>Elementos Analisados</i>	15
2.1.1 Alumínio.....	15
2.1.2 Arsênio	16
2.1.3 Ferro	17
2.1.4 Manganês.....	18
2.1.5 Mercúrio.....	19
2.2 <i>Técnicas Espectrométricas de Análise</i>	20
2.2.1 Espectrometria de absorção atômica com chama.....	20
2.2.2 Espectrometria de absorção atômica acoplada à Geração de hidretos	21
2.3 <i>Legislação ambiental para água doce e sedimento.....</i>	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 <i>Amostragem.....</i>	24
3.2 <i>Instrumentação</i>	26
3.3 <i>Reagentes.....</i>	26
3.4 <i>Caracterização físico-química das amostras</i>	27
3.4.1 Determinação do teor de carbono orgânico	27
3.4.2 Caracterização eletroquímica de sedimentos	28
3.4.3 Determinação da condutividade.....	29
3.5 <i>Análises Químicas Quantitativas.....</i>	30

3.5.1 Determinação de Al, Fe e Mn totais.....	30
3.5.2 Determinação de arsênio total.....	33
3.5.3 Determinação de mercúrio total	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
<i>4.1 Caracterização físico-química das amostras</i>	<i>36</i>
4.1.1 Caracterização físico-química das amostras de água	36
4.1.2 Caracterização físico-química das amostras de sedimento.....	38
<i>4.2 Análises Químicas Quantitativas</i>	<i>40</i>
4.2.1 Amostras de água	40
4.2.2 Amostras de sedimento.....	42
5. CONCLUSÕES	46
6. REFERÊNCIAS	47

1. INTRODUÇÃO

O estado de Minas Gerais, mais precisamente a região do Quadrilátero Ferrífero (Figura 1), é tradicionalmente caracterizado pela prática extrativa-mineral com destaque para a produção de ferro, nióbio, zinco e ouro. (DESCHAMPS *et al.*, 2007; RHODES, 2010).

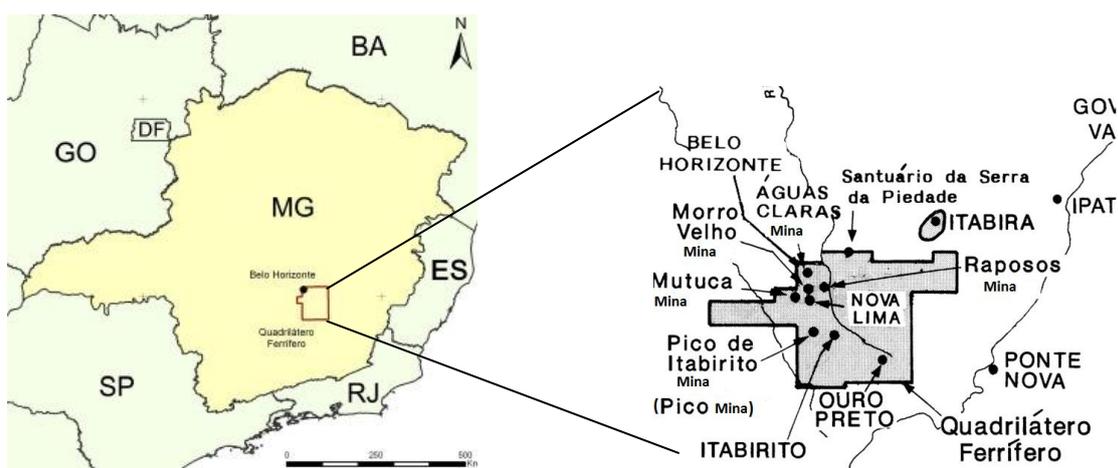


Figura 1: Mapa de Minas Gerais com enfoque na região do Quadrilátero Ferrífero. (Adaptado de RUCHKYS & MACHADO, 2012; GEOSCIENCE, 2013)

A história do ouro se confunde a história do Brasil. As primeiras descobertas são datadas do final do século XVII, próximas à cidade de Sabará (1699), seguidas pelas regiões das cidades de Caeté e de Nova Lima (1701), Conceição do Mato Dentro (1702), Tiradentes (1702), São João Del-Rei (1704), Ouro Preto, anteriormente chamada de Vila Rica (1711), Mariana (1711) e Paracatu (1798) (DESCHAMPS *et al.*, 2007).

Entre os séculos XVIII e XIX, o país foi o maior produtor mundial de ouro chegando a produzir 16 toneladas anualmente, provenientes principalmente de aluviões e outros depósitos superficiais localizados no Quadrilátero Ferrífero. Nesta região foi instalada a primeira mina subterrânea do Brasil - Mina de Morro Velho. Situada no então Arraial de Congonhas de Sabará -

atual município de Nova Lima. A Mina de Morro Velho começou a ser explorada por volta de 1725, empregando processos bastante rudimentares como almofarizes e pilões para triturar os minérios auríferos, laboratórios simples com pouca mão de obra especializada, Figura 2 (TRINDADE & FILHO; 2002).

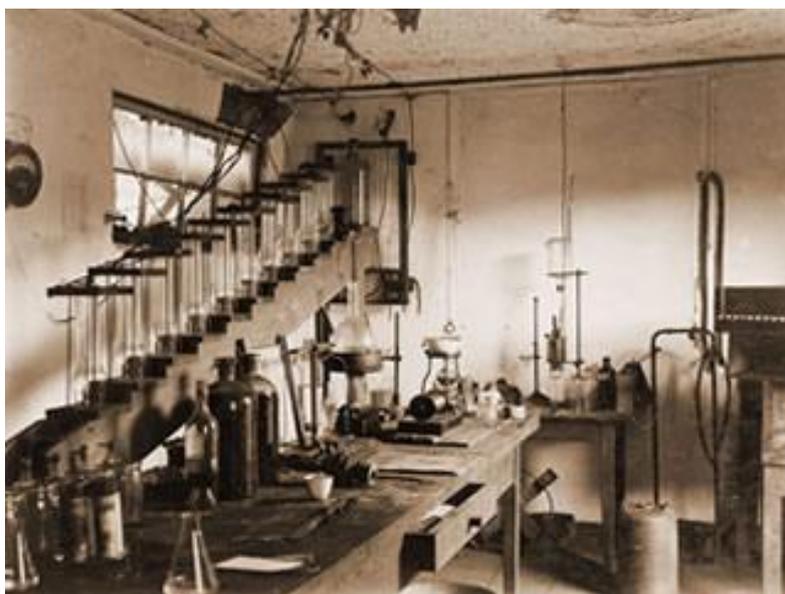
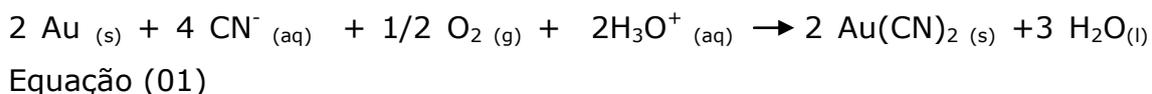


Figura 2: Fotografia do Laboratório de Química da Mineração Morro Velho. (Adaptado de ANGLOGOLD ASHANTI, 2013)

Paralelamente à exploração industrial, o ouro era extraído artesanalmente com o auxílio de mercúrio por trabalhadores que buscavam meios de melhorar suas condições de vida. O mercúrio forma uma liga metálica com os fragmentos de ouro; essa mistura é aquecida, e o mercúrio evapora restando o minério de interesse (KUGLER, 2013). Apesar de diversos estudos comprovarem os malefícios irreversíveis causados pelo mercúrio, o metal ainda é utilizado em garimpos sem uma fiscalização efetiva (KUGLER, 2013).

Visando minimizar os danos à saúde dos trabalhadores, há quem defenda a substituição do mercúrio pelo cianeto, composto utilizado industrialmente para a obtenção do ouro. O cianeto forma um complexo metálico estável com o ouro na presença de um agente oxidante, como o oxigênio, equação

01, posteriormente, o ouro é separado por um processo eletrolítico (TRINDADE & FILHO, 2002; KUGLER, 2013).



Entretanto, essa mudança gera discussão: o cianeto também é tóxico, o processo requer vários cuidados e requer cálculos apurados (KUGLER, 2013).

No início do século XIX, a Mina de Morro Velho passou a ser gerenciada pela companhia inglesa Saint John principalmente por necessitar de maiores investimentos financeiros e tecnológicos para a permanência da exploração. A Mina esteve em operação de forma regular até agosto de 1995, após ter enfrentado desmoronamentos, incêndios e outros acidentes. Em 2003, foi desativada de forma definitiva contabilizando mais de 570 toneladas de ouro extraídas ao longo da sua história (SOUZA, 2011; MELO, 2008).

A atividade aurífera geralmente lança resíduos contendo altos teores de compostos sulfetados ao ambiente circundante. Essas substâncias são capazes de elevar a acidez de águas e liberar arsênio (As) para o meio ambiente (DESCHAMPS *et al.*, 2007). Além da atividade mineradora, a produção de fármacos, o emprego de agente secante para algodão e a química de corantes são fontes antropogênicas de As (DESCHAMPS *et al.*, 2007).

O As é um elemento que vem despertando a atenção de vários pesquisadores desde que foram relatados problemas de saúde de centenas de milhares de pessoas na Índia causados por água subterrânea contaminada pelo elemento. No Brasil, foram relatados casos de contaminação por arsênio em solos e água nas regiões de Santa Bárbara (MG), Ouro Preto (MG), Nova Lima (MG), Paracatu (MG), Santana (AP), Bacia Amazônica, entre outras. Segundo estudos de Batista (2013) e grupo da Universidade de São Paulo (USP), foram detectados, ainda, níveis expressivos do elemento em diversas espécies de arroz consumidos no país. (DESCHAMPS *et al.*, 2007; PIVETTI, 2013).

Nas principais jazidas de ouro do Quadrilátero Ferrífero, o As ocorre geralmente na forma de arsenopirita (FeAsS). Compostos de enxofre e ferro estão presentes em praticamente todos os minérios auríferos. Na região do Quadrilátero Ferrífero, os sulfetos dominantes são pirrotita (Fe_{1-x}S), arsenopirita (FeAsS), pirita (FeS_2) e a calcopirita (CuFeS_2) (SOUZA, 2011). Este trabalho teve como objetivo avaliar a contaminação por arsênio (As) e mercúrio (Hg) em amostras de sedimento e de água da região da Mina d'Água, na cidade de Nova Lima, MG.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste trabalho foram determinados os seguintes elementos: Al, As, Fe, Hg e Mn, cujas principais características são discutidas a seguir.

2.1 Elementos Analisados

2.1.1 Alumínio

O alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, atrás apenas do oxigênio e do silício. É o metal mais abundante no solo, uma vez que a maioria dos minerais formados pela ação do intemperismo são os aluminossilicatos. Alocado na coluna 13 (III A), encontra-se geralmente na forma de óxidos e silicatos ou na forma de sais dissolvidos de alumínio (CALVO *et al.*, 2004; MIGUEL, *et al.*, 2010; ABAL, 2013).

O minério industrial mais importante é a "bauxita" ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com um teor de óxido de alumínio (Al_2O_3) entre 35% e 45%; suas jazidas localizam-se principalmente nas regiões tropicais e, no Brasil concentram-se na área amazônica (ABAL, 2013).

Dentre suas propriedades físico-químicas, destacam-se o baixo peso específico quando comparado a outros metais de grande consumo, a resistência à corrosão, a alta condutibilidade térmica e elétrica e a infinita reciclagem. Levando em consideração estas propriedades, o alumínio é amplamente empregado em áreas tão distintas como construção civil, aeronáutica, automotiva, embarcações, indústria alimentícia e indústria farmacêutica (CALVO *et al.*, 2004; ABAL, 2013).

Apesar da larga utilidade, o alumínio não desempenha qualquer papel biológico no nosso organismo.

A concentração média de Al proveniente de diversas fontes como alimentos e medicamentos é de cerca de 10mg/dia, e nos estudos até agora realizados ainda não foi comprovado que a exposição a estes níveis

representa toxicidade. O corpo apresenta formas de eliminação deste metal através do sistema gastrointestinal por meio da regulação do pH e pela presença de complexantes particularmente ácidos carboxílicos (CALVO *et al.*, 2004).

2.1.2 Arsênio

O arsênio ou arsênico (As) é um elemento químico que apresenta propriedades físicas como as dos não metais e propriedades químicas como as dos metais, localizado na coluna 15 (V A). Graças a essas características, o arsênio é comumente chamado de metalóide, ou seja, "como um metal" (REZENDE, 2009; DESCHAMPS *et al.*, 2007).

O As ocorre no meio ambiente nos estados de oxidação -III, 0, III e V, em aproximadamente 200 minerais, incluindo arsênio elementar, arsenietos, sulfetos, óxidos, arsenatos e arsenitos (USEPA, 2013).

Quanto às fontes de liberação de As, pode-se classificar em fontes naturais e fontes antropogênicas. As principais fontes antropogênicas são incineração de resíduos; fábricas de cimento; resíduos domésticos; produção de minério e processos de fundição e calcinação de materiais não-ferrosos; tratamento de metal na produção de bronze; produção de ligas de chumbo e de cobre; combustão de carvão e galvanização. Dentre as fontes citadas, 60% das emissões de As podem ser consideradas decorrentes apenas da fundição de cobre e da combustão do carvão (DESCHAMPS *et al.*, 2007). As duas principais fontes naturais desse metalóide no ambiente são decorrentes da sua volatilização e das atividades vulcânicas (REZENDE, 2009).

A distribuição do arsênio e dos seus compostos se dá de forma bastante heterogênea. Os sais de As exibem uma ampla faixa de solubilidade em água em função do pH e das características iônicas do meio. Submetido a condições oxidantes e aeradas, o As se apresenta sob a forma de arsenato em solo e água. Já sob condições redutoras, o arsenito é a forma predominante (DUARTE, 2006).

Em solos, as concentrações de As se apresentam bastante variáveis (<5 a > 1000 mg Kg⁻¹) por se tratar de um meio heterogêneo. As formas mais

comuns do elemento são a arsenopirita (FeAsS) e o trissulfeto de arsênio (As_2S_3), podendo estar associado a diversos tipos de minerais, especialmente na forma de sulfetos (DESCHAMPS *et al.*, 2007).

Além dos compostos inorgânicos de As formados no meio ambiente, este elemento pode formar diversos compostos orgânicos, sendo os ácidos monometilarsênio ($\text{H}_2\text{AsO}_3\text{CH}_3$, MMAA) e dimetilarsônico ($\text{HAsO}_2(\text{CH}_3)_3$;DMAA) as formas mais comuns (DESCHAMPS *et al.*, 2007).

A toxicidade do As depende diretamente da forma química e do estado de oxidação envolvida, sendo que todos os compostos orgânicos são menos tóxicos do que as formas inorgânicas (DESCHAMPS *et al.*, 2007).

A exposição por tempo prolongado a compostos de As pode causar conjuntivite; hiperpigmentação; doenças cardiovasculares; distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele, de bexiga, fígado, rins, pulmão (DESCHAMPS *et al.*, 2007; DUARTE, 2006).

2.1.3 Ferro

O ferro (Fe) é um metal que faz parte da nossa sociedade há milhares de anos, e há artefatos deste elemento datados de 4000 a.C (MEDEIROS, 2010).

Alocado na coluna 8 (VIII B) dos metais de transição, o ferro é encontrado geralmente nos compostos hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_2), siderita (FeCO_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e pirita (Fe_2S), sendo que a hematita é o seu mineral mais abundante (MEDEIROS, 2010).

O ferro apresenta inúmeras aplicações, desde catalisador em reações químicas a objetos culinários. A grande resistência mecânica, abundância na crosta terrestre e o baixo custo quando comparado a outros metais de grande resistência justificam a grande aplicabilidade deste elemento (MEDEIROS, 2010).

Nos organismos vivos, o ferro desempenha um papel de destaque. Distribuído em proteínas, tanto sua carência quanto seu excesso causa prejuízos ao homem. A falta deste nutriente leva a anemia, cansaço,

fraqueza, irritabilidade, dificuldades no aprendizado e dores musculares (CARVALHO *et al.*, 2006).

Por outro lado, o excesso causa vômitos, diarreia, lesões intestinais, descalcificação de ossos e, em crianças, pode levar à morte (REZENDE, 2009; MERCK, 2009).

2.1.4 Manganês

O manganês (Mn) é um metal de transição que apresenta coloração cinza prateado quando puro. Localizado na coluna 7 (VII B), possui propriedades refratárias e é facilmente oxidável (DAMIÃO & RAMOS, 2005; ALMEIDA, 2010).

Na natureza, o Mn é encontrado geralmente na forma de óxidos e sulfetos devido à forte afinidade por estes elementos. Seus principais minerais são pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$), rodocrosita (MnCO_3), manganita (MnO(OH)) (ALMEIDA, 2010).

O Mn é liberado para o meio ambiente principalmente pelas atividades mineradoras e siderúrgicas, produção de pilhas eletrolíticas, cerâmicas, ligas especiais e produtos químicos como fertilizantes e tintas (ALMEIDA, 2010).

O Mn tem papel importante em todos os organismos animais e vegetais atuando nos processos enzimáticos e fotossintetizantes. A deficiência deste metal inclui perda de peso, fadiga, redução de fertilidade, dermatite, alteração da síntese de hormônios entre outros (ROCHA & AFONSO, 2012).

Entretanto, seu excesso também causa desordens neurológicas e motoras (manganismo ou parkinson mangânico) e problemas respiratórios. Complicações renais, anorexia, alucinações, dificuldades de memorização, insônia e dores musculares, pode afetar o sistema nervoso e respiratório. É acumulado principalmente no fígado, rins e glândulas endócrinas (ROCHA & AFONSO, 2012).

2.1.5 Mercúrio

O mercúrio (Hg) é um metal de transição de aspecto argênteo e inodoro, localizado na coluna 12 (II B) dos metais de transição. Apresenta como estados de oxidação mais comuns 0, +I e +II e os compostos de maior ocorrência são cloreto de mercúrio (HgCl_2), cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2), metilmercúrio ($\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$) e sulfeto de mercúrio (HgS) (DOS SANTOS et al., 2006; GRIGOLETTO et al., 2008).

O Hg ocorre naturalmente na crosta terrestre nas formas orgânica e inorgânica, no estado sólido, dissolvido e na fase gasosa. Pode ser emitido por fontes naturais ou antropogênicas. Suas fontes naturais são gaseificação da crosta terrestre, erupções vulcânicas e evaporação da água. Quanto às antropogênicas podemos citar a mineração de ouro e prata, agricultura, a queima de combustíveis fósseis e a fabricação de cimento (GRIGOLETTO et al., 2008; ESTRELA & RHOHFLS, 2012).

O controle deste metal surge como uma preocupação atual devido à sua alta toxicidade e persistência na atmosfera. Entre os metais lançados no meio ambiente, o Hg é considerado o de maior potencial tóxico e sofre biomagnificação ao longo da cadeia trófica, sofrendo ainda, organificação e atingindo sua forma mais tóxica (metilmercúrio) no sistema aquático (GRIGOLETTO et al., 2008; ESTRELA & RHOHFLS, 2012).

O Hg atinge primeiramente o sistema nervoso, os rins e sistema cardiovascular. Sendo passível de afetar os sistemas respiratório, gastrointestinal, hematológico, imunológico e reprodutivo.

A atividade garimpeira em pequena escala ou artesanal, que ainda utiliza a amálgama ouro-mercúrio para extrair ouro do minério, é uma fonte significativa de exposição para os trabalhadores e as populações vizinhas.

Ao se adicionar Hg ao cascalho arenoso do leito de rios, o metal é capaz de agregar o ouro (Au) e formar uma liga metálica. Esta mistura é então aquecida, o Hg é evaporado, e o Au é recuperado (KUGLER, 2013).

Além do vapor liberado, os resíduos de mercúrio metálico são geralmente despejados próximos ou nos cursos d'água, podendo elevar as concentrações de metilmercúrio em peixes desses corpos d'água (ESTRELA & RHOHFLS, 2012; KUGLER, 2013).

2.2 Técnicas Espectrométricas de Análise

As técnicas espectrométricas empregadas na determinação dos elementos neste trabalho foram Espectrometria de Absorção com chama (FAAS) e Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Hidretos (HG AAS).

2.2.1 Espectrometria de absorção atômica com chama

A espectrometria de absorção atômica (AAS - do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma técnica amplamente utilizada devido à sua simplicidade, requerer pouca quantidade de amostra, custo relativamente baixo, grande faixa linear de resposta e seletividade, geração de um volume pequeno de resíduos (SKOOG *et al.*, 2008 ; HOLLER *et al.*, 2009).

Empregada para a determinação de elementos traços em diversos tipos de amostras, o método baseia-se na quantificação da energia absorvida por espécies atômicas neutras presentes na amostra no estado gasoso. Essa energia é relacionada com a concentração analítica da espécie de interesse empregando a lei de Lambert-Beer (REZENDE, 2009; KRUG *et al.*, 2004). De forma simplificada, o espectrômetro de absorção atômica é composto por uma fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto de monocromador, detector e processador, Figura 3.

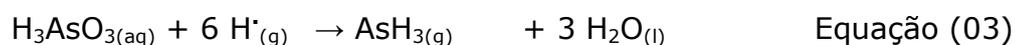


Figura 3: Esquema representativo de um espectrômetro de absorção atômica com os principais componentes (Adaptado de BHANOT, 2013).

2.2.2 Espectrometria de absorção atômica acoplada à Geração de hidretos

A técnica de espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (HG AAS, do inglês *Hydride generation atomic absorption spectroscopy*) é geralmente empregada para a determinação de elementos como As, selênio (Se), estanho (Sn), chumbo (Pb), germânio (Ge) e telúrio (Te). A quantificação acontece por meio da geração dos hidretos voláteis correspondentes (KOPLÍL, 2013).

Em um meio ácido que contenha o analito, é adicionado um reagente redutor, geralmente, tetraidroborato de sódio (NaBH_4). A reação entre cátions hidrônio (H_3O^+) e ânions borano (BH_4^-) formará átomos hidrogênio (H) que irão reduzir o analito até o seu hidreto, equações 02 e 03 (KOPLÍL, 2013).



Os hidretos gerados são carregados por um gás inerte como argônio (Ar) ou nitrogênio (N_2) até a célula de atomização, onde ocorrerá a decomposição desses para a formação de átomos do analito. No detector, o elemento de interesse gerará um sinal proporcional à concentração do analito na amostra (KOPLÍL, 2013).

A utilização desse método permite limites de detecção da ordem de nanogramas (0,1-0,3 ng/mL As usando sistema convencional), curto tempo de análise (30-50 segundos por amostra) e considerável redução de possíveis interferências quando ocorre a formação dos voláteis (KOPLÍL, 2013).

2.3 Legislação ambiental para água doce e sedimento

A Resolução 357/05 do CONAMA determina a classificação e as destinações dos corpos d'água superficiais e regulariza as condições para o lançamento de efluentes. Posteriormente, esta resolução sofreu algumas complementações com as publicações das Resoluções 397/08 e 430/11 (REZENDE, 2013). Os limites para os elementos analisados foram organizados na Tabela 1.

Tabela 1: Limites regularizados para Al, As, Fe, Hg e Mn em corpos d'água doce e limites máximos para o lançamento de efluentes de acordo com as Resoluções CONAMA 357/05, 397/08 e 430/11

Elemento	Classes 1 e 2 (mg L ⁻¹)	Classe 3 (mg L ⁻¹)	Efluente (mg L ⁻¹)
Al dissolvido	0,1	0,2	-
As total	0,01	0,033	0,5
Fe dissolvido	0,3	5,0	15,0
Hg total	0,0002	0,002	0,01
Mn	0,1 (total)	0,5 (total)	1,0 (dissolvido)

Para a determinação de elementos traços em sedimentos, a regularização brasileira ainda é tanto quanto falha. A Resolução 344/04 do CONAMA aborda apenas os limites dos elementos para os sedimentos dragados e as condições para essa amostragem. Estes valores foram baseados no Guia Canadense de Qualidade de Sedimentos para a Proteção da Vida Aquática elaborado pelo Conselho de Ministros de Meio Ambiente do Canadá (CCME, do inglês *Canadian Council of Minister of the Enviroment*) que são seguidos também pelo EPA (do inglês, *Enviroment Protection Agency*) (REZENDE, 2013; ALMEIDA, 2010). Baseando-nos no critério canadense, dois

segmentos de quantificação podem ser adotados: o TEL (do inglês, *Threshold Effect Level*), que corresponde ao Nível 1 do CONAMA (2004) e estabelece o limiar máximo para que não seja observado efeito adverso à biota; e o PEL (do inglês, *Probable Effect Level*), que corresponde ao Nível 2 do CONAMA (2004) e estabelece o limiar mínimo no qual provavelmente observam-se efeitos adversos à biota (ALMEIDA, 2010). Os valores referenciais para os elementos estudados em sedimentos foram organizados na Tabela 2.

Tabela 2: Limites preconizados pelo CONAMA 344/2004 e pelo CCME (1999) para sedimentos de água doce dos elementos selecionados

Elemento	CONAMA		CCME	
	Nível 1	Nível 2	TEL	PEL
	(mg Kg ⁻¹)			
As total	5,9	17	5,9	17
Hg total	0,17	0,486	0,17	0,486

As concentrações representadas nas Tabelas 1 e 2 foram adotadas como referenciais para os resultados encontrados ao longo deste trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

O município de Nova Lima faz parte da região metropolitana de Belo Horizonte e é constituído por 43 bairros e cinco distritos, Figura 4. O bairro Mina d'Água sedia uma planta de uma grande mineradora há 20 anos.



Figura 4: Mapa de Nova Lima com enfoque na região da Mina d'água (Google Maps, 2014).

Considerando o histórico da exploração aurífera, a cidade integrou o "Projeto Arsênio" desenvolvido pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) juntamente com cidade de Santa Bárbara e, de forma geral, os resultados apontaram presença do metalóide nas amostras de água, solos e sedimentos, ar atmosférico, plantas comestíveis, urina e cabelo.

Norteados por este estudo foram selecionados dois pontos de amostragem no bairro da Mina d'Água. Definiram-se os locais com base na proximidade da planta e povoamento. O primeiro ponto de coleta está representado na Figura 5 e o segundo ponto de coleta, na Figura 6.



Figura 5: Fotografia do ponto de coleta de água e sedimento P1 retirada no dia 15 agosto de 2013.



Figura 6: Fotografia do ponto de coleta de água e sedimento P2 retirada no dia 15 de agosto de 2013.

Foram coletadas amostras de água e sedimentos superficiais em dois pontos localizados no bairro da Mina d'Água nos meses de agosto e novembro de 2013. As amostras de água foram coletadas com um recipiente plástico, e as de sedimento com uma pá plástica próxima à margem de um lago; esses materiais foram previamente limpos com ácido nítrico diluído e água destilada; no momento da coleta realizou-se ambiente com todos os materiais utilizados para a amostragem e armazenamento das amostras de água.

Utilizando luvas de látex, as amostras foram transferidas para potes plásticos; armazenadas em caixas de isopor durante o transporte e, no laboratório, acondicionadas em refrigeradores até o momento das análises.

No local foram realizadas algumas medições, incluindo pH, temperatura, potencial de oxi-redução (Eh) e oxigênio dissolvido (OD) com o auxílio de medidor portátil de pH, Eh e temperatura da marca Hanna Instruments modelo HI 8424 N (São Paulo, Brasil) e de um oxímetro portátil da marca Hanna Instruments modelo HI 9146 (São Paulo, Brasil).

3.2 Instrumentação

Para a análise dos elementos selecionados foram empregados: um espectrômetro de absorção atômica com chama da marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 100 (Shelton, EUA) para as determinações de Fe e Mn em água; espectrômetro de absorção atômica em chama sequencial, modelo Spectra AA240FS, da marca Varian (Mulgrave, Austrália) para a determinação de Al, Fe e Mn em sedimentos e Al em água; um gerador de hidretos, modelo FIAS 400 da marca Perkin-Elmer (Shelton, EUA), acoplado ao espectrômetro de absorção atômica, modelo AAnalyst 300 da marca Perkin-Elmer, para a determinação de As em água e sedimento; e, um analisador direto de mercúrio (DMA) da marca NIC, modelo MA-3000 (Osaka, Japão), acoplado a uma balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo MS204S/A01.

Além dos equipamentos citados, outros foram utilizados como: condutivímetro modelo DM-3P da marca Digimed (São Paulo, Brasil), chapa aquecedora modelo CA 500 da marca Focus Biomedical (EUA) e balança analítica modelo AX205 Delta Range da marca Mettler Toledo (Suíça), bloco digestor modelo MA 4025, da Marconi (São Paulo, Brasil), sistema de purificação de água Milli-Q modelos RiOs 5 / Gradiente, da Millipore (USA), forno de micro-ondas fechado com cavidade Milestone, modelo ETHOS 1 (Soriso, Itália).

3.3 Reagentes

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho foram de padrão analítico. As vidrarias e materiais usados para as análises

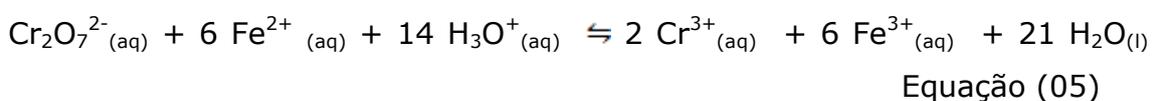
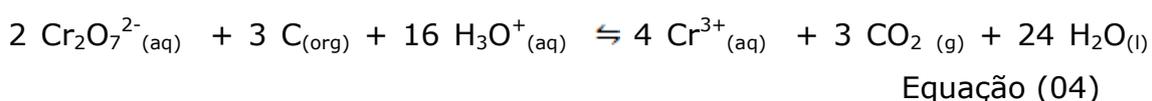
quantitativas foram descontaminados com uma solução detergente Extran MA 02 da marca Merck (Darmstadt, Alemanha); banho de ácido nítrico 10 % v/v e lavadas com água destilada e deionizada.

As curvas analíticas foram preparadas a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ (Merck) de cada analito realizando as diluições necessárias de acordo com a faixa linear de resposta do aparelho e com o limite de quantificação (LQ) da técnica de determinação empregada.

3.4 Caracterização físico-química das amostras

3.4.1 Determinação do teor de carbono orgânico

De acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997), a determinação do teor de carbono orgânico é realizada pelo método de titulação após oxirredução por via úmida (Método de Walkley-Black). O procedimento consiste na oxidação da matéria orgânica por retrotitulação úmida utilizando uma solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,0667 mol L⁻¹ em meio de ácido sulfúrico. O excesso de dicromato foi titulado na sequência contra uma solução de sulfato ferroso amoniacal, sal de Mohr, (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂). As reações ocorridas no processo estão representadas nas equações 04 e 05:



Em frascos tipo Erlenmeyer previamente identificados, mediu-se cerca de 0,5g de amostra com precisão de 0,1 mg e adicionou-se com o auxílio de uma pipeta volumétrica 10,00 mL de uma solução de dicromato de potássio em meio ácido. Submeteu-se a solução contida no Erlenmeyer a um aquecimento brando a uma temperatura em torno de 60°C durante 5 minutos em um banho-maria.

Após o aquecimento, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente com o auxílio de água corrente na superfície do Erlenmeyer. Adicionou-se cerca de 80 mL de água destilada ao frasco e em seguida acrescentou-se, aproximadamente, 3 mL de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4) e 3 gotas do indicador difenilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$).

Na sequência, a mistura foi retrotitulada com uma solução padrão primário de sulfato ferroso amoniacal $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ até o desaparecimento da cor azul cedendo lugar a uma coloração esverdeada. O procedimento foi realizado em triplicata para cada uma das amostras, Figura 7.

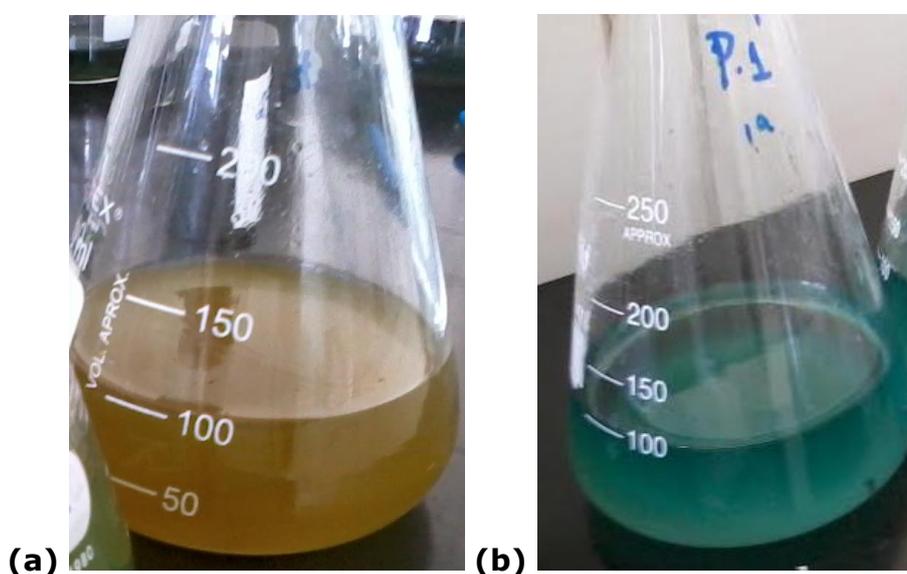


Figura 7: Titulação das amostras de sedimento para determinação do teor de matéria orgânica (a) Antes da retrotitulação (b) Ponto final da retrotitulação.

3.4.2 Caracterização eletroquímica de sedimentos

As determinações da acidez ativa, acidez trocável, estimativa da capacidade de troca catiônica (CTC) e ponto de carga zero (PCZ) foram realizadas com base no pH das amostras de sedimento.

O pH das amostras foi determinado baseando-se no Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (1997).

Em um béquer, mediu-se cerca de 10 g com precisão de 0,1 mg da amostra de sedimento, e com o auxílio de uma pipeta adicionou-se 25,0 mL de água deionizada pré-aquecida a 80° C em banho-maria. A mistura foi agitada manualmente e deixada em repouso por aproximadamente uma hora. Em seguida, homogeneizou-se e mediu-se o pH da solução que entrou em contato com o sedimento.

O procedimento acima foi repetido, porém empregando-se 25,0 mL de KCl 1,0 mol L⁻¹ à temperatura ambiente.

3.4.3 Determinação da condutividade

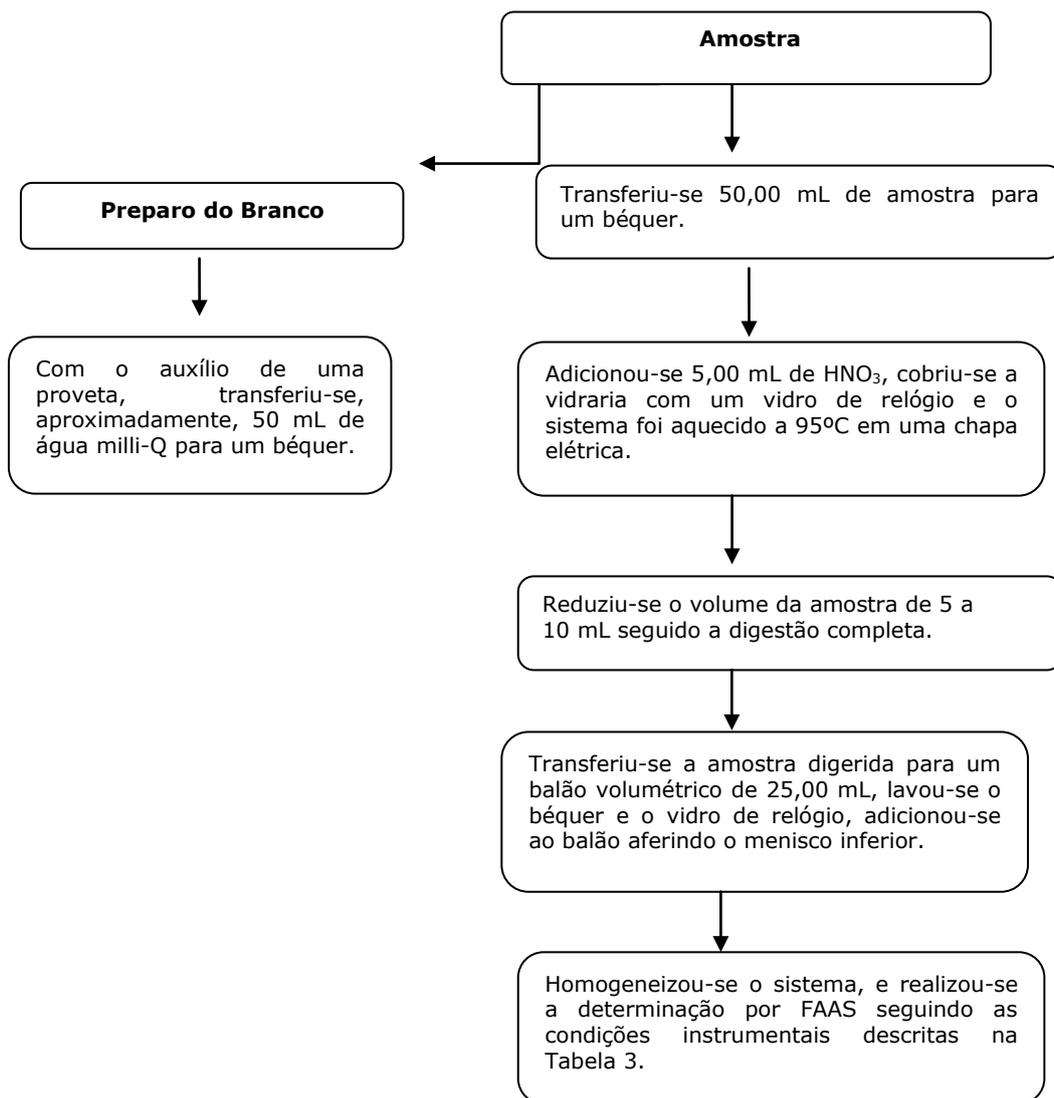
A condutividade das amostras de água foi determinada baseando-se na NBR 14340 (1997).

Calibrou-se o condutímetro com um padrão de KCl 1412 µS/cm e, após a estabilização, mediu-se a condutividade das amostras a temperatura ambiente.

3.5 Análises Químicas Quantitativas

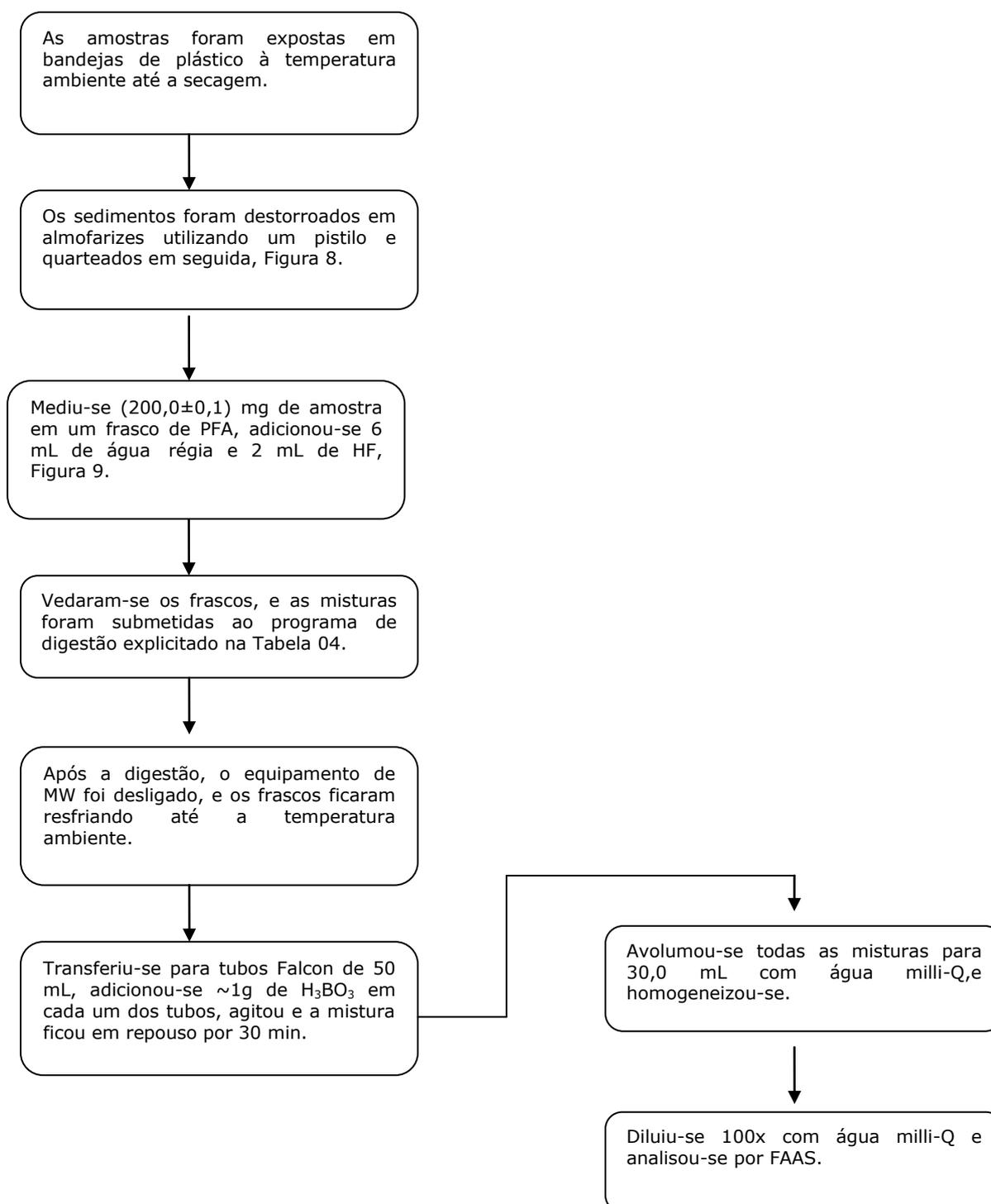
3.5.1 Determinação de Al, Fe e Mn totais

As determinações de Al, Fe e Mn em água foram realizadas conforme representado no Fluxograma 1 (SILVA, 2012).



Fluxograma 1: Procedimento para a determinação de Al, Fe e Mn em água.

As determinações de Al, Fe e Mn em sedimentos foram realizadas conforme representado no Fluxograma 2 (REZENDE, 2013; SILVA, 2012).



Fluxograma 2: Procedimento para o preparo das amostras de sedimentos.

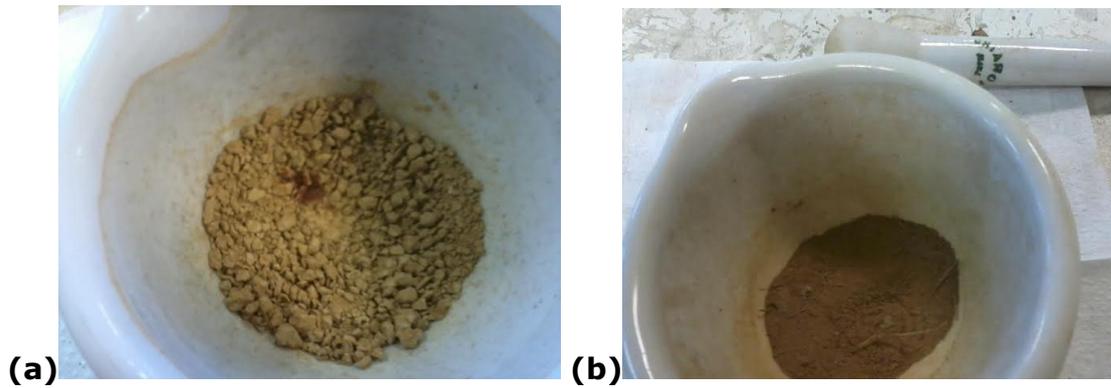


Figura 8: Amostra de sedimento antes (a) e após (b) a maceração das amostras.



Figura 9: Forno de micro-ondas (MW) fechado com cavidade usado para a digestão das amostras de sedimentos.

Tabela 3: Condições instrumentais empregadas para a determinação de metais por FAAS

Elemento	λ (nm)	Corrente (mA)	Chama/Proporção
Al	309,3	7,5	Óxido Nitroso 11,0: 7,55

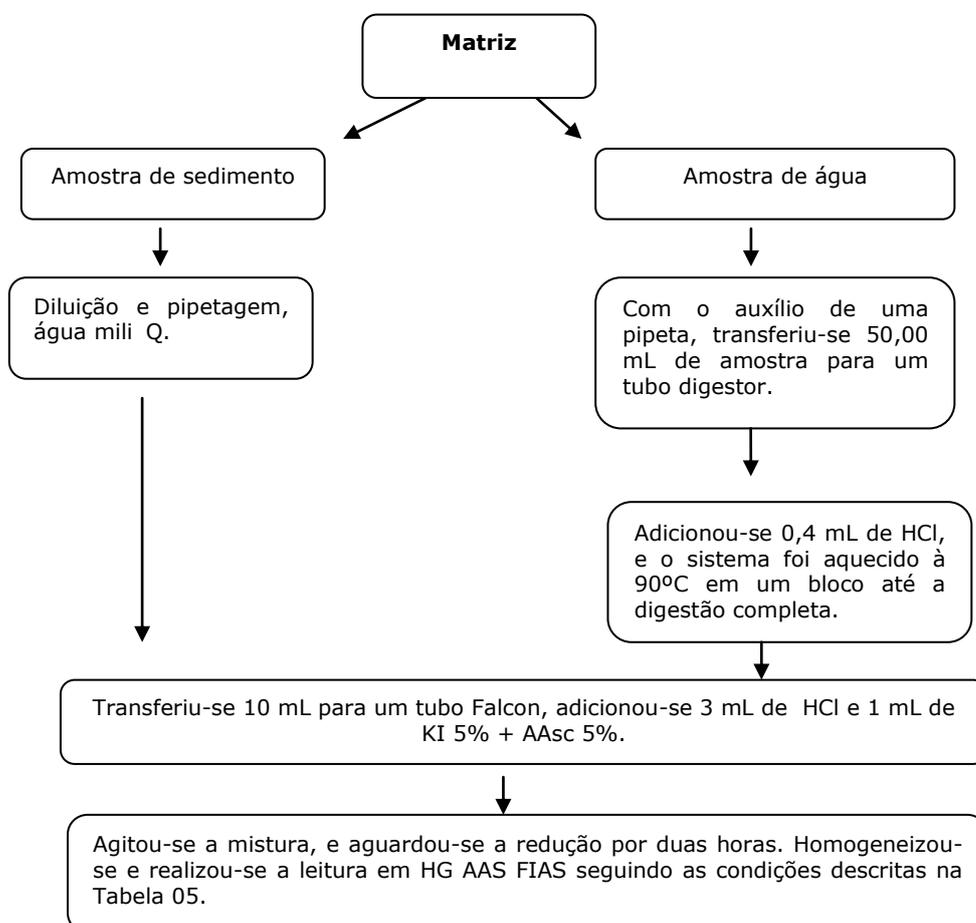
Fe	248,3	25	Ar-Acetileno 10: 2,5
Mn	279,5	25	Ar-Acetileno 10: 2,5

Tabela 4: Programa de aquecimento para a digestão das amostras de sedimento empregando forno de micro-ondas fechado

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

3.5.2 Determinação de arsênio total

As determinações de As em água e sedimentos foram realizadas conforme explicitado no Fluxograma 3 (SILVA, 2012a).



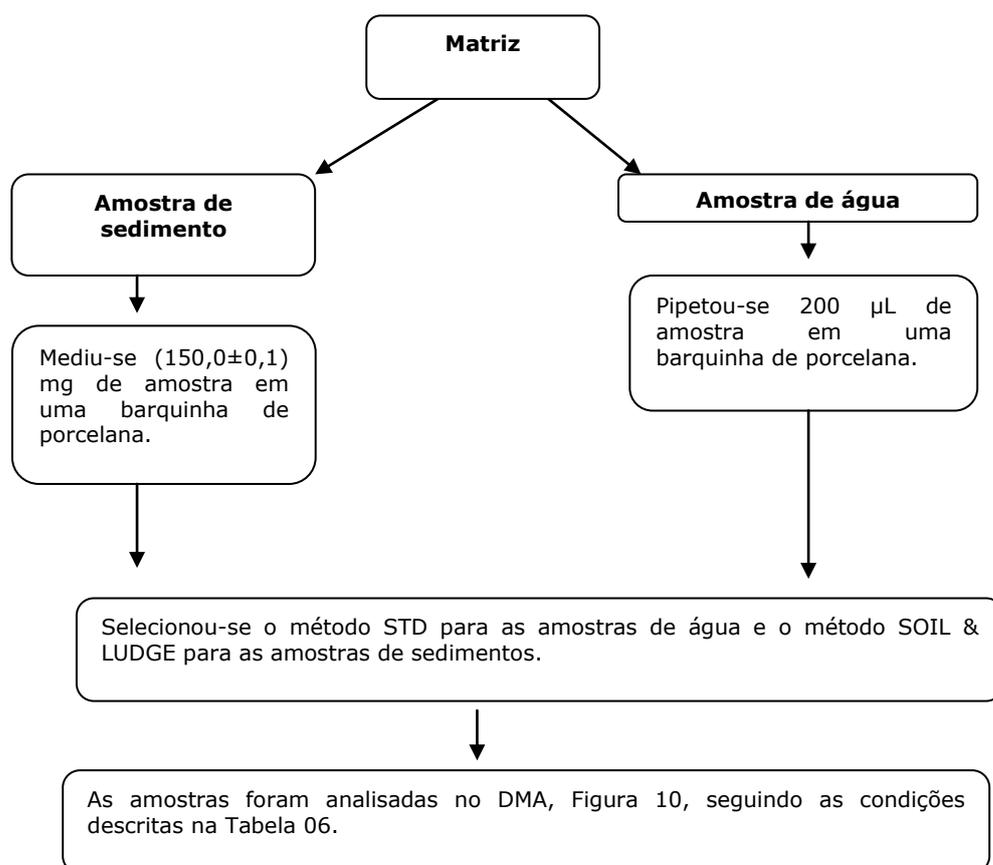
Fluxograma 3: Procedimento para a determinação de As em amostras de água e de sedimentos.

Tabela 5: Condições de operação do HG AAS FIAS 400

Elemento	λ (nm)	Corrente (mA)	Agente Redutor	Ácido Carreador	Gás de arraste
As	193,7	380	NaBH ₄	HCl 10%	Argônio

3.5.3 Determinação de mercúrio total

As determinações de mercúrio em água e sedimentos foram realizadas conforme explicitado no Fluxograma 4 (SILVA, 2013).



Fluxograma 4: Procedimento para a determinação de mercúrio.

Tabela 6: Condições de operação do DMA para as análises de água e sedimento

Método	Secagem (°C)	Tempo (s)	Decomposição (°C)	Tempo (s)
STD	150	60	800	120
	150	60	600	120
SOIL & LUDGE	180	120	-	-



Figura 10: Analisador direto de mercúrio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química das amostras

4.1.1 Caracterização físico-química das amostras de água

A classificação dos corpos d'água no país é determinada com base em seus usos predominantes, sendo então definidos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos de qualidade, conforme a classe. Visando caracterizar as amostras de água coletadas, foram determinados parâmetros físico – químicos tais como pH, temperatura, potencial de oxi-redução e oxigênio dissolvido. As amostras coletadas podem ser classificadas, segundo a resolução CONAMA 357/2005, como classe 3 por se tratar de uma área com atividades de pesca e dessedentação de animais. Os parâmetros definidos *in loco* com o auxílio de equipamentos portáteis foram organizados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros físico-químicos determinados in loco das amostras de água na região da Mina d' Água

Amostragem	pH		Temperatura (°C)		Eh (mV)		Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
A01	6,84	7,60	20,9	26,6	44,4	12,0	5,37	5,64
A02	6,57	7,57	18,1	33,4	40,4	4,1	1,65	4,83

A temperatura dos corpos d' água é um parâmetro de grande importância, pois interfere na cinética das reações químicas, na solubilidade de gases e em outras propriedades físico-químicas. Dessa forma, comanda diretamente as atividades biológicas dos organismos presentes no ecossistema (PÁDUA, 2003).

Essa variável afeta diretamente outro parâmetro determinado em campo, como a concentração de oxigênio dissolvido. A solubilidade de gases é inversamente proporcional à temperatura. Assim, o aumento da temperatura será acompanhado da redução de disponibilidade do gás. Outras características influenciadas pela temperatura são a viscosidade, densidade, constante de ionização e a pressão de vapor (PÁDUA, 2003).

Segundo a Resolução CONAMA 357/2005, é considerável aceitável variação de 5°C em relação à temperatura normal da água, no caso do descarte de efluente a temperatura do mesmo deve ser inferior a 40°C.

O pH é uma medida interessante para analisar o poder de corrosão, auxiliar na destinação do tratamento correto e a solubilizar nutrientes e elementos químicos tóxicos.

Nas amostras analisadas, o pH variou de 6,57 a 7,60. A legislação estabelece uma faixa de 6 a 9 visando proteger a vida aquática. Dessa forma, todas as amostras encontram-se dentro deste intervalo, sendo que o ligeiro aumento entre as coletas pode ser justificado pelas chuvas na região. As concentrações de oxigênio dissolvido (OD) variaram de 1,65 mg L⁻¹ a 5,64 mg L⁻¹. Vários micro-organismos, a maior parte da fauna e da flora, dependem de oxigênio para a manutenção de seus metabolismos. Os peixes necessitam de ambientes aquáticos com no mínimo 5 mg L⁻¹ de OD (REZENDE, 2013).

Além da preservação da vida aquática, esse gás é desejável em águas residuais ricas em matéria orgânica. O oxigênio irá oxidar essa matéria evitando a formação de substâncias com odores desagradáveis como H₂S (FIORUCCI & FILHO, 2005).

No primeiro ponto de coleta foi observada a presença de peixes e plantas submersas. Notou-se muitos resíduos orgânicos próximos do Ponto P2 na primeira coleta, explicando assim a baixa concentração de oxigênio dissolvido, enquanto na segunda coleta houve uma elevação considerável neste parâmetro justificada, pela presença das chuvas no intervalo entre as coletas.

O potencial redox (Eh) é utilizado para caracterizar um ambiente como oxidante ou redutor. Este parâmetro mensura a força que as espécies

presentes no meio possuem para reduzir ou oxidar as outras (REZENDE, 2013).

Altos valores de Eh podem indicar um local fortemente oxidante enquanto valores negativos correspondem a locais fortemente redutores (REZENDE, 2013).

A definição de oxidante ou redutor é de extrema importância para justificar a presença de espécies distintas de um mesmo elemento químico, pois a solubilidade varia de acordo com o NOX que será influenciado pelo Eh (REZENDE, 2013).

A legislação vigente não apresenta limites de Eh, porém para águas superficiais com oxigênio livre, ou seja, ambientes oxidantes, os valores de Eh normalmente variam de 100 a 500 mV, e para ambientes redutores, os valores frequentes são ≤ -100 mV (REZENDE, 2013). Dessa forma, os resultados encontrados de Eh caracterizam o ambiente como levemente oxidante, sendo possível notar uma redução entre as coletas indicando o efeito do período chuvoso no parâmetro. Aspecto esperado considerando o período chuvoso na região e, conseqüentemente, a diluição das espécies presentes no ambiente.

De forma geral, a segunda coleta foi influenciada pelo período chuvoso, e os parâmetros analisados seguiram essa tendência. Apesar dessa variação, os pontos avaliados se caracterizam por pH próximo à neutralidade, baixos valores de OD e baixos valores de Eh. Estas condições beneficiam a precipitação da maioria dos cátions, ou seja, a remoção destes do ambiente aquático por deposição nos sedimentos (REZENDE, 2013).

Porém, como o As é encontrado na forma aniônica, essas condições irão favorecer o aumento de sua mobilidade.

4.1.2 Caracterização físico-química das amostras de sedimento

A fração de sedimento utilizada para as análises, grãos finos ($< 63\mu\text{m}$), apresentam maior capacidade de adsorção devido à grande área superficial e são mais homogêneas auxiliando na qualidade da avaliação realizada (DESCHAMPS *et al.*, 2007).

O teor de matéria orgânica (MO) influencia na disponibilidade de nutrientes e água, na atividade microbológica e na capacidade tamponante frente a compostos muitas vezes tóxicos (CRESTANI, 2008).

Os teores de MO encontrados foram organizados na Tabela 8.

Tabela 8: Percentuais de matéria orgânica nas amostras de sedimento pelo método de Walkley - Black (n=3)

Amostras	Teor de matéria orgânica ± DP (%)	
	1ª Coleta	2ª Coleta
Sd 01	2,02±0,18	1,66±0,15
Sd 02	4,85±0,52	3,95±0,07

O teor de MO encontrado variou de 1,66 a 4,85 % nas amostras analisadas, sendo que em Sd 02, o valor médio de MO diminuiu 2ª coleta provavelmente em decorrência do período de chuvas, pois as condições podem proporcionar o aceleração da decomposição da MO. Geralmente, o teor de MO varia de 0,5 a 5,0 % nas porções minerais superficiais dos sedimentos. Este parâmetro afeta a fertilidade do solo por ser a fonte de nutrientes para plantas; a capacidade tamponante do meio, pois atua na transferência de íons H_3O^+ oferecendo resistência à variação do pH do solo; e altera principalmente a atividade de metais tóxicos e fitotóxicos nos sedimentos (MEURER, 2008).

O pH dos sedimentos é um indicador muito importante para a avaliação de um ponto, pois influencia na disponibilidade de nutrientes e a mobilidade de elementos tóxicos (CAMARGO *et al*, 2009). Os valores de pH em água deionizada e em solução de KCl para as amostras de sedimentos foram organizados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de pH das amostras de sedimento em água deionizada e em solução de KCl 1,0 mol L⁻¹

pH (água)	pH (KCl)	$\Delta pH = pH (KCl) - pH (água)$	PCZ = (2 pH (KCl) - pH (água))
-----------	----------	------------------------------------	--------------------------------

Amostras	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
	Coleta							
Sd 01	5,56	5,09	4,70	4,58	-0,86	-0,51	3,84	4,07
Sd 02	5,86	6,67	5,56	6,15	-0,30	-0,52	5,26	5,63

Tanto em água deionizada quanto em solução de KCl, o pH caracteriza os sedimentos como ácidos sendo que a amostra Sd 01 na segunda coleta apresentou um pH menor que 5,5, considerado muito ácido para sedimentos (REZENDE, 2013). Essa acidez pode estar relacionada à escassez de oxigênio dissolvido e excesso de matéria orgânica sob a superfície do sedimento, condições que favorecem a decomposição microbiana anaeróbica resultando na liberação de H₂S (COSTA NETO *et al.*, 2007).

As ΔpH's sofreram diferenças da primeira coleta para a segunda, porém todas mantiveram-se negativas, ou seja, os locais selecionados possuem predominância de carga negativa sendo capazes de atrair cargas positivas. O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao pH no qual as cargas elétricas positivas se igualam as cargas elétricas negativa; assim a amostra Sd 02 na primeira coleta é a que está mais próxima de atingir este equilíbrio.

4.2 Análises Químicas Quantitativas

4.2.1 Amostras de água

As concentrações totais de Al, Fe, e Mn determinadas nas amostras de água foram organizadas na Tabela 10, e as concentrações de As e Hg foram organizadas na Tabela 11.

Tabela 10: Concentrações de Al, Fe e Mn nas amostras de água (n=3)

Amostragem	Al (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Mn (mg L ⁻¹)
------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
A01	< 0,80	< 0,80	0,37±0,01	1,07±0,15	0,204±0,003	0,56±0,017
A02	< 0,80	< 0,80	2,78±0,08	5,81±0,05	0,361±0,010	0,235±0,002

Tabela 11: Concentrações de As e Hg nas amostras de água (n=3)

Amostragem	As (mg L ⁻¹)		Hg (mg L ⁻¹)	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
A01	0,012±0,001	0,13±0,05	<0,001	<0,001
A02	0,0098±0,0014	0,14±0,08	<0,001	<0,001

As concentrações de alumínio nas amostras estão abaixo do limite de quantificação (LQ) para a técnica empregada nesta determinação, o mesmo ocorre para o Hg nas amostras de água. As concentrações de As encontradas na segunda amostragem ultrapassam o limite permitido pelo CONAMA 357/05 para classe 3 ($\leq 0,033$ mg L⁻¹), atendendo apenas as condições para lançamento de efluentes do CONAMA 430/11 ($\leq 0,50$ mg L⁻¹). Entre as coletas foi possível observar o aumento de aproximadamente dez vezes o valor inicial, provavelmente pela presença das chuvas no intervalo entre as coletas e a consequente lixiviação dos analitos para o corpo d'água.

Para Mn, apenas a amostra A01 da primeira coleta apresentou concentração maior do que a permitida para corpos d'água de classe 3 ($\leq 0,50$ mg L⁻¹).

Apenas a concentração de íons ferro na amostra A02 da segunda coleta exibiu valor superior ao estipulado pela legislação para classe 3 ($\leq 5,0$ mg L⁻¹). Por apresentar valores acima dos permitidos pela legislação vigente para corpos d'água classe 3, esta água está imprópria para a pesca amadora e para dessedentação de animais, atividades presenciadas no dia da coleta.

A amostra A02 (segunda coleta) demonstrou a maior concentração de As, cerca de quatro vezes maior do que o valor permitido pelo CONAMA 357/05. Este dado pode ser justificado devido à proximidade do ponto de um

depósito de rejeitos do beneficiamento de ouro. Com exceção da concentração de Mn do ponto A 02, todos os elementos sofreram aumento nas suas concentrações em relação à primeira coleta, provavelmente pela presença das chuvas no intervalo entre as coletas e a lixiviação dos analitos para o corpo d'água.

Tanto a quantificação do alumínio quanto a do mercúrio não foram possíveis devido à limitação da técnica. A determinação das concentrações poderia ser realizada empregando uma técnica mais sensível com um LQ mais baixo, como a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP – OES). Outra forma de quantificar estes metais utilizando a FAAS seria concentrando a amostra ou realizando processos de extração anteriormente à análise.

4.2.2 Amostras de sedimento

As concentrações totais de Al, Fe, e Mn encontradas para as amostras de sedimento foram organizadas na Tabela 12, e as concentrações de As e Hg foram organizadas na Tabela 13.

Tabela 12: Concentrações de Al, Fe e Mn nas amostras de sedimento (n=3)

Amostragem	Al (%)		Fe (%)		Mn (%)	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Sd 01	3,76 ±0,4 9	4,14 ±0,25	3,10 ±0,08	11,53±0,30	0,038 ±0,005	0,049 ±0,008
Sd 02	4,23±0,52	3,86±0,22	4,66 ±0,18	13,49 ±0,24	0,342 ±0,002	0,174 ±0,003

Tabela 13: Concentrações de As e Hg nas amostras de sedimento (n=3)

As (mg Kg ⁻¹)	Hg (mg Kg ⁻¹)
---------------------------	---------------------------

Amostragem	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Sd 01	80,01±5,03	133,93± 30,50	0,170±0,036	0,080±0,304
Sd 02	171,69±12,70	185,80±37,57	0,106±0,154	0,059±0,039

As amostras de sedimentos tanto na primeira coleta, quanto na segunda exibiram concentração de As superior ao limite de nível 2 (17 mg kg⁻¹) do CONAMA e variaram de 13 a 32 vezes o limite de nível 1 (5,9 mg kg⁻¹). Por outro lado, apenas a amostra Sd 01 (primeira coleta) apresentou concentração de Hg acima do valor admitido, descartando consideravelmente a possibilidade de atividade garimpeira na região.

Os referenciais adotados (CONAMA 344/04) não abrangem limites de concentração para os demais elementos estudados. Porém o "Projeto Arsênio", realizado pela FEAM em 2007, como já mencionado, estudou a concentração de metais e metalóides em água e sedimentos nas cidades de Nova Lima e Santa Bárbara (MG) e encontrou concentrações de Al na faixa de 10,8 a 26,2%; Fe entre 8,8 e 23,7% e Mn entre 0,07 e 0,57% para sedimentos (Deschamps *et al.*, 2007). Os teores de alumínio encontrados ficaram abaixo das porcentagens encontradas por Deschamps (2007); o mesmo aconteceu para os valores de Fe na primeira coleta, e na amostra Sd01 para Mn na primeira, e na segunda coleta.

A amostra Sd02 demonstrou a maior concentração de As: cerca de 30 vezes maior do que valor permitido pelo CONAMA 344/04 para o nível 1 de segurança. Este dado pode justificado devido à proximidade do ponto de um depósito de rejeitos do beneficiamento de ouro e por apresentar menor granulometria e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção física do metaloide.

Visando buscar a relação entre as variáveis analisadas calculou-se o coeficiente de correlação de Pearson (ρ) a partir dos resultados obtidos nas análises, apesar do pequeno número de amostras.

O coeficiente de Pearson mede o grau de correlação entre duas variáveis, em um intervalo de -1,0 a +1,0 essa ferramenta demonstra uma correlação inversamente proporcional e uma correlação diretamente proporcional, respectivamente. Nas tabelas 14 e 15 foram organizados os coeficientes de

correlação de Pearson para os parâmetros analisados nas amostras de água e sedimento, respectivamente com destaque para as correlações significativas.

Tabela 14: Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados nas amostras de água da região da Mina d'Água-MG

	Ph	Temp.	Eh	OD	As	Fe	Mn
pH	1						
Temperatura	0,90	1,00					
Eh	-0,94	-0,93	1,00				
OD	0,71	0,55	-0,44	1,00			
As	0,98	0,92	-0,99	0,53	1,00		
Fe	0,33	0,66	-0,60	-0,24	0,49	1,00	
Mn	0,33	-0,04	-0,30	0,04	0,34	-0,31	1,00

Tabela 15: Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados nas amostras de sedimento da região da Mina d'Água-MG

	MO	pH sed	pH KCl	Delta pH	PCZ	Al	As	Fe	Hg	Mn
MO	1,00									
pH sed	0,70	1,00								
pH KCl	0,84	0,95	1,00							
Delta pH	0,70	0,19	0,48	1,00						
PCZ	0,89	0,86	0,97	0,67	1,00					
Al sed	0,33	-0,34	-0,03	0,86	0,20	1,00				
As sed	0,77	0,64	0,84	0,84	0,93	0,46	1,00			
Fe sed	-0,04	0,32	0,37	0,28	0,39	0,04	0,58	1,00		
Hg sed	-0,18	0,04	-0,21	-0,79	0,38	-0,74	-0,70	-0,71	1,00	
Mn sed	0,96	0,46	0,67	0,81	0,78	0,56	0,72	-0,15	-0,28	1,00

Em Pearson, algumas relações previamente discutidas são confirmadas. Merecem destaque as relações positivas entre a concentração de As em água e o pH ($\rho = 0,98$), a temperatura ($\rho = 0,92$) e o Fe em sedimento (ρ

= 0,99). O aumento do pH favorece a presença das espécies arsenito em água e o aumento da temperatura aumenta a solubilização do metalóide presente nos sedimentos. O pH encontra-se em uma faixa enquanto que o PCZ de óxidos é na faixa alcalina como por exemplo, PCZ (Hematita)= 9,5; PCZ (Gibbsita)= 7,8 a 9,5; ou seja; nesta faixa de valores esses compostos encontram-se protonados atraindo cargas negativas auxiliando na retenção das espécies arsenito e arsenato no sedimento. Considerando o As em água é confirmado ainda a correlação inversamente proporcional com o potencial de oxirredução (Eh) ($\rho = -0,99$).

Para as amostras de sedimento, o As correlaciona-se positivamente com a MO ($\rho = 0,77$), com o pH ($\rho = 0,64$), com o pH KCl ($\rho = 0,84$), com o Δ pH ($\rho = 0,84$), com o PCZ ($\rho = 0,93$) e com Fe em água ($\rho = 0,86$). E de forma inversamente proporcional com o Fe em sedimento ($\rho = 0,98$).

Os coeficientes obtidos entre As e Fe nas matrizes contribuem de forma considerável para comprovar as discussões realizadas.

Em suma, as amostras excederam os valores mínimos estabelecidos pelos órgãos nacionais (Tabelas 1 e 2). Isso por se tratar de uma região com histórico de exploração mineral, falta de fiscalização e de consciência ambiental para tratar os resíduos gerados. No caso, a população circundante que é a mais penalizada com o descaso das mineradoras.

Entretanto, as altas concentrações de As observadas nos sedimentos não são traduzidas nas amostras de água. Isso porque são atenuadas pelos outros parâmetros analisados. As espécies As (V) e As (III) são adsorvidas em oxihidróxidos de Fe e Al, apontando que esses elementos apresentam um comportamento químico semelhante. Outro fator que contribui para a retenção do As no sedimento é o potencial redox: o As (III) possui maior mobilidade do que As (V) em solos e sedimentos, e um baixo potencial redox, como encontrado neste trabalho, aumenta a presença de espécies As(V).

Por mais que as condições auxiliem na predominância do As(V) e na retenção deste no sedimento, medidas mitigadoras devem ser adotadas para que não ocorram danos à saúde humana e ao meio ambiente. Essas

medidas podem começar com a explanação das condições reais e dos possíveis prejuízos à população em um programa de educação ambiental.

5. CONCLUSÕES

As amostras de água e sedimentos analisadas apresentaram concentrações de metais e metaloide altas e, em sua maioria, acima do permitido pelas legislações em vigência. Os altos teores de contaminantes encontrados nos sedimentos devem-se ao histórico de atividade mineradora na região e à capacidade de retenção destes. Nas amostras de água observaram-se concentrações elevadas dos analitos, pois a lixiviação e a erosão dos sedimentos liberam esses contaminantes para os corpos d'água. Esse processo é intensificado por condições oxidantes em meio ácido e períodos chuvosos.

A exploração mineral na região, apesar de ter sido reduzida nos últimos dez anos com a desativação completa da mina de Morro Velho ainda traz prejuízos para o meio ambiente.

As concentrações de As chegaram a 30 vezes o valor permitido pela legislação em sedimentos (CONAMA 344/04) e quatro vezes o limite admitido para corpos d'água classe 3 (CONAMA 357/05), sendo que o segundo ponto de coleta encontrou-se mais impactado, entretanto a imobilização desse contaminante é favorecida pelas altas concentrações de óxidos de Al, Fe e Mn; pelo baixo potencial redox e a basicidade moderada do meio. Os resultados para as análises de mercúrio tanto em água quanto em sedimentos encontram-se dentro dos valores regulamentados apontando não haver exploração artesanal de minério.

6. REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14340:** Água- Determinação da condutividade e da resistividade elétrica. Rio de Janeiro, 1999.

ALMEIDA, A.B. **Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês.** 2010. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS-8QVJQY/707_disserta_o_alexandre_batista.pdf?sequence=1>. Acesso em: 07 dez. 2013.

ANGLOGOLD ASHANTI, 2013. **Laboratório Morro Velho.** Disponível em: <<http://www.anglogoldashanti.com.br/Paginas/QuemSomos/Historia.aspx>>. Acesso em: 22 jan. 2014.

Associação Brasileira de Alumínio (ABAL). Disponível em: <<http://www.abal.org.br/>>. Acesso em: 07 dez. 2013.

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

BHANOT, D. **Introduction to AAS component parts.** Disponível em: <<http://lab-training.com/2013/05/08/introduction-to-aas-component-parts/>>. Acesso em: 22 jan. 2014.

CALVO, A.L.L; CUNHA, D.C.S.P; CARVALHIDO, J.A.E. /. **O alumínio e sua toxicidade.** 2004. Disponível em: <<http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0304/Aluminio/aluminio.htm>>. Acesso em: 07 dez. 2013.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, A.C.; VALADARES, J.M.A.S.. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. 2009. Disponível em:

<<http://www.iac.sp.gov.br/publicacoes/porassunto/pdf/boletim106.pdf>>.

Acesso em: 07 dez. 2013.

CARVALHO, M.C.; BARACAT, E.C.E.; SGARBIER, V.C *et. al.* **Anemia Ferropriva e Anemia de Doença Crônica: Distúrbios do Metabolismo de Ferro**. In: Segurança Alimentar e Nutricional, v.13, ano II, p. 54-63 , 2006.

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

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

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

COSTA NETO, J.J.G.; SIQUEIRA, L.F.S.; BARBIERI, R., CAVALCANTE, P.R.S., ROJAS, M.O.A.I. **Análise físico-química do sedimento da Laguna da Jansen, São Luis, MA**. 2007. Disponível em: <<http://www.ambiente-augm.ufscar.br/uploads/A2-160.pdf>>. Acesso em 08 jan. 2014.

CRESTANI, M.M. *et al.* **Utilização dos parâmetros do solo como indicadores físicos, químicos e biológicos da qualidade do solo**. XVII CIC, 2008. Disponível em: <http://www2.ufpel.edu.br/cic/2008/cd/pages/pdf/CA/CA_01775.pdf>.

Acesso em 30 dez. 2013.

DAMIÃO, A.; RAMOS, A. **Manganês** (Trabalho acadêmico). Universidade do Porto, 2005. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_a ction=&co_obra=46220>. Acesso em: 07 dez. 2013.

DESCHAMPS, E. (Org.); Matschullat, J. (Org.). **Arsênio antropogênico e natural: Um estudo em regiões do Quadrilátero Ferrífero**. Belo Horizonte, FEAM – Fundação Estadual de Meio Ambiente, 2007.

DOS SANTOS, F.L.O. *et al.* **Presença de mercúrio em peixes e sua correlação com a intoxicação alimentar**. In: Revista Brasileira de Ciências da Saúde, ano III, v. 9, p. 37-41, 2006.

DUARTE, F.A. **Determinação de espécies de arsênio por LC-ICP-MS**. 2006. (Dissertação de Mestrado). Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_a ction=&co_obra=46220>. Acesso em: 07 dez. 2013.

ESTRELA, M.A.A.; RHOHFLS, D.B. **Mercúrio: implicações para a saúde e o meio ambiente**. (Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária)- Pontifícia Universidade Católica de Goiás, 2012.

GEOSCIENCE. **Quadrilátero Ferrífero**. Disponível em: <<http://econgeol.geoscienceworld.org/content/95/2/405/F1.large.jpg>>. 2013. Acesso em 10 jan. 2014.

GONÇALVES, J.A.C.; LENA, J.C.; JUNIOR, H.A.N.; PAIVA, J.F.; PEREIRA, J.C. Hidrogeoquímica do Arsênio e de Outros Constituintes Inorgânicos Presentes nas Águas Subterrâneas da Cidade de Ouro Preto-MG. In: **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v. 15, n.4, 2010, pp. 89-104

Google maps. Nova Lima. 2014. Disponível em: <<https://maps.google.com.br/>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

GRIGOLETTO, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; MUÑOZ, S.I.S.; ALBERGUINI, L.B.A.; TAKAYANAGUI, A.M.M. **Exposição ocupacional por uso de mercúrio em odontologia: uma revisão bibliográfica**. In: Ciênc. saúde coletiva v.13, p.533-542, 2008.

KOPLÍL, R. **Advanced strategies in food analysis- Atomic spectrometry.** Disponível em:

<<http://web.vscht.cz/~poustkaj/en%20asfa%20au%20koplik%20atomic%20spectrometry.pdf>>. Acesso em: 07 dez. 2013.

KUGLER, H. **Em nome do ouro.** 2013. Disponível em:

<<http://cienciahoje.uol.com.br/revista-ch/2013/304/em-nome-do-ouro>>.

Acesso em 07 dez. 2013.

MEDEIROS, M.A. **Ferro - Elemento Químico.** In: Ciência Hoje na Escola, v.32, p. 208-2010, 2010.

MELO, C. F.C. B. **Nova Lima: Ontem e Hoje.** C/Arte. Nova Lima, 2008.

MERCK. **Manual Merck.** 2009. Disponível em: <

<http://www.manualmerck.net/?id=161&cn=1261#>>. Acesso em 01 jan. 2014.

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

MIGUEL, P.S.B; GOMES, F.T.; ROCHA, W.S.D.; MARTINS, C.E.; CARVALHO, C.A.; OLIVEIRA, A.V. **Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos.** In: CES Revista, v. 24, p. 13-29, 2010.

PÁDUA, H.B. **Temperatura em sistemas aquáticos.** Disponível em:

< <http://www.abrappesq.com.br/materia2.htm>>. 2003. Acesso em 30 dez. 2013.

PEREIRA, J. C.; GUIMARÃES-SILVA, A. K.; NALINI JÚNIOR, H. A.; PACHECO-SILVA, E.; LENA, J. C. de. **Distribuição, Fracionamento e Mobilidade de Elementos Traço em Sedimentos Superficiais.** Química nova. v.30, n.5, p.1249-1255, 2007.

PIVETTI, F. **Arsênio contaminação alimentar USP.** Disponível em:

<<http://www.usp.br/agen/?p=136979>>. Acesso em 22 jan. 14.

REZENDE, P.S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco.** 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte

REZENDE, P.S. **Estudo ambiental no município de Paracatu, MG: quantificação, especiação e transporte de elementos tóxicos.** 2013. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte

RHODES, V. P. **Distribuição de mercúrio e arsênio nos sedimentos da área afetada por garimpo de ouro - Rio Gualaxo do Norte, Mariana, MG.** 2010. Disponível em: < http://www.tede.ufop.br/tde_arquivos/1/TDE-20100916T124217Z507/Publico/diss%20valdilene%20da%20penha%20rhodes%20%20%20degeo%20%20%20prot.pdf>. Acesso em 27 out. 2013.

ROCHA, R.A.; AFONSO, J.C. **Manganês - Elemento Químico.** In: Ciência Hoje na Escola, v.34, p. 103-105, 2012.

RUCHKYS, U.; MACHADO, M. **Quadrilátero Ferrífero.** Disponível em: <<http://ppegeo.igc.usp.br/img/revistas/ted/v8n1/html/1a03f01.jpg>>. 2012. Acesso em 10 jan. 2014.

SILVA, N. O. C. **Determinação de metais em água.** 2012. (Procedimento Operacional Padrão) – Fundação Ezequiel Dias. Belo Horizonte

_____. **Determinação de arsênio em água.** 2012a. (Procedimento Operacional Padrão) – Fundação Ezequiel Dias. Belo Horizonte

_____. **Determinação de mercúrio em amostras líquidas e sólidas utilizando o analisador por decomposição térmica.** 2013. (Procedimento Operacional Padrão) – Fundação Ezequiel Dias. Belo Horizonte

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica** 8ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOUZA, J.M.M. **A mina de Morro Velho, ouro, Minas Gerais. 2011.** Disponível em:

<http://www.revistamineros.com.br/Publicacoes/3579/Minas_brasileiras_in_esqueciveis_ontem_e_hoje.aspx>. Acesso em 21 dez. 13.

TRINDADE, R.B.E; FILHO, O.B. **Extração de Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente.** Rio de Janeiro, CETEM- Centro de Tecnologia Mineral. 2002

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Disponível em: <<http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/>>. Acesso em: 07 dez. 2013.