



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ARSÊNIO TOTAL
EM ÁGUAS E SEDIMENTOS EM ÁREAS DE REJEITOS
DE MINÉRIOS DE MANGANÊS NO MUNICÍPIO DE
SANTANA – ESTADO DO AMAPÁ.**

TESE APRESENTADA POR

MARCELO DE OLIVEIRA LIMA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: **27 / 02 / 2003**

Comitê de Tese:

Rômulo Simões Angélica

RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA (Orientador)

Bernardino Ribeiro de Figueiredo

BERNARDINO RIBEIRO DE FIGUEIREDO

Vanda Porpino Lemos

VANDA PORPINO LEMOS

Belém



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
DIVISÃO DE DOCUMENTAÇÃO
BIBLIOTECA GEOL. RAIMUNDO M. G. DE MONTALVÃO

Nº- 15/2003

ATESTADO

Atesto para fins de homologação que a dissertação de **MESTRADO** de **MARCELO DE OLIVEIRA LIMA** está de acordo com as normas para editoração de teses do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Belém, 23 de junho de 2003.


LÚCIA DE FÁTIMA IMBIRIBA DE SOUSA
Diretora da Div. de Documentação do CG



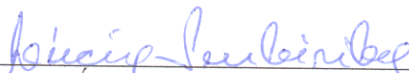
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
DIVISÃO DE DOCUMENTAÇÃO
BIBLIOTECA GEÓL. RAIMUNDO M. G. DE MONTALVÃO

Nº.15/2003

DECLARAÇÃO

Declaro para os devidos fins, que o(a) aluno(a) **MARCELO DE OLIVEIRA LIMA**, encontra-se em dias com o empréstimo na biblioteca Geól. Raimundo M. G. de Montalvão do Centro de Geociências.

Belém, 23 de junho de 2003


LÚCIA DE FÁTIMA IMBIRIBA DE SOUSA
Diretora da Div. de Documentação do CG

À Deus, que sempre esteve presente, à minha mãe, que nunca mediu esforços, à memória de meu pai, símbolo de honestidade e justiça, à minha esposa, apoio com confiança e participação, à minha família, com muito carinho, e aos verdadeiros amigos, que acreditaram em mim mesmo quando tudo era muito confuso.

AGRADECIMENTOS

Registro aqui os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas e instituições que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

- A todos os pesquisadores, técnicos em pesquisa e estagiários da Seção de Meio Ambiente (SAMAM) do Instituto Evandro Chagas (IEC), pelo apoio integral (coletas, análises, diagramação e auxílio nas discussões e conclusões).
- Aos amigos Kleber, Edilson, Adriano, Carmem, Gregório, Rosivaldo, Iracina e Marcos, pelo apoio contínuo e verdadeiro, mesmo nos momentos mais difíceis.
- À Dra. Elisabeth de Oliveira Santos, pelo apoio irrestrito na busca das melhores condições de trabalho, pela confiança e por acreditar em meus reais valores.
- Ao professor Dr. Rômulo Simões Angélica, por sua orientação, pelas sugestões, críticas e ensinamentos desse trabalho.
- À professora Dra. Vanda Porpino Lemos, por seu companheirismo e por suas contribuições e sugestões para o melhor desenvolvimento desse trabalho.
- Aos amigos da ETRB e CENE, que sempre contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desse trabalho.

Finalmente, a todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a conclusão desta dissertação de tese de mestrado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUÇÃO.....	3
1.1 ARSÊNIO NO AMAPÁ E A NECESSIDADE DE AVALIAÇÃO AMBIENTAL	3
1.2 PROBLEMÁTICA.....	4
1.3 OBJETIVOS.....	9
1.3.1 Gerais.....	9
1.3.2 Específicos.....	9
1.4 RELEVÂNCIA DO ESTUDO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE ARSÊNIO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS.....	11
2.1 INTRODUÇÃO.....	11
2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E PROPRIEDADES GERAIS DO ARSÊNIO.....	12
2.3 PRODUÇÃO E USOS DO ARSÊNIO E SEUS COMPOSTOS.....	15
2.4 MOBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ARSÊNIO NO AMBIENTE.....	15
2.5 ORIGENS E OCORRÊNCIAS DE ARSÊNIO NO AMBIENTE.....	20
2.5.1 Origens Naturais.....	20
2.5.2 Origens Antropogênicas.....	22
2.5.3 Transporte e Distribuição.....	22
2.5.4 Níveis Ambientais e Exposição Humana.....	23
2.5.5 Casos de Problemas Ambientais e Humanos Envolvendo Arsênio.....	26
2.5.6 Arsênio na Região Amazônica.....	27
2.6 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE AS EM ÁGUAS E SEDIMENTOS.....	29

2.6.1	Preparação de Amostras e Tratamento.....	29
2.6.2	Digestão Ácida.....	30
2.6.3	Técnicas Instrumentais de Análise.....	30
2.6.3.1	Espectrometria de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos (HG-AAS).....	31
2.6.3.2	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF-AAS).....	32
2.6.3.3	Espectrometria de Emissão Atômica acoplada com Plasma Induzido (ICP-OES)...	34
2.6.3.4	Espectrometria de Massa Acoplada com Plasma Induzido (ICP-MS).....	35
2.6.3.5	Espectrometria de Fluorescência Atômica com Gerador de Hidretos (HG-AFS)....	36
2.6.3.6	Voltametria <i>Anodic Stripping</i> (ASV).....	37
2.6.3.7	Método Espectrofotométrico com Dietilditiocarbamato de Prata (SDDC).....	38
2.7	IMPORTÂNCIA DA REVISÃO SOBRE ARSÊNIO	39
3.	ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS.....	40
3.1	ÁREA DE ESTUDO.....	40
3.2	AMOSTRAGEM	40
3.3	TRATAMENTO FÍSICO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO.....	46
3.4	METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.....	48
3.4.1	Instrumentos Analíticos.....	48
3.4.2	Soluções Padrões e Reagentes.....	48
3.4.3	Determinação de As em Águas.....	48
3.4.4	Determinação de As em Sedimentos.....	50
3.4.5	Limite de Detecção e Linearidade.....	51
3.4.6	Recuperação Analítica.....	51
3.4.7	Relevância, Aplicações e Perspectivas de Desenvolvimento das Metodologias.	51

4.	ARSÊNIO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS NO MUNICÍPIO DE SANTANA NO ESTADO DO AMAPÁ.....	53
4.1	INTRODUÇÃO.....	53
4.2	ARSÊNIO: CARACTERIZAÇÃO DE FONTE ANTROPOGÊNICA E CONDIÇÕES AMBIENTAIS DE MOBILIZAÇÃO EM ÁGUAS NO MUNICÍPIO DE SANTANA-AP.....	54
4.2.1	Caracterização da Fonte Antropogênica de Arsênio.....	54
4.2.2	Condições de Mobilização de Compostos de Arsênio em Águas Superficiais	56
4.3	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ARSÊNIO TOTAL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS.....	59
4.4	AVALIAÇÃO REGIONAL DOS TEORES MÉDIOS DE ARSÊNIO TOTAL EM ÁGUAS E SEDIMENTOS.....	61
4.5	AVALIAÇÃO DOS TEORES MÉDIOS DE ARSÊNIO TOTAL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS AO LONGO DOS RIOS E IGARAPÉS NO MUNICÍPIO DE SANTANA-AP.....	64
4.6	AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS TEORES DE ARSÊNIO TOTAL EM SEDIMENTOS DO MUNICÍPIO DE SANTANA-AP.....	71
4.7	AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS ÁGUAS DE CONSUMO DA POPULAÇÃO RESIDENTE NO ENTORNO DA ÁREA INDUSTRIAL DA ICOMI.....	73
4.8	DISCUSSÃO GEOQUÍMICA DA TRAJETÓRIA DO ARSÊNIO	74
5.	CONCLUSÕES.....	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1.1	Localização geográfica do Município de Santana, no Estado do Amapá. Produzido pelo Laboratório de Geoprocessamento da SAMAM-IEC.....	05
Figura 1.2	Cais flutuante localizado dentro da Área Industrial da ICOMI, nas margens do rio Amazonas, no Município de Santana, Estado do Amapá.....	06
Figura 1.3	Vista da bacia de decantação localizada na Área Industrial da ICOMI, com capacidade de 55.000 m ³ , na qual eram depositados os rejeitos do processo de pelotização.....	06
Figura 1.4	Vista do canal que drena a bacia de decantação e efluentes que escoam diretamente para a nascente do Igarapé Elesbão 1. (a) Escoamento da bacia de rejeitos (b) Canal artificial de escoamento.....	07
Figura 1.5	Vista das pilhas de rejeito remanejadas para uma área ao norte da Área Portuária e Industrial da ICOMI. Encobertas por lonas plásticas deterioradas.....	08
Figura 2.1	Diagrama Eh-pH para espécies de As a 25 °C e pressão de 1 atmosfera com 10 ⁻⁵ mol/L de arsênio total e 10 ⁻³ mol/L de enxofre total. Espécies sólidas são apresentadas entre parêntesis em áreas indicadas em cruz, os quais indica solubilidade menor que 10 ^{-5,3} mol/L (WHO, 2001).....	17
Figura 2.2	Especiação do (a) arsenito e (b) arsenato em função do pH (força iônica em torno de 0,01 M). Condições redox são escolhidas dependendo do estado de oxidação dominante para cada espécie (Smedley & Kinniburgh, 2002).....	18
Figura 2.3	Caminhos entre o arsênio de origem ambiental e o organismo humano (Valberg et al. 1997).....	24
Figura 3.1	(a) Primeira (dezembro de 2000) e (b) Segunda (maio de 2002) Campanhas de Amostragem no município de Santana-AP. O trecho na cor laranja representa a ocupação humana conhecida como vila do Elesbão. Produzido pelo Laboratório de Geoprocessamento (SAMAM-IEC).....	41

Figura 3.2	Escoamento superficial localizado dentro da área industrial da ICOMI próximo as pilhas de rejeito e cuja direção desemboca dentro da antiga bacia de decantação.....	43
Figura 3.3	Igarapé Elesbão 1. Águas de coloração bastante escura em área intensamente devastada.....	44
Figura 3.4	Igarapé Elesbão 2. Águas de coloração amarelada conservando melhor as características originais.....	44
Figura 3.5	Igarapé Elesbão Grande. Ao longo de sua extensão, com exceção das proximidades da confluência com o rio Amazonas, é densamente habitado e ainda mantém em alguns trechos suas características naturais.....	45
Figura 3.6	Coleta de perfis de sedimentos superficiais pelo procedimento “push core” utilizando tubos de PVC segmentados em intervalos de 5 cm.....	47
Figura 3.7	Desenho esquemático do espectrômetro de absorção atômica com sistema de geração de hidretos (HG-AAS).....	49
Figura 4.1	Comparação entre os resultados de arsênio total, a partir de 4 pilhas de rejeitos da antiga usina de pelotização, e uma pilha de minério fino de manganês, todas localizadas dentro da Área Industrial da ICOMI no município de Santana-AP....	55
Figura 4.2	Distribuição por faixas de amostragem dos resultados de águas superficiais e sedimentos das drenagens do município de Santana-AP após dois períodos de coleta.....	59
Figura 4.3	Comparação dos teores médios de arsênio total em águas superficiais no município de Santana-AP com valores regulamentados para águas classe II (IBAMA) e águas de consumo humano (FUNASA e OMS).....	63
Figura 4.4	Resultados de duas campanhas de amostragem para determinação de arsênio total nas águas superficiais de 4 drenagens no município de Santana-AP. Essas drenagens não receberam efluentes oriundos da antiga bacia de resíduos.....	66
Figura 4.5	Resultados de duas campanhas de amostragem para determinação de arsênio total em sedimentos de 4 drenagens no município de Santana-AP. Essas drenagens não receberam efluentes oriundos da antiga bacia de resíduos.....	66

Figura 4.6	Teores médios de arsênio total em águas superficiais e sedimentos dos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 após duas campanhas de amostragem. Esses igarapés estão localizados dentro da Área Industrial da ICOMI e suas nascentes receberam efluentes da antiga bacia de resíduos.....	68
Figura 4.7	Resultados de arsênio total em águas superficiais e sedimentos do igarapé Elesbão 1 após duas campanhas de amostragem. Esse igarapé está localizado dentro da Área Industrial da ICOMI e sua nascente recebeu efluentes da antiga bacia de resíduos.....	69
Figura 4.8	Resultado de arsênio total em águas superficiais e sedimentos no igarapé Elesbão 2 após duas campanhas de amostragem. Esse igarapé está localizado dentro da Área Industrial da ICOMI e sua nascente recebeu efluentes da antiga bacia de resíduos.....	70
Figura 4.9	Resultados de arsênio total em perfis de sedimentos: a) comparação sazonal entre os pontos 16 (dezembro de 2000) e 02 (maio de 2002), b) registro dos pontos 12 e 22 coletados em dezembro de 2000 e localizados em drenagens não influenciadas pela antiga bacia de resíduos.....	72
Figura 4.10	Trajetória do As oriundo do minério de Mn no estado do Amapá.....	75

TABELAS

Tabela 2.1	Principais espécies de arsênio inorgânico e orgânico, suas fórmulas moleculares e principais origens (Valberg et al., 1997).....	13
Tabela 2.2	Outros compostos de arsênio inorgânico e orgânico de significância ambiental (WHO 2001).....	14
Tabela 2.3	Compostos mais comuns de arsênio, suas fórmulas moleculares, usos e aplicações (Burguera & Burguera 1997).....	16
Tabela 2.4	Mobilidade dos compostos de arsênio em função das condições ambientais (WHO 2001).....	19
Tabela 2.5	Solubilidade de alguns compostos selecionados de arsênio (Valberg et al. 1997)	19
Tabela 2.6	Massa total (em toneladas) de arsênio distribuído na crosta continental, oceanos e plantas (Rhode 2000).....	20

Tabela 2.7	Principais ocorrências minerais de arsênio na natureza (Kirk & Othmer 1992, Vahter 1994, Mandal & Susuzi 2002 e Smedley & Kinniburgh 2002).....	21
Tabela 2.8	Compilação de resultados de As total em amostras de águas e sedimentos da Região Amazônica (Konhauser et al 1994 e McClain et al. 2001).....	28
Tabela 3.1	Distribuição dos pontos de amostragem em rios e igarapés no município de Santana-AP, durante a primeira e segunda campanhas.....	42
Tabela 3.2	Condições operacionais para análises de arsênio utilizando espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos (HG-AAS).....	50
Tabela 3.3	Recuperação analítica para determinação de arsênio em amostras de água previamente contaminadas.....	50
Tabela 3.4	Recuperação analítica para determinação de arsênio em sedimentos, cabelo e sangue a partir de amostras de referência certificada.....	51
Tabela 4.1	Resultados médios das análises de arsênio total em 4 pilhas de rejeitos da antiga usina de pelotização e uma pilha de minério fino de manganês, todas localizadas dentro da Área Industrial da ICOMI, no município de Santana-AP...	55
Tabela 4.2	Resultados de temperatura, pH, NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} em águas superficiais das drenagens do município de Santana-AP após duas campanhas de amostragem: dezembro de 2000 e maio de 2002.....	57
Tabela 4.3	Resultados das análises de arsênio total em amostras de águas superficiais e sedimentos nas drenagens do município de Santana-A após duas campanhas de amostragem: a primeira, em dezembro de 2000, e a segunda, e maio de 2002.....	60
Tabela 4.4	Resumo estatístico dos resultados de As total em amostras de águas superficiais ($\mu\text{g/L}$) e sedimentos ($\mu\text{g/g}$), coletadas no município de Santana-AP, estado do Amapá, nos períodos de dezembro de 2000 e maio de 2002.....	62
Tabela 4.5	Resultados dos teores médios de arsênio total em águas superficiais e sedimentos para cada uma das drenagens do município de Santana-AP, a partir de duas campanhas de amostragem.....	65
Tabela 4.6	Comparação entre os resultados de arsênio total em perfis de sedimentos dos pontos 16, 12 e 22, coletados em dezembro de 2000, e o ponto 02, coletado em maio de 2002.....	71

Tabela 4.7	Comparação entre resultados de parâmetros físico-químicos e os Valores Máximos Permitidos (VMP) pela OMS e FUNASA para águas de consumo humano.....	74
-------------------	--	-----------

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SÍMBOLOS

AAS	Atomic Absorption Spectrometric
AFS	Atomic Fluorescence Spectrometric
AMCEL	Amapá Celulose e Florestal S/A
ASV	Anodic Stripping Voltammetry
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BFC	Fator de Bioconcentração
CG	Cromatography Gaseous
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
DMA	Ácido Dimetilar-sínico
GF-AAS	Grafite Furnace Atomic Absorption Spectrometric
HG-AFS	Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometric
HG-AAS	Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometric
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IEC	Instituto Evandro Chagas
ICOMI	Indústria e Comércio de Minérios S/A
ICP-AES	Sinônimo de ICP-OES
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometric
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometric
JPE	Jaakko Poyry Engenharia
MMA	Ácido Monometilar-sônico
MRN	Mineração Rio do Norte
MS	Ministério da Saúde
NRC	National Research Council
OMS	Organização Mundial de Saúde
SAMAM	Seção de Meio Ambiente do IEC
SDDC	Método Espectrofotométrico com Dietilditiocarbamato de Prata
UFPa	Universidade Federal do Pará

UNICAMP	Universidade de Campinas
UNICEF	United Nations Children's Fund
USEPA	Environmental Protection Agency of the United States
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	World Organization of Health

RESUMO

A mineração de Manganês na Serra do Navio-AP foi desenvolvida pela empresa ICOMI no período de 1957 a 1997 e o minério transportado até o Porto de Santana, às margens do rio Amazonas, a 30 Km de Macapá, capital do Estado. Entre 1973 e 1983, a empresa manteve em funcionamento uma Usina de Pelotização nesta área e os rejeitos gerados, contendo As, depositados numa lagoa artificial, atingiram as águas superficiais de drenagens próximas. A possibilidade de exposição das populações residentes no seu entorno levou ao estudo de caracterização geoquímica de As total em águas superficiais e sedimentos no município de Santana-AP, incluindo a avaliação físico-química de águas de consumo humano. A partir de duas campanhas de amostragem, uma no período seco e outra no chuvoso, foram coletadas amostras de águas superficiais, águas de consumo humano, sedimentos, minério de Mn e rejeitos do processo de pelotização, e os teores de As quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Sistema de Geração de Hidretos (HG-AAS) utilizando metodologias de digestão e pré-tratamento desenvolvidas no Laboratório de Toxicologia da SAMAM-IEC. Essas metodologias apresentaram ótima recuperação analítica e reprodutibilidade a partir da análise de materiais de referência certificada. Os resultados revelaram que o minério fino de Mn apresentava, originalmente, teores elevados de As total (1682 µg/g) enquanto nas pilhas de rejeito (2013 µg/g) esses valores são mais elevadas. As análises de amostras de águas superficiais e sedimentos demonstraram que o armazenamento dos rejeitos do processo de pelotização foi realmente inadequado e trouxe como consequências a mobilização de teores elevados de As até os igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2. Porém, devido as condições geográficas, específicas da área em estudo, a extensão desses impactos limitou-se as nascentes destas drenagens com significativa dispersão no sentido das nascentes para o rio Amazonas, não sendo registradas alterações significativas em outras drenagens próximas. As análises dos perfis de sedimentos confirmaram que a contaminação por As afetou e continua afetando as características originais dos igarapés Elesbão 1 e 2, fato observado em profundidade com teores decrescentes de As. As águas de consumo humano das comunidades do entorno da área industrial não foram afetadas, apresentando níveis considerados normais de As e outros parâmetros físico-químicos se comparados a limites estabelecidos pela FUNASA-MS e OMS.

ABSTRACT

The manganese mining in the Serra do Navio-AP was developed by ICOMI company in the period from 1957 to 1997 and the ore transported to Santana's Port, at the margins of Amazonas river, to 30 Km far from Macapá, in the State of Amapá. Among 1973 and 1983, a Plant of Pelotization was maintained in operation by the company in this area and the waste with arsenic (As) generated, was deposited in the artificial pond, reaching the superficial waters. The possible exposure of the resident populations around motivated the geochemistry study of arsenic in superficial waters and sediments in the district of Santana-AP, including the evaluation of drinking water. Superficial waters samples such as used for human consumption, sediments, ore Mn and waste of the pelotization process were collected and the As levels quantified by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometric (HG-AAS) using digestion and pre-treatment methodologies developed in the Toxicological Laboratory of the SAMAM-IEC. Those methodologies shown great analytical recovery and reproductively starting from the analysis of certified reference materials. The results revealed that the fine ore of Mn presented, originally, high levels of total arsenic (1682 $\mu\text{g/g}$) while the results indicated that the medium concentrations of total arsenic in the waste piles (2013 $\mu\text{g/g}$) are higher. The analyses of superficial waters and sediments samples demonstrated that the storage of the waste of the pelotization process was really inadequate and brought as consequences the mobilization of high levels of As to Elesbão 1 and Elesbão 2 rivers. However, due the specific geographical conditions, of the area in study, the extension of those impacts was limited to the nascent of these drainages with significant dispersion toward the nascent for the river Amazon, not being registered significant alterations in other close drainages. The analyses of the sediments profiles confirmed that the contamination for As affected and continues affecting the original characteristics of the Elesbão 1 and 2 rivers, fact observed in depth with decreasing level of As. It was confirmed that drinking waters of the communities in the industrial area were not affected, presenting levels considered normal of arsenic and other physiochemical parameters if compared to the established limits by FUNASA-MS and OMS.

1. INTRODUÇÃO

1.1 ARSÊNIO NO AMAPÁ E A NECESSIDADE DE AVALIAÇÃO AMBIENTAL

Sem os recursos minerais, a humanidade não teria como subsidiar seu progressivo desenvolvimento tecnológico e, portanto, a aplicação de técnicas modernas, por vezes altamente refinadas, permitiu-lhe descobrir, obter e transformar bens minerais em bens manufaturados que tornaram a vida mais confortável. Nos primórdios da civilização, nós humanos, utilizamos lascas de quartzo para confeccionar nossos instrumentos rudimentares de caça ou luta e hoje ainda utilizamos este mineral tanto como matéria-prima na construção civil (areia e seixo) como para produzir minúsculos transistores e fibras ópticas que são utilizados em equipamentos sofisticados (Drumond 2001).

Daquela época até hoje, uma grande diversidade de tipos de minerais e rochas vem sendo usados em quantidades crescentes e as substâncias minerais, sejam elas metálicas ou não metálicas, combustíveis fósseis ou pedras preciosas, passaram a fazer parte inalienável de nosso cotidiano e essa dependência, às vezes imperceptível, mantém e aprimora nossa qualidade de vida.

Nesse contexto, quantidades gigantescas de bens minerais estão sendo rapidamente extraídas de seus depósitos naturais, o que pode levar ao longo do tempo a escassez ou exaustão. Por outro lado essas atividades mineradoras, combinadas com manuseios indevidos ou inadequados e agentes intempéricos, ocasionam também impactos ambientais que se transformam em passivos ambientais gerando riscos aos seres humanos como, por exemplo, a presença de valores elevados de arsênio em solos, sedimentos e águas devido a atividades mineradoras (Williams 2001).

Na região Amazônica, os últimos trinta anos foram marcados pela implementação de empreendimentos produtivos adotados através de planos e políticas de desenvolvimento pelo governo federal com destaque para os grandes projetos de mineração. Entre os mais importantes estão o da Mineração Rio do Norte (MRN), Albrás-Alunorte, Projeto Ferro-Carajás, Projetos de Caulim no Amapá e região do Capim no estado do Pará, e um dos mais antigos, a atuação da Indústria e Comércio de Minérios S/A (ICOMI) explorando minério de manganês na Serra do Navio, no Estado do Amapá.

Nesse contexto específico, estão inseridos os impactos ambientais gerados por esses grandes projetos, as possibilidades de exposição das populações a diferentes agentes no processo produtivo e, de forma indireta, as comunidades residentes no seu entorno.

1.2 PROBLEMÁTICA

Segundo levantamentos preliminares realizados por Santos et al. (2000), ao longo dos últimos 50 anos a empresa ICOMI, Indústria e Comércio de Minérios S/A, realizou atividades no Estado do Amapá ligadas à extração do minério de manganês na Serra do Navio, descoberto em 1946 por Mário Cruz. Como a Serra do Navio localiza-se na região central do Estado do Amapá, já no final da década de 50, foi construída a Estrada de Ferro do Amapá com 19 km lineares, usada para o transporte de pessoal e escoamento da produção do minério de manganês. Iniciando-se na Serra do Navio, a ferrovia atravessa os municípios de Arapari e Porto Grande até chegar ao porto do município de Santana, localizado no Canal Norte do rio Amazonas (Figura 1.1). Esse local foi escolhido pelas condições geográficas adequadas, como profundidade e fácil navegabilidade de navios de grande calado, facilitando o transporte fluvial/marítimo com destino ao mercado externo. Assim foi instalado um cais flutuante (Figura 1.2) em frente a Ilha de Santana (Governo do Estado do Amapá 2002).

Durante a década de 70 a ICOMI, para atender a demanda de enriquecimento e melhor aproveitamento do minério fino de manganês, manteve em funcionamento uma usina de pelotização e sinterização dentro da área industrial e portuária controlada pela empresa (aproximadamente 129 hectares) no município de Santana, mas por questões econômicas, essa atividade foi encerrada em meados de 1980. Os rejeitos desse processo, ricos em manganês, ferro e arsênio, foram depositados em uma bacia de decantação e mantidos nesse local até recentemente (Figura 1.3).

Dentro da área industrial registra-se a ocorrência de duas drenagens, os igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2, cujas nascentes localizam-se próximo a bacia de decantação e suas águas migram em direção ao rio Amazonas passando através da comunidade do Elesbão (cerca de 2600 habitantes) ali instalada há mais de 30 anos.

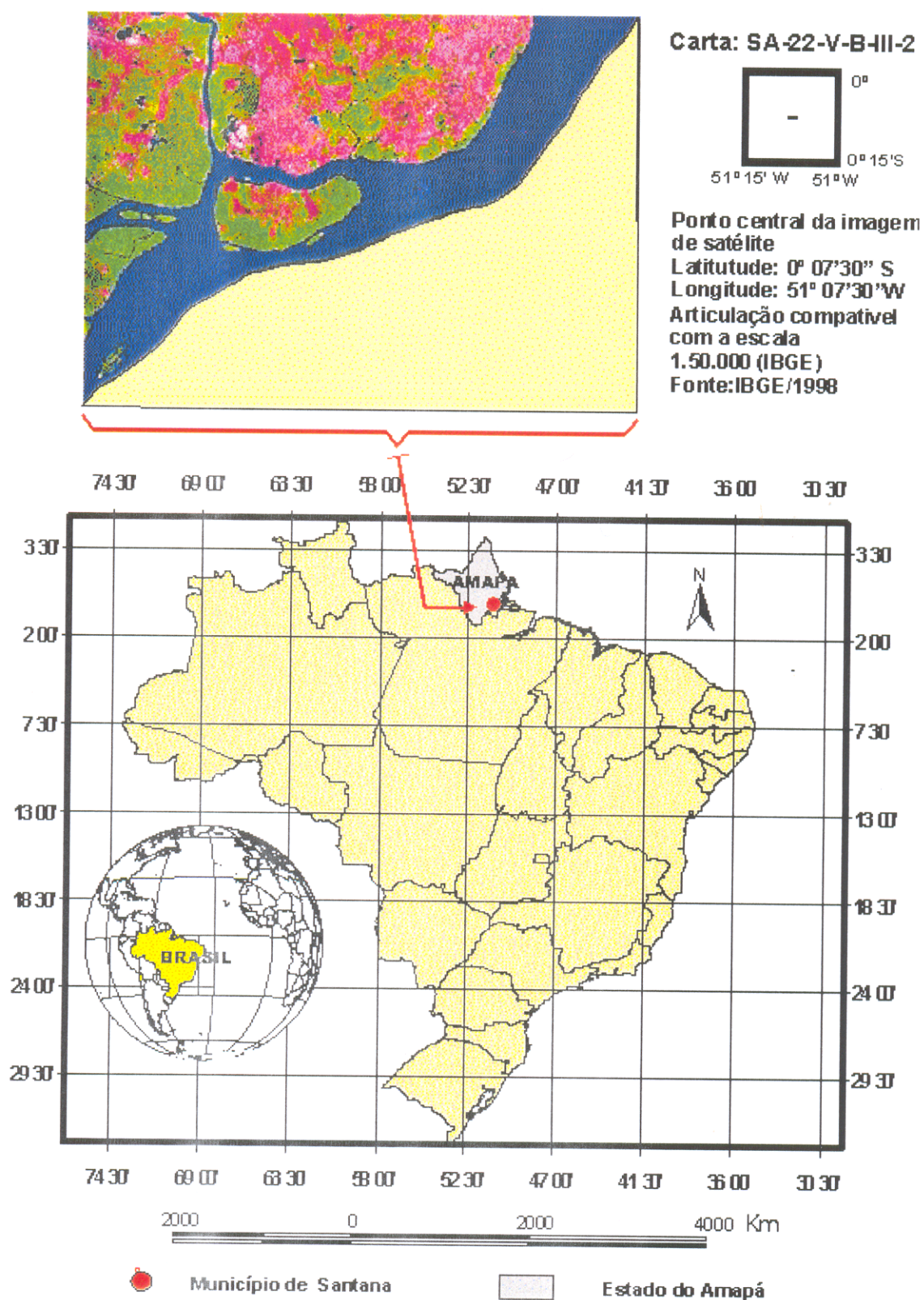


Figura 1.1: Localização geográfica do Município de Santana, no Estado do Amapá. Produzido pelo Laboratório de Geoprocessamento da SAMAM-IEC.



Figura 1.2: Cais flutuante localizado dentro da Área Industrial da ICOMI, nas margens do rio Amazonas, no Município de Santana, Estado do Amapá.



Figura 1.3: Vista da bacia de decantação localizada na Área Industrial da ICOMI, com capacidade de 55.000 m³, na qual eram depositados os rejeitos do processo de pelotização.

No local onde estava instalada a bacia de rejeitos, ao norte da área da empresa, havia um extravasor que lançava o excesso de solução para um tanque de decantação e posteriormente na nascente do igarapé Elesbão 1 (Figura 1.4). Toda essa área é influenciada pelo regime de marés e desta forma permanece alagada periodicamente. Essa bacia de rejeitos assim como o tanque de decantação, não foram adequadamente preparados para receber estes materiais (cerca de 55.000 m³ de rejeito), pois não foi providenciada a correta impermeabilização da área, o que expõe todo o compartimento ambiental a compostos tóxicos como arsênio e manganês.

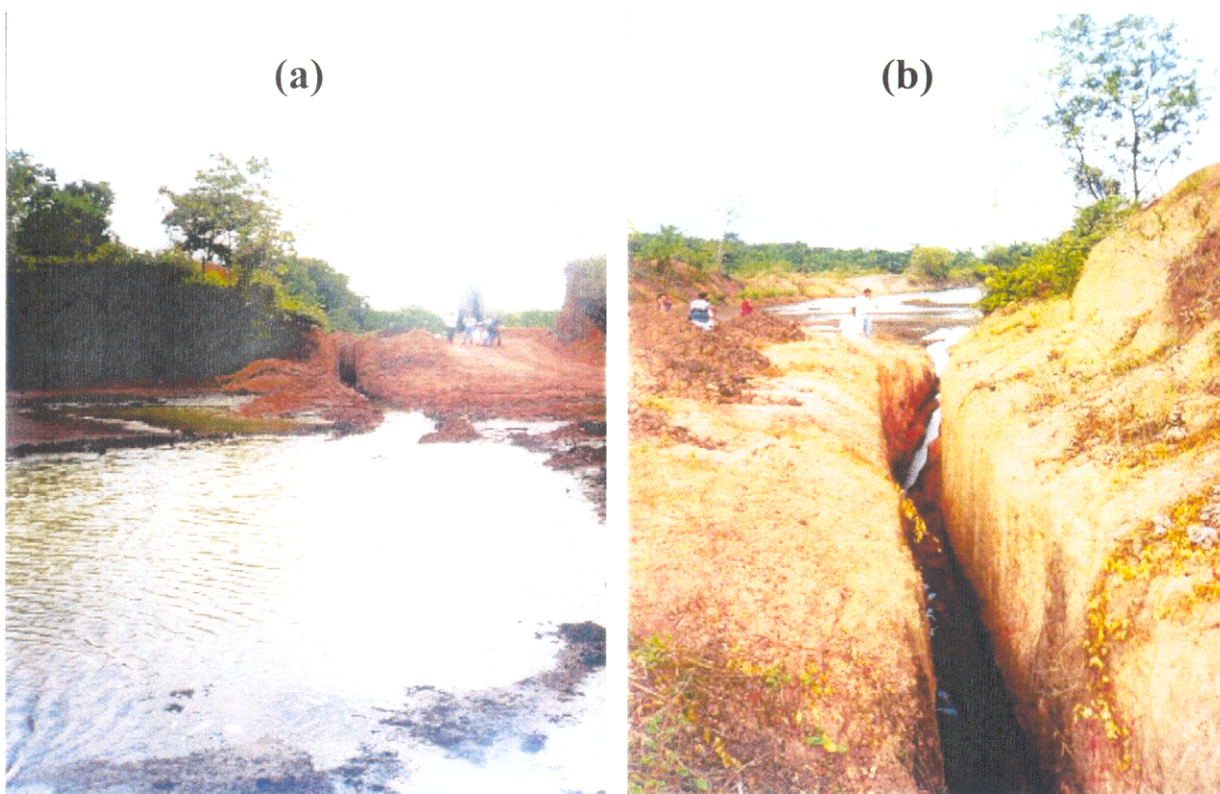


Figura 1.4: Vista do canal que drena a bacia de decantação e efluentes que escoam diretamente para a nascente do Igarapé Elesbão 1. (a) Escoamento da bacia de rejeitos (b) Canal artificial de escoamento.

O encerramento das atividades de exploração de minérios pela ICOMI no Estado do Amapá, em 1980, motivou a venda da área industrial e portuária para a empresa Amapá Celulose e Florestal S.A (AMCEL), que solicitou imediatamente uma auditoria ambiental para avaliar

possíveis impactos, nos solos e águas da região, das atividades que vinham sendo desenvolvidas pela ICOMI. Para a realização da auditoria ambiental, solicitada pela AMCEL, foi contratada a empresa Jaakko Poyry Engenharia (JPE) que apresenta os resultados das análises de águas de 09 poços de monitoramento distribuídos na área industrial. Esses resultados revelaram a ocorrência de valores alterados de Al, Fe, Mn e As, principalmente em alguns pontos de amostragem localizados próximos à bacia de decantação.

Os rejeitos foram retirados da bacia de decantação e dispostos diretamente sobre o solo, em uma antiga área de estocagem de minérios, sem tratamento prévio (Figura 1.5), apenas encobertos por lonas plásticas que na maioria estão deterioradas, permitindo a interação direta com agentes intempéricos como sol, ventos e precipitações pluviométricas.



Figura 1.5: Vista das pilhas de rejeito remanejadas para uma área ao norte da Área Portuária e Industrial da ICOMI. Encobertas por lonas plásticas deterioradas.

Essa observação constitui-se num fator de extrema importância na avaliação de risco, pela constatação de que os aquíferos ficaram vulneráveis à presença de arsênio e outros metais durante o processo de lixiviação pelas águas pluviais. Outra preocupação imediata está relacionada com a possibilidade de exposição da comunidade do Elesbão a teores elevados de arsênio.

Um levantamento detalhado dos casos de contaminação por arsênio em todo planeta (Smedley & Kinniburgh 2002), chama atenção para a necessidade da caracterização geoquímica imediata das formas desse elemento no ambiente em níveis críticos e que possibilite realizar ações de remediação a baixo custo, como as pesquisas desenvolvidas no Distrito de Zimapán, no México, no período de 1993 a 1999 (Armienta et al. 2001).

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Gerais

- ◆ Desenvolver metodologias analíticas que permitam a avaliação de teores de arsênio em diversos compartimentos ambientais e biológicos.
- ◆ Realizar um estudo de caracterização geoquímica do comportamento de arsênio e outros elementos químicos em águas superficiais e sedimentos de fundo na área portuária da ICOMI e arredores, município de Santana, estado do Amapá.
- ◆ Avaliar os padrões de qualidade físico-químicas nas águas de consumo humano das comunidades localizadas próximo a Área Industrial da ICOMI.

1.3.2 Específicos

- ◆ Otimizar técnicas analíticas para separação e detecção de arsênio em amostras ambientais (águas e sedimentos) por espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos.
- ◆ Comparar os resultados obtidos com os de outras regiões e avaliar os riscos de contaminação ambiental em águas a partir dos valores pré-estabelecidos pela WHO e CONAMA.
- ◆ Delinear a dispersão geoquímica da área tomando como fonte a bacia de sedimentação onde foram armazenados os rejeitos dos processos de pelotização e sinterização.
- ◆ Comparar os resultados geoquímicos a partir de duas campanhas de amostragem: uma primeira no período de estiagem (realizada em dezembro de 2000) e outra no período chuvoso (realizada no período de maio de 2002).

- ♦ Avaliar a qualidade físico-química (pH, sólidos totais dissolvidos, turbidez, nitrato, nitrito, sulfato, ferro, manganês e arsênio) das águas de consumo humano das comunidades dos arredores da Área Industrial da ICOMI, no município de Santana, estado do Amapá.

1.4 RELEVÂNCIA DO ESTUDO

Dentro de todo o contexto histórico e social envolvendo mais de 50 anos de exploração do minério de manganês no estado do Amapá, possibilidades reais de exposição humana ao arsênio e a necessidade de esclarecimentos a partir de metodologias analíticas previamente certificadas, este trabalho passa a ter grande importância não somente na caracterização geoquímica e avaliação de riscos de exposição de uma população ribeirinha amazônica, mas também pela contribuição ao desenvolvimento técnico-científico regional que apresenta-se através de parcerias institucionais aqui caracterizadas pelo Instituto Evandro Chagas (IEC) e Universidade Federal do Pará (UFPA).

Este estudo insere-se no contexto de uma crescente proposta de integração entre os estudos geoquímicos como fonte de referência para estudos epidemiológicos e clínicos e, portanto, não apresenta-se apenas como único referencial, sendo necessárias outras avaliações químicas, bioquímicas, microbiológicas e clínicas, que combinadas apresentem respostas sobre o meio ambiente e a ecologia humana.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE ARSÊNIO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS

2.1 INTRODUÇÃO

Pesquisas nas mais diversas áreas do conhecimento estão sendo desenvolvidas nas últimas décadas para identificar ou caracterizar problemas ambientais correlacionados à presença de arsênio e seus compostos em águas naturais e sedimentos. Dessa forma, faz-se necessário, antes de realizar qualquer estudo geoquímico ou analítico envolvendo a determinação de arsênio em matrizes ambientais, de um trabalho aprimorado de revisão bibliográfica que permita o entendimento dos mecanismos de interação dos compostos de arsênio nos diversos ambientes, o aprimoramento de técnicas analíticas de separação e quantificação, a compreensão dos seus efeitos sobre a biodiversidade dos sistemas aquáticos e terrestres e, principalmente, a dimensão dos problemas que podem acarretar a saúde humana. Nesse sentido varias revisões foram publicadas recentemente e contribuem de forma significativa no desenvolvimento desse trabalho.

Este Trabalho engloba alguns desses estudos como principais fontes de informação e fundamenta-se na descrição dos percursos dos compostos de arsênio na geosfera, (Matschullat 2000), na abordagem sobre as origens, comportamento e distribuição de compostos de arsênio em águas naturais e sedimentos, (Smedley & Kinniburgh 2002), na discussão sobre as concentrações máximas permitidas de arsênio em águas de consumo, (NRC 1999), no emprego de procedimentos analíticos de pré-tratamento e técnicas espectrofotométricas de determinação dos compostos de arsênio em matrizes ambientais e biológicas, (Lobinski & Marczenko 1996), na caracterização físico-química dos compostos de arsênio e possíveis interferências nas diversas etapas analíticas empregadas também para separação e quantificação, (Dedina & Tsalev 1995), na aplicação de técnicas mais refinadas de especiação química, (Barra et al. 2000), e por último, na relação entre casos de alterações ambientais das concentrações dos compostos de arsênio e problemas de saúde coletiva, (Dissanayake & Chandrajith 1999 e WHO 2001).

Além desses estudos, revisões certamente importantes para qualquer pesquisador que se proponha a iniciar trabalhos sobre os compostos de arsênio no ambiente, outras contribuições relevantes foram acrescentadas no decorrer dessa monografia e compõem de forma qualitativa as informações aqui descritas.

Nesta revisão foram discutidos primeiramente aspectos como as características físico-químicas, propriedades gerais, produção, usos e mobilização dos compostos de arsênio no ambiente para em seguida ser apresentado um panorama geral de suas origens e ocorrências e estabelecer relações com as questões de saúde. Na segunda parte são descritos os principais procedimentos espectroanalíticos empregados na determinação de arsênio, incluindo aspectos como a performance dos métodos, possíveis interferências e custos das análises.

2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E PROPRIEDADES GERAIS DO ARSÊNIO

O elemento arsênio (As), apesar de freqüentemente referido como um metal, é classificado quimicamente como um não metal ou metalóide de ocorrência natural, pertencente ao grupo 15 da tabela periódica moderna (família 5A), juntamente com o nitrogênio (N), fósforo (P), antimônio (Sb) e Bismuto (Bi) (Kirk & Othmer 1992). Apresenta número atômico (Z) igual a 33, massa atômica (MA) de 74,92 u, raio atômico de 1,33 Å e sua eletronegatividade (Pauling) é de 2,18. Naturalmente ocorre na forma do isótopo estável ^{75}As (quase 100% da abundância na crosta terrestre) podendo existir também na forma de outros 24 isótopos instáveis como, por exemplo, ^{65}As e ^{87}As (WHO 2001). Os orbitais eletrônicos do arsênio são similares ao do fósforo e o mesmo apresenta propriedades ambíguas que permitem a formação de ligas com vários metais e também ligações covalentes com diversos ametais (Tamaki & Frankenberger 1992).

O arsênio existe em três formas alotrópicas já identificadas. Seu alótropo mais estável é um sólido verde que apresenta densidade de 5,73 g/cm³ e sublima na temperatura de 604 °C. Apresenta 4 estados de valência (-3, 0, +3 e +5) e combina-se com oxigênio, cloro e enxofre para formar compostos inorgânicos (principalmente sulfetos e óxidos levemente ácidos), mas também interage com hidrogênio e carbono originando substâncias orgânicas, podendo existir nas formas cristalinas, pó, amorfas ou vítreas (Lobinski & Marczenko 1996).

O arsênio elementar pode ser produzido freqüentemente em alguns processos industriais pela reação de trióxido de arsênio (As₂O₃) com carvão vegetal, mas normalmente combina-se com outros metais para formar arsenetos (Kirk & Othmer 1992 e Smedley & Kinniburgh 2002).

Os compostos inorgânicos e orgânicos de arsênio são na forma de pó, brancos ou levemente coloridos, que não evaporam. Eles não têm cheiro e a maioria não tem sabor especial.

Deste modo, não podemos informar sem análises mais específicas se os mesmos estão presentes nos alimentos, nas águas ou no ar (ATSDR 1993).

O arsênio existe na natureza numa variedade de formas químicas como resultado de sua participação em complexos biológicos, processos químicos e algumas aplicações industriais. Observa-se também que a fauna e a flora marinha contêm compostos de arsênio, pois nas vias metabólicas o nitrogênio e o fósforo podem ser facilmente trocados por ele (Barra et al. 2000).

Atuando fortemente como calcófilo, registra-se certa afinidade do elemento arsênio por enxofre que pode ser percebida pela ocorrência natural de minerais sulfetados contendo arsênio como, por exemplo, realgar (As_4S_4), ouro-pigmento (As_2S_3) e arsenopirita (FeAsS) (Williams 2001).

Os compostos inorgânicos e orgânicos de arsênio, suas fórmulas moleculares e principais origens estão listados na Tabela 2.1, utilizando-se como critério de seleção as análises nos mais variados tipos de ambientes e matrizes (Valberg et al. 1997). Outros compostos de arsênio de significância ambiental são registrados na Tabela 2.2 (WHO 2001).

Tabela 2.1: Principais espécies de arsênio inorgânico e orgânico, suas fórmulas moleculares e principais origens (Valberg et al., 1997).

Espécies	Fórmula	Principais Origens
Inorgânicas		
Arsina	AsH_3 (gás)	Processos industriais
Realgar	AsS	Nascentes Aquecidas
Ouro-pigmento	As_2S_3	Nascentes Aquecidas
Enargita	Cu_3AsS_4	Depósitos minerais de cobre e ouro
Arsenopirita	FeAsS	Depósitos minerais de ouro
Pentóxido de Arsênio	As_2O_5	Caldeiras
Trióxido de Arsênio	As_2O_3	Caldeiras e reações intempéricas
Arsenato	$(\text{AsO}_4)^{3-}$	Águas
Arsenito	$(\text{AsO}_2)^-$	Águas
Orgânicas		
Arsenobetaína	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$	Alimentos marinhos
Arsenocolina	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{As}^+(\text{CH}_3)_3$	Alimentos marinhos
Ácido Dimetilarsínico(DMA)	$(\text{CH}_3)_2\text{HASO}_2$	Urina
Ácido Monometilarsônico (MMA)	$\text{CH}_3\text{H}_2\text{AsO}_3$	Urina
Trimetil Arsina	$\text{As}(\text{CH}_3)_3$	Gás exalado

Tabela 2.2: Outros compostos de arsênio inorgânico e orgânico de significância ambiental (WHO 2001).

Espécies	Fórmula Molecular
As Inorgânico (trivalente)	
Ácido Arsenoso ou Arsenioso	HAsO_2
Cloreto de Arsênio III ou Tricloreto Arsenoso	AsCl_3
As Inorgânico (pentavalente)	
Ácido Arsênico ou orto-Arsênico	H_3AsO_4
Ácido Arsenenico ou meta-Arsênico	HAsO_3
As Orgânico	
Metilarsina	CH_3AsH_2
Dimetilarsina	$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$
Ácido (4-aminofenil)arsônico ou ácido p-aminobenzeno-arsônico	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}(\text{OH})_2$
Dihidrocloreto 4,4-arsenobis(2-aminofenol)	$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{As}=\text{As}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$
Ácido [4-[aminocarbonil-amino]fenil]arsônico	$\text{NH}_2\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}(\text{OH})_2$
Ácido [4-[2-amino-2-oxietilamino]fenil]arsônico	$\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}(\text{OH})_2$
Ácido 3-nitro-4-hidroxi-fenilarsônico	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{As}(\text{OH})_2$
Ácido 4-nitrofenilarsônico ou Ácido p-nitrofenilarsônico	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{As}(\text{OH})_2$
Dialquilcloroarsina	R_2AsCl
Alquildicloroarsina	RAsCl_2

2.3 PRODUÇÃO E USOS DO ARSÊNIO E SEUS COMPOSTOS

A produção mundial de arsênio é de aproximadamente 50.000 toneladas por ano e cerca de 70% da mesma, até o final da década de 80, era usada para produzir pesticidas tais como metarsenato monossódico e dissódico, ácido arsênico e ácido dimetilarsênico. Porém, atualmente, sua principal utilização (na forma de trióxido de arsênio) consiste no preparo de substâncias empregadas para conservação de madeiras (ATSDR 1993 e Anderson & Isaacs 1995). Os compostos contendo arsênio são também utilizados na medicina alopática e homeopática para tratamento de determinadas enfermidades como, por exemplo, insônia e parasitosis intestinais. Na agricultura, encontram-se nos herbicidas, inseticidas e desfolhantes enquanto que na pecuária certos compostos de arsênio podem ser empregados para estimular o crescimento de animais. Entre as aplicações industriais dos compostos de arsênio cita-se a manufatura de certos tipos de vidros, produção de materiais semicondutores e fotocondutores, produção de fogos de artifício e armas químicas, além do uso como corante. Na metalurgia tem sido usado para produção de ligas não ferrosas (Burguera & Burguera 1997 e Barra et al. 2000).

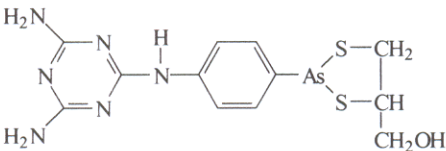
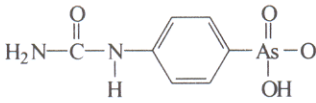
A Tabela 2.3 apresenta os compostos mais comuns de arsênio, fórmulas moleculares, usos e aplicações (Burguera & Burguera 1997).

2.4 MOBILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ARSÊNIO NO AMBIENTE

Entre os metalóides e elementos formadores de oxiânions (As, Se, Sb, Mo, V, Cr, U e Re) o arsênio é caracterizado como talvez o único que apresenta sensível mobilização para valores de pH na faixa de 6,5 a 8,5 (normalmente encontrados em águas subterrâneas) e também sob condições oxidantes e redutoras. O arsênio em águas naturais apresenta-se principalmente na forma inorgânica como arsenitos (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} e AsO_3^{3-}) ou arsenatos (H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$, HAsO_4^{2-} e AsO_4^{3-}). Contrariando-se a maioria dos metais traços que ocorrem em solução como cátions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+}), sendo insolúveis em meios alcalinos e apresentando solubilidade estritamente limitada para valores de pH próximos do neutro, os oxiânions de arsênio, incluindo os arsenatos, tendem a se tornar fracamente adsorvidos em valores altos de pH. Sob condições especiais, estes ânions podem persistir em solução em concentrações relativamente elevadas (dezenas de $\mu\text{g/L}$). Os oxiânions formados por elementos

tais como Cr, As, U e Se, são os mais frequentes contaminantes traços em águas subterrâneas. Contudo, em relação à maioria dos oxianions formados por elementos traços, o arsênio é o mais problemático no ambiente devido sua relativa mobilidade numa grande faixa de condições redox (Smedley & Kinniburgh 2002).

Tabela 2.3: Compostos mais comuns de arsênio, suas fórmulas moleculares, usos e aplicações (Burguera & Burguera 1997).

Espécies	Fórmula	Usos e Aplicações
Arsenato de Chumbo	$PbHAsO_4$	Inseticidas
Arsenito Cúprico	$Cu(AsO_2)_2$	Corantes
Acetoarsenato cúprico	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(As_2O_2)_2$	Inseticidas
Ácido 3-nitro-4-hidroxi-fenilarsônico	$C_6H_6AsNO_6$	Crescimento de Animais
Ácido arsenílico	$C_6H_8AsNO_3$	Crescimento de Animais
Óxidos Arsênicos	As_2O_3 e As_2O_5	Indústria de vidros
Arsênio Metálico	As	Metalurgia
Arsenamida	$C_{11}H_{12}AsNO_5S_2$	Veterinária
Arsenito de potássio	$KAsO_2$	Medicina
Sulfeto de arsênio	As_4S_4	Fogos de Artifício
Arseneto de Gálio	GaAs	Semicondutores
Difenilcloroarsinas	$(C_6H_5)_2AsCl$	Armas Químicas
Alquildicloroarsinas	$RAsCl_2$	Armas Químicas
Melasorprol		Medicina
Carbasona		Medicina

O potencial redox (Eh) e o pH são os mais importantes fatores que controlam a especiação de arsênio conforme pode ser analisado na Figura 2.1 através do diagrama Eh-pH (WHO 2001). Sob condições oxidantes (meio ácido, $pH < 6,9$), $H_2AsO_4^{2-}$ é dominante, enquanto em valores maiores de pH (meio básico), a espécie $HAsO_4^{2-}$ torna-se dominante. As espécies H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} estão presentes em meios ácidos ou alcalinos. Entretanto, sob condições extremamente

redutoras com valores de pH próximos a 9,2, as espécies de arsenitos (H_3AsO_3) são predominantes (Sullivan & Aller 1996).

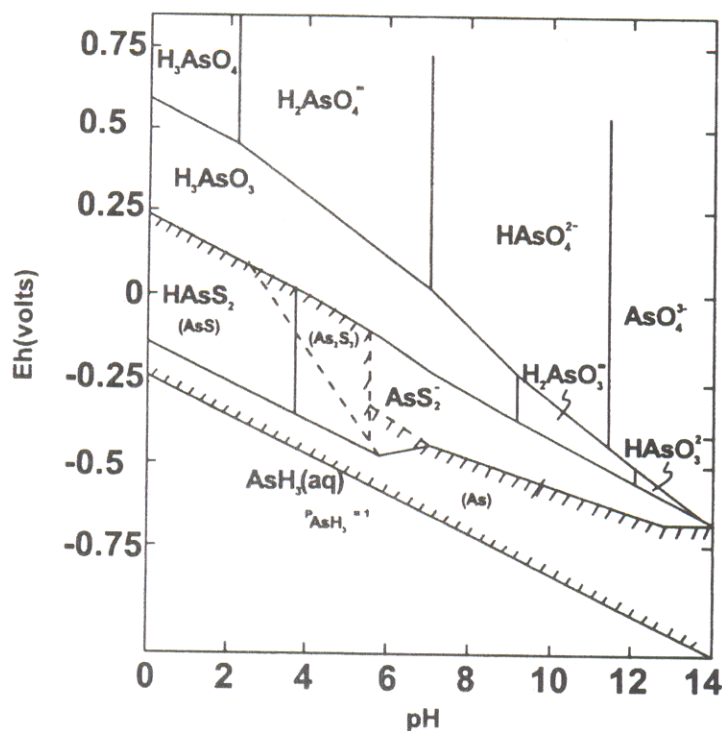


Figura 2.1: Diagrama Eh-pH para espécies de As a 25 °C e pressão de 1 atmosfera com 10^{-5} mol/L de arsênio total e 10^{-3} mol/L de enxofre total. Espécies sólidas são apresentadas entre parêntesis em áreas indicadas em cruz, os quais indica solubilidade menor que $10^{-5.3}$ mol/L (WHO, 2001).

Na presença de concentrações extremamente altas de enxofre elementar, as espécies de sulfetos de arsênio dissolvidas podem ser significantes. Tioarsenitos seriam as espécies mais importantes em pH neutro e alcalino na presença de altas concentrações de sulfeto (Moore et al. 1988).

Dessa forma é de grande importância a distribuição das espécies em função do pH, entretanto, na maioria dos estudos relatados apresentam-se dados de especiação sem considerar o grau de protonação como registrados na Figura 2.2 (Smedley & Kinniburgh 2002).

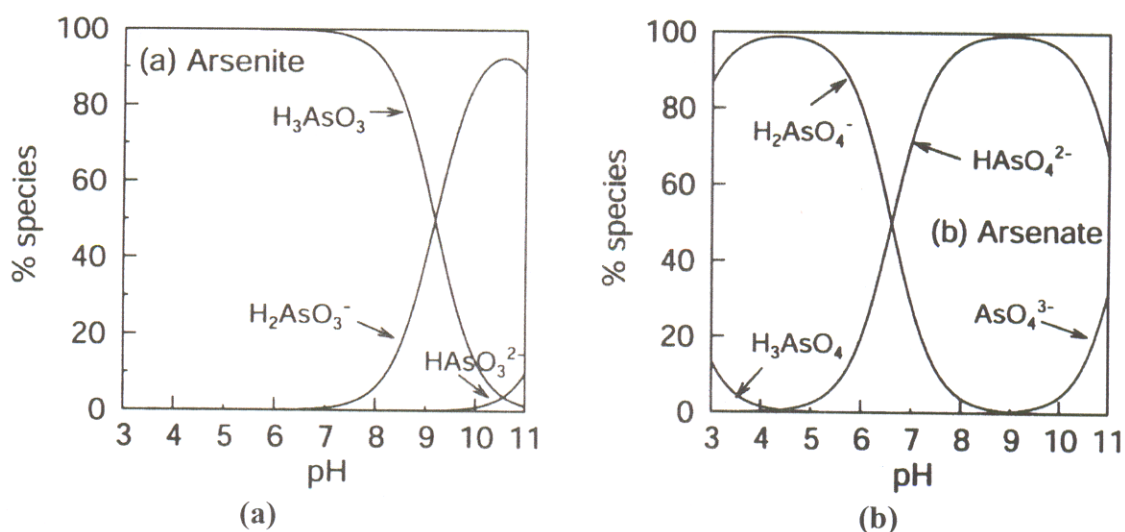


Figura 2.2: Especiação do (a) arsenito e (b) arsenato em função do pH (força iônica em torno de 0,01 M). Condições redox são escolhidas dependendo do estado de oxidação dominante para cada espécie (Smedley & Kinniburgh, 2002).

A especiação determina como os compostos de arsênio interagem com seu ambiente, como por exemplo, o comportamento em solos das espécies arsenato e arsenito que diferem consideravelmente. Suas ações em matrizes ambientais são em função da especiação e do tipo de solo. Em solos argilo-arenosos de pouca absorção, arsenito apresenta mobilidade 5 a 8 vezes maior que o arsenato. O pH dos solos também influencia na mobilidade dos compostos de arsênio. Para um pH de 5.8 o arsenato é levemente mais móvel que o arsenito, mas se o meio muda de ácido para neutro ou básico, arsenito apresenta uma tendência crescente de tornar-se a espécie de maior mobilidade, embora a mobilidade de ambas as espécies aumente com o crescimento do pH (Tabela 2.4). No caso de solos nos quais apresentam-se fortemente adsorvidos, a razão de transporte e especiação dos compostos de arsênio são influenciadas certamente pelo conteúdo de carbono orgânico e população microbológica presente. Tanto arsenito como arsenato são transportados em uma razão relativamente mais lenta em solos onde estão fortemente agregados do que em solos arenosos (WHO, 2001).

Tabela 2.4: Mobilidade dos compostos de arsênio em função das condições ambientais (WHO 2001).

Condições Ambientais	Mobilidade
Oxidantes	Média
Redutoras	Muito Baixa
Ácidas	Média
Neutras	Média
Alcalinas	Média

Para águas diretamente em contato com solos, a máxima quantidade de cada espécie de arsênio dissolvido está associada com a solubilidade intrínseca dos compostos de arsênio e outras condições ambientais como força iônica, pH, Eh e composição das matrizes do solo. Até mesmo entre compostos com o mesmo estado de oxidação há uma extensa variação na solubilidade em água conforme relacionados na Tabela 2.5 (Valberg et al. 1997).

Tabela 2.5: Solubilidade de alguns compostos selecionados de arsênio (Valberg et al. 1997).

Espécies	Fórmula Molecular	Solubilidade em Água (g/L)
Ácido Arsênico	H_3AsO_4	3020,0
Arsenito de sódio	NaAsO_2	1430,0
Ácido monometilarsênico (MMA)	$\text{CH}_3\text{H}_2\text{AsO}_3$	830,0
Ácido dimetilarsínico(DMA)	$(\text{CH}_3)_2\text{HAsO}_2$	660,0
Pentóxido de arsênio	As_2O_5	658,0
Arsenato de sódio	Na_2HAsO_4	560,0
Trióxido de arsênio	As_2O_3	37
Pentasulfeto de arsênio	As_2S_5	0,0014
Trisulfeto de arsênio	As_2S_3	0,0005
Triseleneto de arsênio	As_2Se_3	Insolúvel
Arsênio metálico	As	Insolúvel

2.5 ORIGENS E OCORRÊNCIAS DE ARSÊNIO NO AMBIENTE

2.5.1 Origens Naturais

Arsênio e seus compostos estão normalmente distribuídos em quantidades de traços no ar, nas rochas, solos, águas e plantas. A Tabela 2.6 apresenta a estimativa da massa total de arsênio distribuída em algumas matrizes, observando-se que a maior parcela está fixada na crosta continental, mas registrando-se abundância relativamente alta nos oceanos e plantas (Rhode 2000). Estima-se que cerca de um terço do fluxo de arsênio na atmosfera seja de origem natural, apresentando como fontes mais importantes as erupções vulcânicas e volatilizações em baixas temperaturas (NRC 1999).

Tabela 2.6: Massa total (em toneladas) de arsênio distribuído na crosta continental, oceanos e plantas (Rhode 2000).

Meio Amostral	Massa (em toneladas)
Crosta Continental	$4,01 \times 10^{13}$
Oceanos	$4,89 \times 10^9$
Plantas	$1,84 \times 10^5$

O arsênio está distribuído na crosta terrestre e presente numa concentração média de 0,5 a 10 mg/kg como principal constituinte de aproximadamente 200 espécies minerais, dos quais 60% são arsenatos, 20% sulfetos e sulfossais e os 20% restantes incluem arsenietos, arsenitos, óxidos e arsênio elementar. O arsênio pode ser encontrado associado com muitos tipos de depósitos minerais, especialmente aqueles que estão caracterizados pela mineralização de sulfetos, sendo a arsenopirita (FeAsS), o realgar (AsS), o ouro-pigmento (As_2S_3), arsenolita (As_2O_3), a nicolita (NiAs), a cobaltita (CoAsS) e a enargita (Cu_3AsS_4) os principais minerais portadores de arsênio. O arsênio pode apresentar-se também adsorvido como constituinte menor de outros sulfetos, como pirita, galena, esfalerita ou de outros minerais como feldspato, magnetita, ilmenita, apatita. As concentrações de arsênio em vários tipos de rochas ígneas estão na faixa de 1 a 15 mg/kg, com valores médios de 2 mg/kg. Concentrações similares (1 a 20 mg/kg) são encontradas em

arenitos e calcários. Concentrações significativamente altas (> 900 mg/kg) são encontradas em rochas sedimentares argilosas incluindo xistos, *mudstones* e ardósias. Rochas fosfáticas podem registrar valores superiores a 200 mg/kg (Armienta et al. 2001, WHO 2001 e Mandal & Susuzi 2002).

A Tabela 2.7 apresenta um resumo com nomes e fórmulas das principais formas de ocorrência mineral do arsênio no nosso planeta (Kirk & Othmer 1992 e Smedley & Kinniburgh 2002).

Tabela 2.7: Principais ocorrências minerais de arsênio na natureza (Kirk & Othmer 1992, Vahter 1994, Mandal & Susuzi 2002 e Smedley & Kinniburgh 2002).

Mineral	Composição	Mineral	Composição
Nicolita	NiAs	Realgar	AsS
Ouro-Pigmento	As ₂ S ₃	Cobalita	CoAsS
Arsenopirita	FeAsS	Tenantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	Arsenolita	As ₂ O ₃
Claudetita	As ₂ O ₃	Escorodita	FeAsO ₄ .2H ₂ O
Anabergita	(Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	Hoernesita	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O
Haematolita	(Mn,Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈	Conicalcita	CaCu(AsO ₄)(OH)
Farmacosiderita	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ .5H ₂ O	Loelingita	FeAs ₂
Saforlita	CoAs ₂	Esperrilita	PtAs ₂
Gersdofita	NiAsS	Glaucodote	(Co,Fe)AsS
Arsenocrandalita	CaAl ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₆ H	Proustita	Ag ₃ AsS ₃
Rammelsbergita	NiAsS ₂	Safflorita	(Co,Fe)AsS ₂
Seligmanita	PbCuAsS ₃	Esmaltita	CoAs ₂
Tenantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Adamita	Zn ₂ (OH)(AsO ₄)

Nas águas, o arsênio está presente principalmente como arsenatos e arsenitos, existindo principalmente nas formas de H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ e H₃AsO₃, que são as espécies químicas mais solúveis. Sugere-se que a oxidação de sulfetos minerais libera grandes quantidades de arsênio em solução resultando na contaminação de aquíferos subterrâneos e subseqüentes efeitos prejudiciais

à saúde (Dissanayake e Chandrajith 1999). O arsênio inorgânico de origem geológica é encontrado em águas subterrâneas usadas como águas potáveis em várias partes do planeta como, por exemplo, em Bangladesh. Neste país foi descrito o principal caso de envenenamento por arsênio que será apresentado posteriormente (Anawar et al. 2002).

Compostos orgânicos de arsênio tais como arsenobetaina, arsenocolina, sais de tetrametilarsônio, arsenoaçúcares e lipídios contendo arsênio são principalmente encontrados em organismos da fauna e flora aquáticos embora alguns desses compostos tenham sido encontrados também em espécies terrestres (Barra et al. 2000). A maioria das plantas terrestres apresenta níveis de arsênio na faixa de 0,1 a 0,2 $\mu\text{g/g}$ enquanto as plantas aquáticas acumulam quantidades maiores com cerca de uma ou duas ordens de magnitude (Dédina & Tsalev 1995).

2.5.2 Origens Antropogênicas

Muitos processos têm sido considerados como origens importantes da poluição ambiental por arsênio. Mineração, fusão de metais não ferrosos e queima de combustíveis fósseis são os principais processos industriais que contribuem para a contaminação antropogênica por arsênio no ar, águas e solos. Porém não podemos esquecer do uso ainda freqüente na indústria de cosméticos e na medicina (Saad & Hassanien 2001).

Historicamente, o uso na agricultura de pesticidas contendo arsênio tem deixado a terra contaminada por compostos arsenícos. O uso de substâncias contendo arsênio no tratamento de madeiras, aplicado como fungicida, contribui também de forma significativa para alterações nas concentrações de arsênio no ambiente (Matschullat 2000).

2.5.3 Transporte e Distribuição

Os três maiores modos de biotransformação de arsênio os quais ocorrem no ambiente são: Transformação redox entre arsenito e arsenato, redução e metilação de arsênio e biossíntese de compostos organoarsenícos (NRC 1999 e Williams 2001). O ciclo biogeoquímico do arsênio oriundos desses processos ocorre principalmente em ambientes aquáticos e sua bioacumulação é um aspecto ecotoxicológico importante (Quináia & Rollenberg 2001). Fatores de bioconcentração (BFC's) para compostos de As, em peixes e invertebrados de águas frescas, são

menores quando comparados com organismos marinhos. Não tem sido observada a biomagnificação nas cadeias alimentares aquáticas. Valores de *background* de arsênio em biotas de água doce e terrestre são usualmente menores que 1 mg/kg (peso fresco). Plantas terrestres mantêm arsênio acumulado a partir de rotas originadas no solo ou por adsorção de arsênio aerotransportado depositado sobre as folhas. Os níveis de arsênio são maiores em biotas localizados próximos a fontes antropogênicas ou em áreas com atividades geotérmicas. Algumas espécies acumulam níveis substanciais atingindo concentrações médias superiores a 3.000 mg/kg em minas ricas em arsênio (WHO 2001).

A atmosfera acumula em média $1,74 \times 10^6$ kg de arsênio, sendo que esta massa é distribuída de forma desigual entre os hemisférios, registrando-se $1,48 \times 10^6$ kg de arsênio no hemisfério norte e apenas $0,26 \times 10^6$ kg de arsênio no hemisfério sul, o que pode estar relacionado à alta industrialização registrada no hemisfério norte (Matschullat 2000).

O arsênio é emitido para a atmosfera por processos a altas temperaturas tais como queima de carvão vegetal, queimadas e vulcanismo. Processos de biometilação natural a baixas temperaturas e redução para formação de arsinas também introduzem arsênio na atmosfera. O arsênio é introduzido na atmosfera primariamente como As_2O_3 e existe adsorvido principalmente sobre materiais particulados. Essas partículas são dispersas pelo vento e retornam a terra por deposição seca ou úmida (Vahter 2002). As arsinas são emitidas também como resultado de processos microbiológicos em solos ou sedimentos, são submetidas à oxidação no ar, reconvertendo-se para formas de arsênio não voláteis as quais assentam-se posteriormente sobre o solo (Harrington et al. 1998).

Algumas espécies de arsênio têm afinidade por superfícies de argilo-minerais e materiais orgânicos e estes podem afetar seu comportamento no ambiente. Rochas alteradas e solos podem ser transportados por ventos ou erosão aquosa. Muitos compostos de arsênio tendem a se adsorver nos solos e o processo de lixiviação resulta no transporte a pequenas distâncias no solo (Valberg et al. 1997).

2.5.4 Níveis Ambientais e Exposição Humana

Para desenvolver procedimentos tecnicamente apropriados para calcular os níveis normais de arsênio em solos e águas é necessário identificar os caminhos e as transformações desde a

fonte até o entendimento de como o mesmo mobiliza-se no organismo humano. Na Figura 2.3 ilustra-se como o arsênio está associado com diferentes compartimentos ambientais e como o mesmo se distribui através de órgãos específicos (Valberg et al. 1997).

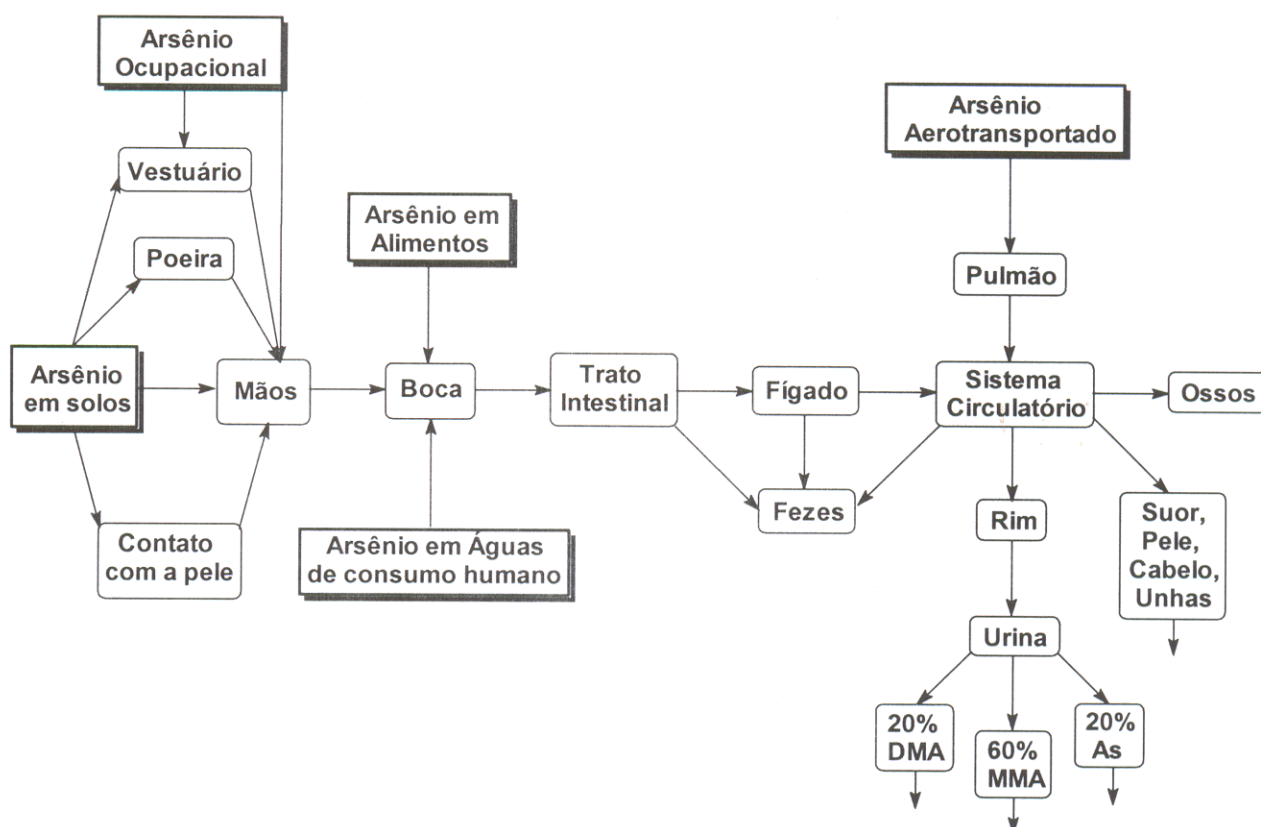


Figura 2.3: Caminhos entre o arsênio de origem ambiental e o organismo humano (Valberg et al. 1997).

A toxicidade do arsênio depende da especiação, tendo em vista que algumas espécies são bastante tóxicas (compostos inorgânicos de arsênio), enquanto outras são relativamente neutras quando atuam em organismos vivos (compostos orgânicos de arsênio) (Barra et al. 2000). Os níveis de arsênio total em águas de consumo humano não devem exceder 10 $\mu\text{g/L}$, segundo limites recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e Fundação Nacional de Saúde, pois ingestão contínua acima dessas concentrações acarretam problemas de saúde a médio e longo prazo (Nickson et al. 2000 e FUNASA 2001). Os sintomas mais freqüentes nos casos de exposição crônica ao arsênio incluem conjutivites, melanoses, despigmentação, ceratoses e

hiperceratoses. Alguns relatos que associam a ingestão excessiva de arsênio e registros de câncer de pele e internos foram estabelecidos a partir dos casos ocorridos na Índia, Bangladesh, Taiwan, Argentina e México (Díaz-Barriga et al. 1993, Dissanayake & Chandrajith 1999 e Vahter et al. 2002).

As concentrações médias de arsênio total no ar, em áreas remotas e rurais, estão na faixa de 0,02 a 4 ng/m³ enquanto em áreas urbanas os valores são maiores variando de 3 a 200 ng/m³. Concentrações ainda maiores (>1000 ng/m³) de arsênio total no ar foram medidas nas proximidades de parques industriais, embora em algumas dessas áreas registre-se um decréscimo devido a aplicação de medidas que visam a diminuição nos níveis de poluição. As concentrações de arsênio em águas oceânicas abertas são tipicamente de 1-2 µg/L. O arsênio está amplamente distribuído na superfície de águas correntes e as concentrações em rios e lagos são geralmente inferiores a 10 µg/L, apesar de amostras individuais situadas próximo a fontes antropogênicas apresentarem valores na faixa de 5 mg/L. Os níveis de As em águas subterrâneas apresentam médias de 1 a 2 µg/L, com exceção de áreas onde registra-se ocorrência de rochas vulcânicas e depósitos minerais sulfetados onde esses valores podem ser superiores a 3 mg/L. Concentrações médias de As em sedimentos estão na faixa de 5 a 3.000 mg/L, com os maiores níveis ocorrendo em áreas de contaminação. Os valores de *background* em solos são de 1 a 40 mg/kg, com média em torno de 5 mg/kg. Os níveis de As naturalmente elevados em solos estão associados a substratos geológicos tais como minérios sulfetados. Solos antropogenicamente contaminados podem conter concentrações de As maiores que várias gramas por 100 mL (Burguera & Burguera 1997).

Exposição não ocupacional ao arsênio no ambiente se dá primeiramente através da ingestão de alimentos, águas e através do ar (Goering et al. 1999). Destes, os alimentos são os principais responsáveis pelo acúmulo diário de arsênio total. Entretanto, para algumas áreas que apresentam teores elevados de arsênio em águas de consumo, a água constitui-se na principal fonte para ingestão diária de arsênio. Solos contaminados tais como em resíduos minerais são também uma origem potencial de exposição de As. A ingestão diária de arsênio total a partir de alimentos e bebidas está em torno de 20 a 300 µg/dia. Dados limitados indicam que aproximadamente 25% do arsênio presente nos alimentos são relativos a espécies inorgânicas, mas isso depende do tipo de alimento ingerido. Níveis de arsênio inorgânico em peixes e mariscos são baixos (< 1%). Gêneros alimentícios tais como carnes, aves, laticínios e cereais

apresentam altos níveis de arsênio inorgânico. Exposições pulmonares apresentam contribuições superiores a 10 µg/dia para fumantes e cerca de 1 µg/dia para não fumantes, podendo apresentar valores ainda maiores em áreas poluídas. As concentrações de metabólitos de arsênio em urina (As inorgânico, MMA e DMA) refletem a dose absorvida de arsênio inorgânico de forma individual. Geralmente estes valores situam-se de 5 a 20 ng/L, mas podem exceder 1.000 mg/L (NRC 1999).

Para trabalhadores com práticas diárias de higiene, a exposição normalmente não excede 10 µg/m³ (8 h de trabalho diário em média). Entretanto, em alguns lugares a concentração de arsênio na atmosfera de trabalho apresenta valores altos com vários miligramas de magnitude por metro cúbico (ATSDR 1993).

2.5.5 Casos de Problemas Ambientais e Humanos Envolvendo Arsênio

O mais grave caso de exposição populacional crônica a teores elevados de arsênio em águas, no mundo, foi registrado em West Bengal, Índia, no ano de 1987 e estima-se que mais de 38 milhões de pessoas foram afetadas pela ocorrência natural de arsênio em águas superficiais e subterrâneas (Dissanayake & Chandrajith 1999).

O mais grave caso já pesquisado de envenenamento por arsênio a partir de águas potáveis foi o ocorrido em Bangladesh, na fronteira com West Bengal. Neste país, a partir na década de 70 foram instalados poços artesianos, a partir de programa patrocinado pelo United Nations Children's Fund (UNICEF), com o objetivo de melhorar o fornecimento de água potável na região e diminuir o significativo número de registros de doenças e mortalidade infantil por contaminação bacteriológica. Nesta época, os principais suprimentos de águas superficiais estavam contaminados por microorganismos e impróprios para o consumo humano. Entretanto, como não havia dados sobre contaminação de águas superficiais por arsênio na região, os procedimentos padrões não incluíram a avaliação de águas de origem subterrânea quanto a contaminação por esse elemento. Observações posteriores relacionaram a grande incidência de lesões cutâneas em moradores da região com o consumo de águas. No ano de 1993, foi confirmada a contaminação e pesquisas subseqüentes confirmaram que as águas de mais de 35% dos poços artesianos apresentavam níveis de arsênio superiores a 50 µg/L e 8,4% maiores que

300 µg/L, expondo de 35 a 77 milhões de indivíduos a teores bem acima dos recomendados atualmente pela Organização Mundial de Saúde (Smith et al. 2000).

A contaminação por arsênio inorgânico em águas subterrâneas também já confirmadas em países como Argentina, Chile, China, México, Taiwan, Tailândia e Estados Unidos, trata-se de um problema global que necessita de atenção e respostas rápidas que evitem a exposição contínua de humanos ao consumo de águas potáveis removidas a partir desses aquíferos. Esses níveis normalmente estão relacionados com a formação de ambientes oxidantes no próprio meio supergênico, mas que em alguns casos correlaciona-se também à concentrações de origem antropogênica, como por exemplo, regiões com atividades na área de mineração, inserção direta nos solos através do uso de fertilizantes a base principalmente de arsênio orgânico ou armazenamento inadequado de rejeitos industriais (Smedley & Kinniburgh 2002).

No Brasil, em estudos realizados por no Quadrilátero Ferrífero, Estado de Minas Gerais, no período de 1997 a 1999, relataram-se valores anômalos nas concentrações de arsênio em solos, águas e sedimentos, relacionados provavelmente com a descarga constante a partir de atividade mineradora historicamente registrada na região a mais de três séculos ou através de processos intempéricos sobre rochas ricas em arsênio. Estimou-se que mais de 390000 toneladas de arsênio foram descarregadas nos sistemas de drenagem. Atualmente, o principal caminho de contaminação antropogênica por arsênio, local e regional, está relacionado com a herança ambiental (solos contaminados, descargas a partir de minas antigas) e a presença de sedimentos nos cursos de águas (Borba et al. 2000 e Matschullat et al. 2000).

Outro estudo realizado no Vale do Ribeira, Estado de São Paulo, descreve elevados teores de arsênio, registrados a partir de monitoramento ambiental e humano, que foram relacionados a teores também elevados de chumbo (Paoliello et al. 2002).

2.5.6 Arsênio na Região Amazônica

Trabalhos realizados nos últimos 15 anos relacionam teores de arsênio total em amostras de águas e sedimentos em rios que compõem a grande bacia Amazônica. Esses valores foram compilados na Tabela 2.8 e podem ser interpretados como uma tentativa de estabelecer teores de referência ao longo de toda Região Amazônica (Konhauser et al. 1994 e McClain et al. 2001). A análise desses dados demonstra que os teores de arsênio em águas superficiais são maiores nas bacias dos rios Solimões e Madeira e praticamente inexpressivos na bacia do Rio Negro e região

de Carajás. No caso das bacias dos rios Solimões e Madeira existe a hipótese desses valores superiores de arsênio, semelhantes a valores alterados de mercúrio já constatados na região, estarem relacionados à formação geológica do estado do Acre, levando-se em consideração que não existem possíveis fontes de emissão de arsênio e mercúrio atualmente identificadas (Silva et al. 2000).

Tabela 2.8: Compilação de resultados de As total em amostras de águas e sedimentos da Região Amazônica (Konhauser et al 1994 e McClain et al. 2001).

Pontos de Amostragem	N	Teores médios de As em Águas (µg/L)	Teores médios de As em sedimentos de fundo (mg/kg)
Bacia do Rio Solimões	13	0,48	7,29
Rio Solimões	6	1,01	11,05
Rio Javari	1	0,36	5,80
Rio Itaquai	1	0,44	7,90
Rio Ica	1	0,15	3,50
Rio Jutai	1	0,15	3,40
Rio Juruá	1	0,85	10,10
Rio Japurá	1	0,33	13,60
Rio Purus	1	0,55	3,00
Bacia do Rio Negro	6	0,05	2,07
Rio Negro	5	0,05	2,04
Rio Branco	1	-----	2,10
Bacia do Rio Madeira	5	0,67	11,13
Rio Beni	1	0,83	19,90
Rio Madre de Dios	1	0,61	10,00
Rio Mamoré	1	0,61	11,90
Rio Madeira	2	0,64	2,70
Médio Amazonas	4	0,31	25,72
Rio Amazonas	2	0,71	42,35
Rio Trombetas	1	0,12	17,10
Rio Tapajós	1	0,11	17,70
Região de Carajás	8	0,02	5,00
Rio Itacaiúnas	8	0,02	5,00

Para os sedimentos, os maiores valores são encontrados na região do Médio Amazonas, mas com expressivas quantidades também nas bacias dos rios Solimões e Madeira. Esses dados podem ser explicados pelo transporte de grandes quantidades de material particulado a partir de diversas drenagens que deságuam simultaneamente no rio Amazonas exatamente nessa região. Outra observação importante, no caso dos sedimentos, é o registro de valores relativamente altos nos sedimentos dos rios Trombetas e Tapajós.

2.6 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE AS EM ÁGUAS E SEDIMENTOS

A proposta deste item da revisão consiste no detalhamento dos principais métodos espectroanalíticos para determinação de arsênio total em amostras ambientais, bem como as técnicas de digestão e pré-tratamento de matrizes como águas e sedimentos.

Numerosos métodos são descritos na literatura para análise de arsênio em águas e sedimentos. Muitos destes empregam os mesmos princípios, porém aplicados com reagentes ou concentrações diferentes. O objetivo aqui é descrever os métodos padrões mais usados internacionalmente, os quais são indicados para uso em muitos laboratórios e têm sido validados em trabalhos anteriores.

Apenas por convenção prática, as siglas de cada metodologia foram padronizadas a partir de sua nomenclatura na língua inglesa, como tem sido prática constante nos artigos publicados em nível nacional e internacional.

2.6.1 Preparação de Amostras e Tratamento

A etapa de preparação das amostras ambientais é fundamental para se prevenir perdas por volatilização (cloreto e oxicloretos de arsênio), evitar mudanças nos estados de oxidação das substâncias e minimizar a decomposição de alguns compostos orgânicos de arsênio (Dedina & Tsalev 1995).

Muitos estudos foram realizados para evitar contaminações e preservar as espécies químicas durante os procedimentos de coleta e estocagem. Frascos plásticos podem ser utilizados após uma lavagem prévia em meio ácido para evitar a presença de agentes oxidantes ou redutores

e assim conservar o estado de oxidação dos compostos de arsênio. Congelamento a -80°C é normalmente a forma de conservação das amostras mais adequada apesar de não haver perdas significativas a uma temperatura de 4°C (WHO 2001).

2.6.2 Digestão Ácida

Digestão ácida e cinzas são os dois métodos básicos amplamente empregados para digestão oxidativa de arsênio total antes de uma análise. Nos últimos anos, empregaram-se também, de forma alternativa, técnicas de digestão assistidas por microondas que reduzem consideravelmente o tempo de digestão e as perdas por volatilização (WHO 2001).

A determinação de arsênio total pode ser muito difícil se houver resíduos de matéria orgânica, tornando-se crítica nos casos em que o mesmo está presente como derivados organometálicos. Neste caso, é requerida a digestão prolongada de amostras, em presença de agentes oxidantes fortes, para determinação total da matéria orgânica (Barra et al. 2000).

2.6.3 Técnicas Instrumentais de Análise

Há uma grande variedade de técnicas instrumentais para determinação de arsênio. Estas incluem AAS, AFS, ICP-AES, ICP-MS e voltametria. Algumas destas (por exemplo, ICP-MS) podem servir como detectores específicos quando acoplados a técnicas de separação cromatográficas (por exemplo, HPLC e CG). Estes são chamados de métodos “hifenizados” ou híbridos e são usados para determinação de espécies individuais de arsênio (Gong et al. 2002). Uma sensibilidade adicional para uma limitada faixa de compostos de arsênio pode ser freqüentemente obtida pelo uso de técnicas de geração de hidretos. Um kit de teste de campo baseado em reações colorimétricas de arsina com brometo de mercúrio é atualmente usado para testes de águas subterrâneas em Bangladesh e tem um limite de detecção na faixa de 50-100 $\mu\text{g/L}$ sob condições de campo (Guerin et al. 1999, Hussam et al. 1999 e WHO 2001).

Tanto a espectrometria de absorção atômica como de fluorescência atômica, são técnicas relativamente novas e sensíveis aplicadas para elementos específicos com controle rigoroso de interferentes. As técnicas de plasma induzido oferecem a possibilidade de examinar simultaneamente um número grande de contaminantes e são conhecidas como técnicas

multielementares, mas que também precisam do controle de interferentes. Os métodos espectrofotométricos, que também analisam um único elemento, têm a vantagem de ter um custo relativamente pequeno em termos de equipamentos (Klaue & Blum 1999).

Para realizar análises com baixos limites de detecção utilizando qualquer uma dessas técnicas analíticas é necessário o uso de reagentes específicos que contenham concentrações aceitáveis de arsênio. A qualidade dos reagentes deve ser cuidadosamente controlada e contribuir ao mínimo para os resultados do branco. As vidrarias devem ser também cuidadosamente lavadas em banhos ácidos. Os limites de detecção para arsênio normalmente estão na faixa de 0,1 a 50 $\mu\text{g/L}$, dependendo da técnica empregada. Limites de detecção ainda menores podem ser obtidos em alguns casos pelo uso de etapas de pré-concentração, técnicas essas não empregadas para análises de rotina. Todas essas técnicas necessitam freqüentemente de treinamentos específicos dos laboratoristas envolvidos nas análises de elementos traços, devido o manuseio de substâncias perigosas como NaBH_4 e clorofórmio (Sanz-Medel 1996).

As principais possibilidades instrumentais para determinação de arsênio total por métodos espectroanalíticos são sumarizadas a seguir abordando-se aspectos como o desempenho do método, efeito matriz e interferências, magnitude das amostras e principais acessórios utilizados.

2.6.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos (HG-AAS)

A técnica de HG-AAS é baseada em medições da absorção atômica de arsênio gerada por decomposição térmica de hidretos de arsênio III. As(III) é reduzido para hidreto de arsênio(III) gasoso por reação com NaBH_4 em meio ácido (HCl). Arsênio trivalente e pentavalente apresentam diferentes sensibilidades o que leva a necessidade na maioria das vezes de redução do arsênio (V) para arsênio(III) para obtenção de melhores resultados. Esta pré-redução é executada pelo uso no sistema de solução de iodeto de potássio e ácido ascórbico em presença de solução de ácido clorídrico. Se existe a suspeita da presença de espécies de arsênio orgânico realiza-se primeiro a digestão ácida seguida da pré-redução e análise. Entretanto, se o conteúdo de arsênio orgânico é insignificante, essa etapa pode ser omitida, pois esse tipo de procedimento deve comprometer a precisão e conseqüentemente o limite de detecção. Os métodos de digestão já são considerados para alguns grupos de pesquisa como obsoletos. Experiências práticas relatam que os valores mínimos do branco podem chegar a 0,05 $\mu\text{g/L}$ para amostras com ausência de

digestão. Entretanto, para amostras que tenham sido digeridas antes das análises, os limites de detecção esperados têm sido bem maiores devido a erros adicionais introduzidos pela adição de reagentes. Foram calculados coeficientes de variação representando a reprodutibilidade, ficando em torno de 4-7% para amostras de águas subterrâneas, cujas concentrações variavam entre 1,4 e 8,0 $\mu\text{g/L}$. A maioria dos materiais orgânicos interfere nas análises de arsênio e têm sido removidos por digestão ácida antes de cada procedimento. Cobre em concentrações $> 2 \text{ mg/L}$, antimônio em concentrações $> 0,2 \text{ mg/L}$, selênio em concentrações $> 0,05 \text{ mg/L}$ e nitratos em concentrações $> 100 \text{ mg/L}$ interferem em concentrações de arsênio de $1,0 \mu\text{g/L}$. Os metais nobres, por exemplo, platina e paládio, devem suprimir a resposta de hidretos de arsênio(III). O efeito matriz pode ser corrigido pelo uso de calibrações padrões de adição. Normalmente, um mínimo de 50 mL de amostra são necessários para análises, mas o volume pode também ser diminuído quando usamos sistemas contínuos de hidretos. Há necessidade de um espectrômetro de absorção atômica equipado com gerador de hidretos e capaz de operar em sistemas contínuos e manuais. Os sistemas contínuos podem ser otimizados pela conexão de um amostrador automático. O sistema manual tem um consumo bem maior de reagentes que o sistema automático. Requer uma lâmpada catódica de arsênio, gás argônio para arraste dos hidretos gerados e tubos para transporte contínuo das soluções e gases. O custo de um HG-AAS varia entre 20.000,00 a 100.000,00 dólares americanos e os maiores custos de operação estão na adição do gás argônio, HCl ultrapuro, borohidreto de sódio e hidróxido de sódio. A preparação de amostras, especialmente procedimentos de pré-redução, é a etapa limitante da análise. Quando usamos amostrador automático e um sistema contínuo de gerador de hidretos, as análises apresentam uma performance em média de 30 a 60 amostras por dia (Cervera et al. 1994 e Rasmussen & Andersen 2002).

2.6.3.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF-AAS)

Um discreto volume de amostra é injetado em um tubo de grafite, o qual é aquecido por etapas até secar, e remover as partes principais da matriz e finalmente atomizar o arsênio, que é então mensurado em luzes espectrais a partir do uso de lâmpadas catódicas. Cuidados devem ser tomados nos passos de otimização do método e para uma ótima eficiência são necessários os seguintes procedimentos: uso de um modificador de matriz, uso de tubos de grafite com

revestimento pirolítico e plataforma e modos de medição com integração por área de pico. O uso do modificador de matriz é para permitir altas temperaturas durante a pirólise e remover outros componentes sem perdas de arsênio; uma mistura de Pd/MgNO₃ é recomendada. A sensibilidade deve ser incrementada pelo uso de aquecimento pirolítico em tubos de forno de grafite com plataforma. Algumas melhorias nos limite de detecção podem ser incrementadas pelo uso de injeções múltiplas. Quando são acrescentados modificadores químicos nas amostras ocorre um aumento das absorções de *background* e as medições são executadas em faixas menores de UV, ambas as quais necessitam de um eficiente sistema de correção de *background* no instrumento. Os limites de detecção estão entre 1 a 5 µg/L, os quais podem ser diminuídos em condições de ambiente limpo. Os coeficientes de variação representativos da reprodutibilidade encontram-se na faixa de 6-40% e 12-43%, respectivamente. As correções de *background* devem ser usadas para controle de absorção molecular resultante da volatilização da matriz, especialmente a partir de altas concentrações de ácidos ou sólidos dissolvidos. As rampas de temperatura podem ser utilizadas para diminuir a interferência de *background*. O uso de modificadores deve controlar as interferências a partir de outros componentes, permitindo pirólises em temperaturas suficientemente altas para remover substâncias interferentes sem perdas de arsênio. A calibração por adição padrão pode ser usada para compensar as interferências das matrizes, como por exemplo, cloretos. Diluições em série são proveitosas para verificação da ausência de interferências químicas ou originadas na própria matriz. Efeitos relativos a contaminações cruzadas de amostras podem ser as maiores fontes de erros e especial atenção deve ser dada à magnitude do branco. Um mínimo de volume de amostra na faixa de 1 a 2 mL é suficiente para cada análise. Alguns cuidados devem ser tomados para evitar contaminações significativas das amostras. Há necessidade de um espectrômetro de absorção atômica, equipado com corretor de *background* e forno de grafite, sendo recomendado o uso de amostradores automáticos para melhores reprodutibilidades. O preço de um sistema GF-AAS é de aproximadamente 40.000,00 a 100.000,00 dólares. Os maiores custos de operação consistem no gás argônio, tubos de grafite e cones de contato dos tubos de grafite. O consumo de reagentes químicos é pequeno. Os processos de preparação das amostras são mínimos e muitas vezes as etapas iniciais são mais demoradas. Quando se usa um amostrador automático chega-se a analisar de 50 a 100 amostras por dia (Horowitz 1986, Nham & Brodie 1989 e Rasmussen & Andersen 2002).

2.6.3.3 Espectrometria de Emissão Atômica acoplada com Plasma Induzido (ICP-OES)

A amostra líquida é transportada como um aerossol em um plasma de argônio em 6000-8000 K, o arsênio é atomizado e as rádio-frequências acopladas com plasma induzido produzem espectros de emissão específicos de cada elemento. Esses espectros dispersam-se para um espectrômetro reticular e as intensidades das linhas de emissão são determinadas. A técnica é proveitosa para análises multielementares e aplicável para todas as matrizes, apesar de amostras sólidas e líquidas conterem precipitados que devem ser digeridos antes da análise. Os termos ICP-OES e ICP-AES são sinônimos. No geral, os limites de detecção para arsênio estão na faixa de 35 a 50 µg/L para todos os equipamentos manufaturados, podendo ser acoplado um gerador de hidretos para aumentar a resolução. A reprodutibilidade, expressada como desvios de padrões relativos, está em torno de 8 a 23%. Emissões de *background* e perdas de luz podem ser controladas pelo uso de compensação de *background*. Sobreposição de espectros de outros elementos ou bandas espectrais de íons ou moléculas devem ser evitados pelo uso de comprimentos de onda alternativos ou podem ser compensados por equações predeterminadas. Interferências físicas podem ser causadas por mudanças na viscosidade e tensão superficial bem como por altas concentrações de ácidos (maior que 10% em volume) ou altas concentrações de sólidos dissolvidos (maior que 1500 mg/L). Estes fenômenos são controlados pelo uso de padrão interno ou por diluição. Interferências químicas incluem a formação de substâncias moleculares, efeitos de ionização ou pelo efeito de vaporização do soluto. Porém, estes não são significativos e devem ser minimizados pelo otimização das condições de operação, uso de amostras tamponadas, pelo emparelhamento de matrizes e o uso de padrões de calibração interna. Efeitos memórias podem ser originados a partir das amostras prévias e podem ser minimizados pela limpeza do sistema entre cada uma das leituras. Um volume de amostra entre 10 a 20 mL é necessário para cada análise. Porém, é essencial que a amostra seja representativa. Requer-se um ICP-OES equipado com gerador de rádio-frequência e correção simultânea de *background* cujo custo está em torno de 60-100.000 dolares americanos. As principais despesas de operação é o gás argônio. A etapa de preparação de amostras é mínima. Quando usamos amostrador automático o equipamento pode analisar de 50-100 amostras por dia, mas 20-40 amostras é um número mais realista se incluirmos todos os procedimentos de laboratório (Garcia et al. 1989, Klaue & Brum 1999 e Rasmussen & Andersen 2002).

2.6.3.4 Espectrometria de Massa Acoplada com Plasma Induzido (ICP-MS)

A amostra líquida é introduzida em uma base de gás argônio com radio-frequência de plasma em altas temperaturas. Íons gerados são extraídos a partir do plasma e separados com base em suas razões carga/massa por um espectrômetro de massa. O espectrômetro de massa pode ser quadripolar ou do tipo setor magnético. A técnica é útil para determinações multielementares e, como um ICP-OES, amostras sólidas e amostras contendo precipitados devem ser digeridas antes das análises. No geral, os limites de detecção estão na faixa de 0,02 a 1 µg/L. Porém, quando o procedimento inclui etapas de digestão das amostras os limites de detecção esperados devem ser muito maiores. A precisão, expressa como desvio padrão relativo, tem sido citado na faixa de 7 a 48%. Entretanto, os resultados de alguns testes de eficiência são abaixo do limite de detecção resultando em uma variação relativa alta. O desvio padrão relativo a partir de amostras de laboratório tem sido de 0,5-16%. ICP-MS é uma técnica analítica muito sensível para análises multielementares, mas é susceptível a interferências isobáricas, a partir de isótopos de diferentes elementos ou a partir de íons poliatômicos na forma molecular ou íons duplamente carregados. Por exemplo, durante análises de arsênio não deveriam ser usados (em geral) os ácidos clorídrico e perclórico para preparação das amostras devido a formação de cloreto de argônio (a partir do argônio no plasma), o que pode ocasionar problemas de quantificação. ArCl tem massa igual a 75, a mesma do arsênio, o que poderia ocasionar erros. Correções para interferências isobáricas são possíveis utilizando ICP-MS de alta resolução ou equações de correções após as medições dos possíveis interferentes. Portanto, quando possível, ácido nítrico deve ser usado na preparação de amostras. Porém, não podemos esquecer que ácido clorídrico está presente na maioria das amostras naturais de água em diversas concentrações. Interferências físicas podem ser causadas pela mudança de viscosidade e tensão superficial, tanto como mudanças na composição da própria matriz ou altas concentrações de sólidos dissolvidos (0,2 a 0,5% são valores aceitáveis). Estes fenômenos são controlados pelo uso de um padrão interno ou por diluição. Efeitos memórias a partir de amostras anteriores podem ser minimizados pela lavagem do sistema entre cada uma das medições. Interferências de ionização são causadas por moderadas (0,1 a 1%) quantidades de trocas de íons na matriz. Este efeito normalmente reduz o sinal e pode ser controlado pelo uso de uma técnica de padronização interna. Um volume mínimo de amostra de 10 a 20 mL é necessário para cada análise, porém, é essencial que a

amostra seja representativa e cuidados extremos devem ser tomados para evitar contaminações das amostras. Um ICP-MS com bomba peristáltica, controlador de fluxo de massa sobre o *nebuliser gás supply* e *water-cooled spray chamber*. Um ICP-MS deve sempre trabalhar com um sistema de dados que permita correções de interferências isobáricas ou ter um sistema capaz de prover uma resolução de aproximadamente 10.000 vezes. Um amostrador automático também seria um acessório bastante útil. O preço de um ICP-MS varia de 150.000 a 400.000 dólares americanos. Além do alto custo devido o consumo de gás argônio as principais despesas operacionais consistem no uso de materiais de consumo tais como cones. Contudo, no geral as análises usando ICP-MS apresentam custos relativamente altos não sendo recomendado para determinação de um único elemento na amostra. A etapa de preparação das amostras é relativamente mínima consumindo a maior parte do tempo nas etapas de análise e preparo do equipamento. Quando utiliza-se um amostrador automático a média diária de análises fica na faixa de 20 a 100 amostras dependendo do número de elementos a serem determinados (D'Ilio et al. 2002 e Rasmussen & Andersen 2002).

2.6.3.5 Espectrometria de Fluorescência Atômica com Gerador de Hidretos (HG-AFS)

Amostras de soluções acidificadas são tratadas com NaBH_4 para gerar hidretos de arsina gasosos. O hidreto e o excesso de hidrogênio são varridos do frasco de geração de hidretos usando um fluxo de argônio até uma chama de hidrogênio quimicamente gerada. Os hidretos são atomizados e os átomos resultantes são detectados por espectrometria de fluorescência atômica. Antes das análises as amostras são previamente tratadas com HCl , KI e ácido ascórbico, promovendo nesse processo a redução quantitativa de As(V) para As(III) . Quando usamos reagentes quimicamente puros o limite de detecção fica em torno de $0,01 \mu\text{g/L}$ e o desvio padrão relativo é tipicamente menor que 5% para concentrações com valores 20 vezes maiores que o limite de detecção do método. A geração de hidretos para espectrometria de fluorescência atômica é propensa a interferência por metais de transição. Testes de recuperação tem sido testados para verificar alguma interferência. Nessa técnica é essencial a conversão prévia de todo As(V) para As(III) pois as medições de As(V) apresentam perdas significantes quando comparamos com as medições de As(III) . Compostos organoarsênicos requerem vigorosa digestão já que esses compostos não reagem com NaBH_4 . Geralmente requer um volume mínimo

de amostras em torno de 40 a 50 mL, mas o volume pode ser escalonado quando usamos um gerador de hidretos contínuo e um amostrador automático. Um equipamento de fluorescência atômica equipado com gerador de hidretos é o essencial. O preço desse tipo de sistema está em torno de 20-25.000 dólares americanos. Além do gás argônio para o gerador de hidretos, outros materiais de consumo são necessários tais como tubos de bombas peristálticas (para a geração contínua de hidretos) e lâmpada de arsênio. Além do gás argônio, o principal custo operacional é o uso de reagentes ultrapuros como HCl, NaBH₄ e NaOH. Consome bastante tempo nas etapas de análise e preparação das amostras. Quando usamos um amostrador automático a média do equipamento é de 30 a 60 amostras, mas 15 a 30 amostras é uma estimativa mais realista quando todos os procedimentos de laboratório são incluídos (Samanta et al. 1999, Wei et al. 1999 e Rasmussen & Andersen 2002).

2.6.3.6 Voltametria *Anodic Stripping* (ASV)

O arsênio livre dissolvido é coletado sobre um filme de ouro já acondicionado e depositado sobre um eletrodo de fibra de carbono. O arsênio é quantificado por *Anodic Stripping* usando um potencial de +145 mV com eletrodo saturado de mercúrio. A técnica é muito sensível, porém somente o arsênio livre é determinado. Interferências e alta sensibilidade podem causar enormes limitações. O limite de detecção está em torno de 0,1 µg/L com desvio padrão relativo típico de 2 a 15%. As principais interferências incluem a formação de compostos intermetálicos, sobreposição de picos, adsorção de compostos orgânicos e complexação. Sb, Bi e Cu (concentrações maiores que 1 mg de Cu por litro) são exemplos de interferências positivas já conhecidas. Amostras turvas devem ser previamente filtradas (0,45 µm). A técnica não deve ser usada se a concentração total for maior que 10 mg/L. Usa-se uma quantidade mínima de 25 a 50 mL de amostra para cada análise. Voltametria *Anodic Stripping* inclui um potenciostato, eletrodo de fibra de carbono, eletrodo saturado de mercúrio, agitador e amostrador padrão, os quais custam de 10.000 a 20.000 dólares. O principal custo operacional constitui-se nas substâncias químicas. A etapa de preparação das amostras é relativamente mínima consumindo a maior parte do tempo nas etapas de análise, preparo do equipamento e na decomposição particular e condicionamento do eletrodo de fibra de carbono com filme de ouro. Quando utilizamos amostrador automático o desempenho do equipamento está na faixa de 25 a 50 amostras por dia,

mas uma estimativa de 15 a 30 amostras diárias é mais realista quando todos os procedimentos de laboratório estão incluídos (Spini et al. 1985 e Rasmussen & Andersen 2002).

2.6.3.7 Método Espectrofotométrico com Dietilditiocarbamato de Prata (SDDC)

O método espectrofotométrico utilizando dietilditiocarbamato de prata é freqüentemente utilizado devido a simplicidade da instrumentação. O método descrito oxida arsênio orgânico por aquecimento com permanganato de potássio e peroxidissulfato de potássio. As(V) é reduzido posteriormente por KI e ZnCl₂. A redução do As(III) para formar arsina é corrida por hidrogênio nascente em meio ácido. Arsina é absorvida em solução de dietilditiocarbamato e 1-efidrina utilizando como meio clorofórmio ou piridina. A medição espectrofotométrica de um complexo vermelho-violeta determina a quantidade de arsina envolvida a partir dessa solução. O limite de detecção está na faixa de 1 a 10 µg/L com desvio padrão relativo típico menor que 10% para concentrações maiores que 10 vezes o limite de detecção. Sulfetos de hidrogênio interferem, mas podem ser removidos de forma simples com acetato de chumbo. Cr, Co, Hg, Mb, Ni, Pt, Ag e Se interferem se presentes em altas concentrações. Sb também forma um complexo colorido com um máximo de absorção em 510 nm e também interfere na determinação de arsênio. Neste método compostos metilarsênicos não são determinados como parte do arsênio total. O método é limitado para amostras de água. Um mínimo de 100 mL de amostra é necessário para cada análise. Um espectrofotômetro ou filtro fotométrico capaz de medir em 520 nm e equipados com células de vidro de 1 cm custa de 2.000 a 10.000 dolares. O principal custo está centrado no uso de substâncias químicas. O tempo consumido entre as etapas de análise e reações químicas deve ser previamente conhecido. O desempenho diário pode ser de 20 a 30 amostras, mas uma estimativa mais realista seria de 10 a 20 amostras se todos os procedimentos de laboratório são incluídos (Bayona 2000 e Rasmussen & Andersen 2002).

2.7 IMPORTÂNCIA DA REVISÃO SOBRE ARSÊNIO

Ressalta-se nessa revisão a importância do conhecimento prévio das propriedades físicas e químicas dos compostos de arsênio, pois as mesmas vão delinear o comportamento dessas substâncias nos diversos compartimentos ambientais onde estão presentes.

Apesar de sabermos que altas concentrações dos compostos de arsênio em águas e sedimentos ocasionam riscos à saúde humana, como relatado nos diversos casos clínicos ocorridos pelo planeta, vislumbra-se nessa revisão que toda e qualquer informação depende de caracterizações regionais e no caso específico da imensa Região Amazônica esses entendimentos ainda necessitam de interpretações mais aprimoradas que dependem de vários fatores geológicos a partir de origens naturais ou antropogênicas.

As metodologias analíticas aqui descritas englobam os principais procedimentos já estudados e percebe-se que muitas dessas técnicas têm limitações que vão desde o custo operacional, número de elementos a serem analisados, interferências, sensibilidade e performance de cada sistema. Nem sempre são avaliados todos esses parâmetros durante as análises, pois depende da realidade dos laboratórios de cada instituição de pesquisa, flexibilidade que possibilita o acúmulo de várias adaptações às metodologias existentes.

3. ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

Este trabalho foi realizado em uma área de aproximadamente 129 hectares, dentro do município de Santana, estado do Amapá, localizado à frente da margem esquerda do rio Amazonas, distante cerca de 12 km da capital Macapá. O acesso a área pode ser realizado por via terrestre ou fluvial e nessa micro-região predomina o clima quente úmido com duas estações bem definidas durante todo o ano: o inverno e o verão. O inverno é caracterizado pelas fortes descargas pluviais que vão desde fins de dezembro até agosto, e o verão pela predominância dos ventos alísios e vai de setembro a dezembro. O relevo caracteriza-se por ser pouco acidentado apresentando planícies aluviais como unidade morfológica. O município de Santana é banhado pelo rio Matapi que deságua em frente a Ilha de Santana próximo a foz do rio Amazonas, destacando-se ainda os igarapés Elesbão 1, Elesbão 2, Elesbão Grande e Matapi-miri que deságuam nas proximidades do porto de Santana numa área habitada por cerca de 2600 pessoas conhecida como comunidade do Elesbão cujas principais atividades econômicas são a coleta de açaí, a olaria e a pesca (Governo do Estado do Amapá 2002).

3.2 AMOSTRAGEM

Foram realizadas duas campanhas de amostragem nas quais coletaram-se amostras de água superficial e sedimento. A primeira foi realizada em dezembro de 2000 e foram coletadas amostras em 23 pontos próximos a bacia de rejeitos, ao longo dos igarapés Elesbão 1 (depositário direto através de drenagem) e Elesbão 2 (nascente próxima a bacia de rejeitos), bem como em localizações mais distantes como os igarapés Elesbão Grande e Matapi-miri e no rio Matapi, além do canal norte do rio Amazonas (Figura 3.1 e Tabela 3.1). Esse período da primeira campanha de amostragem caracteriza-se como o final do período de estiagem na região que acontece anualmente nos meses de julho a dezembro.

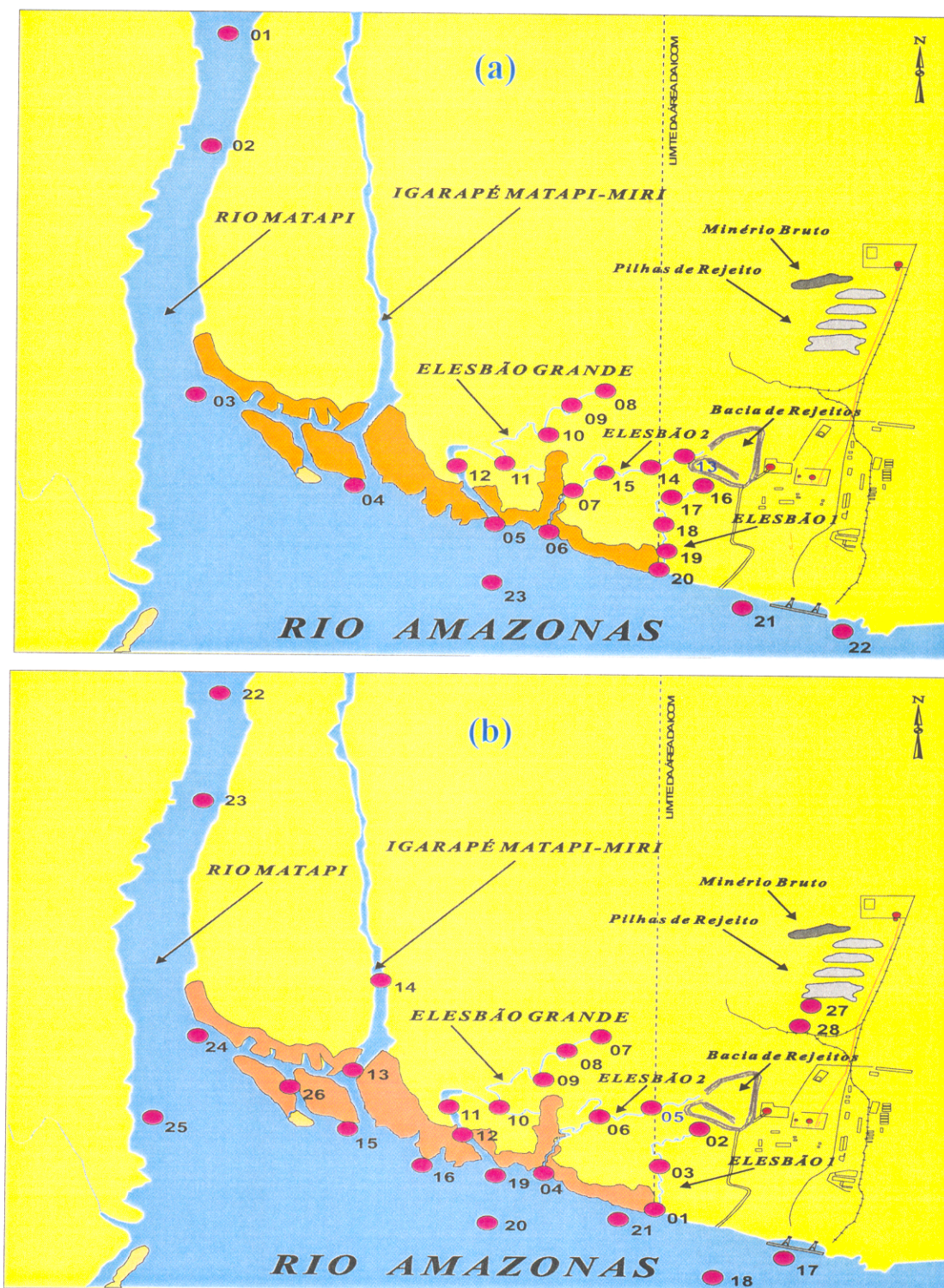


Figura 3.1: (a) Primeira (dezembro de 2000) e (b) Segunda (maio de 2002) Campanhas de Amostragem no município de Santana-AP. O trecho na cor laranja representa a ocupação humana conhecida como vila do Elesbão. Produzido pelo Laboratório de Geoprocessamento (SAMAM-IEC).

Tabela 3.1: Distribuição dos pontos de amostragem em rios e igarapés no município de Santana-AP, durante a primeira e segunda campanhas.

Drenagens	Dezembro de 2000		Maio de 2002	
Superficiais	N	Identificação dos Pontos	N	Identificação dos Pontos
Rio Matapi	03	01, 02 e 03	05	22, 23, 24, 25 e 26
Igarapé Matapi-miri	01	04	02	13 e 14
Igarapé Elesbão Grande	06	05, 08, 09, 10, 11 e 12	06	07, 08, 09, 10, 11 e 12
Igarapé Elesbão 2	05	06, 07, 13, 14 e 15	03	04, 05 e 06
Igarapé Elesbão 1	05	16, 17, 18, 19 e 20	03	01, 02 e 03
Rio Amazonas	03	21, 22 e 23	07	15, 16, 17, 18, 19, 20 e 21
Escoamento Superficial	-	-	02	27 e 28

A segunda campanha de amostragem foi realizada no mês de maio de 2002, período que caracterizado pelo final da estação chuvosa da região. Nessa etapa, foram coletadas amostras de águas superficiais e sedimentos de fundo de 28 pontos de amostragem ao longo das mesmas drenagens analisadas na primeira campanha (Figura 3.1 e Tabela 3.1).

Ocorreu, nesse caso, apenas a inclusão de 2 pontos de amostragem ao longo do igarapé Matapi-miri, não coletadas anteriormente, pois o mesmo encontrava-se sem condições de navegabilidade (pontos 13 e 14). Registra-se também a coleta de dois novos pontos (27 e 28) ao longo de um escoamento superficial observado próximo das pilhas de rejeitos e que formou-se apenas no período chuvoso como resultado também do lixiviamento das pilhas. Esse escoamento superficial migra diretamente para bacia de decantação (Figura 3.2) onde anteriormente estavam localizados os rejeitos. Nessa campanha de amostragem foram coletadas também 27 amostras de águas de consumo da população residente no entorno da área industrial da ICOMI.



Figura 3.2: Escoamento superficial localizado dentro da área industrial da ICOMI próximo as pilhas de rejeito e cuja direção desemboca dentro da antiga bacia de decantação.

A área que compreende o Igarapé Elesbão 1, possui suas nascentes nas proximidades da bacia de decantação, caracterizando-se por apresentar águas de coloração bastante escura e margens intensamente devastadas sendo visível uma desconfiguração de sua formação original (Figura 3.3). Essa drenagem atravessa a comunidade do Elesbão e deságua no rio Amazonas sofrendo forte influência do regime de marés. O igarapé Elesbão 2 também atravessa a comunidade do Elesbão, deságua no rio Amazonas e possui nascente próximo a bacia de decantação sem entretanto ser um depósito direto da mesma (Figura 3.4).



Figura 3.3: Igarapé Elesbão 1. Águas de coloração bastante escura em área intensamente devastada.



Figura 3.4: Igarapé Elesbão 2. Águas de coloração amarelada conservando melhor as características originais.

O Igarapé Elesbão Grande, em termos de localização geográfica, não possui nenhum contato direto com a antiga área de deposição de rejeitos e estocagem de minérios da ICOMI. Ao longo de sua extensão é densamente habitado, porém ainda mantém em alguns trechos suas características naturais. No médio e alto curso do mesmo registra-se a ocorrência de atividades de extração de argila para fabricação de telhas e tijolos, além da presença de algumas serrarias (Figura 3.5). O igarapé Matapi-miri também não possui nenhum contato direto com a antiga bacia de decantação e diferentemente do Elesbão Grande é densamente habitado apenas na confluência com o rio Amazonas.

No rio Matapi, afluente do rio Amazonas cujas nascentes localizam-se na região central do estado do Amapá, foram coletadas amostras em locais sem influência da Área Portuária da ICOMI. No rio Amazonas foram coletadas amostras em três locais diferentes, compreendidos entre a comunidade do Elesbão e o depósito de madeiras de uma empresa conhecida como BRUMASA.



Figura 3.5: Igarapé Elesbão Grande. Ao longo de sua extensão, com exceção das proximidades da confluência com o rio Amazonas é densamente habitado e ainda mantém em alguns trechos suas características naturais.

3.3 TRATAMENTO FÍSICO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO

As amostras de águas superficiais e de consumo foram coletadas em frascos de polietileno de 500 e 2000 mL previamente lavados com ácido nítrico (1 a 10%) e no local de coleta, foram determinados alguns parâmetros físico-químicos como pH, temperatura, turbidez e sólidos totais dissolvidos. As amostras nos frascos de 500 mL foram imediatamente acidificados (HNO_3) até $\text{pH} < 2$ e acondicionadas a 4 °C. As amostras nos frascos de 2000 mL foram conservadas no seu aspecto original e acondicionadas também a 4 °C.

Os parâmetros como pH e temperatura foram medidos no momento da coleta. As análises de nitrito, nitrato, sulfato e fosfato nas águas superficiais e de consumo humano foram realizadas por métodos espectroanalíticos na região do visível e foram conduzidas pela equipe do Laboratório de Análise de Águas da SAMAM-IEC. Os teores de arsênio foram determinados por espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos (HG-AAS) através de técnicas analíticas desenvolvidas no Laboratório de Toxicologia da SAMAM-IEC e detalhadas no item 3.4 dessa dissertação.

As amostras de sedimentos de fundo foram coletadas através de amostrador de fundo conforme método de “*vann veen*”, e acondicionados em sacos de PVC. As amostras de perfis de sedimentos (até 30 cm de profundidade) foram coletadas pelo procedimento “*push core*” utilizando-se de tubos de PVC, que foram segmentados em intervalos de 5 cm (Figura 3.6). Todas essas amostras de sedimentos foram submetidas aos procedimentos de secagem à temperatura ambiente, desagregação e separação granulométricas menores que 250 mesh com auxílio de equipamento de ultrasson (Yamato 8210-BRASON). As metodologias para determinação dos teores de arsênio foram desenvolvidas no Laboratório de Toxicologia da SAMAM-IEC e são detalhadas no item 3.4.



Figura 3.6: Coleta de perfis de sedimentos superficiais pelo procedimento “*push core*” utilizando tubos de PVC segmentados em intervalos de 5 cm.

Apesar da crescente preocupação mundial envolvendo possíveis impactos ambientais decorrentes da presença de contaminantes inorgânicos, no Brasil ainda são raros os grupos de pesquisa que já têm otimizadas técnicas analíticas para análise de arsênio em amostras de água e sedimentos, o que nos leva a detalhar no item 3.4 todos os procedimentos já desenvolvidos pela equipe de toxicologia da Seção de Meio Ambiente (SAMAM) do Instituto Evandro Chagas (IEC) e deste modo contribuir para novos estudos em outras regiões do país.

3.4 METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

3.4.1 Instrumentos Analíticos

Os equipamentos utilizados consistiram de um espectrômetro de absorção atômica (VARIAN, modelo SPECTRAA220) acompanhado de gerador de hidretos (VARIAN, modelo VGA-77), banho de areia em chapa aquecedora com temperatura regulada de 0 a 220 °C (NOVA ÉTICA, modelo 208), centrífuga (KOKUSAN, modelo H-18), balança analítica (CHYO, modelo JK-200) e sistema de purificação de água (MILLIPORE, modelo MILLI-Q Académic).

3.4.2 Soluções Padrões e Reagentes

Todas as soluções aquosas foram preparadas a partir de dissolução com água ultrapura: HNO₃ concentrado (MERCK, 65%), HCl concentrado (MERCK, 37%), H₂O₂ concentrado (MERCK, 30%), solução aquosa a 10% de KI (MERCK, 98,5%), solução aquosa a 10% de uréia ultrapura (LIFE TECHNOLOGIES, 98%), solução aquosa a 0,6% de NaBH₄ (RIEDEL-DE HAËN, 95%) e 0,5% de NaOH (PANREAC, 98%), solução aquosa de HCl (1:1), solução estoque de arsênio a 1000 ± 10 mg/L de As trivalente (HACH, preparada a partir do As₂O₃), solução aquosa intermediária de 1 mg/L de As em HNO₃ a 2% e soluções aquosas padrões de 0, 2, 5, 6, 10, 20 e 40 µg/L de As(III) preparadas diariamente antes de cada análise.

3.4.3 Determinação de As em Águas

Uma alíquota de 100 mL das amostras de água previamente contaminadas com 20, 50 e 100 µg/L de arsênio e acidificadas com HNO₃ (pH < 2) é transferida para um béquer com capacidade de 1000 mL, adiciona-se 3 mL de HNO₃ concentrado e leva-se a chapa com banho de areia previamente aquecida a temperatura de 95 °C e em seguida cobre-se com vidro de relógio para internamente promover um refluxo. Após a redução do volume da solução para 5 mL por processos de evaporação e condensação que duram cerca de 2 dias, adiciona-se um volume de 10 mL de HCl (1:1), lavando-se as paredes do béquer e do vidro de relógio para evitar perdas por

adsorção do analito. Em seguida, o béquer é levado a chapa a 95 °C por um período de 15 minutos. Após o resfriamento, as paredes do béquer e o vidro de relógio são lavados com água destilada-deionizada e a solução é transferida para um balão volumétrico e aferida para um volume final de 100 mL. Uma alíquota que pode variar de 1 a 5 mL é transferida para um balão volumétrico de 50 mL, seguida de adição de 4 mL de HCl concentrado, agitação e repouso em banho de gelo por 5 minutos. Adiciona-se mais 5 mL de solução aquosa a 10% de uréia, agita-se e deixa-se novamente em repouso por mais 5 minutos em banho de gelo. Adiciona-se mais 2,5 mL de solução aquosa a 10% de KI, agita-se e deixa-se em repouso por mais 5 minutos em banho de gelo. Retirar as amostras e deixar em repouso a temperatura ambiente por mais 45 minutos para completa redução de As^{5+} para As^{3+} e em seguida aferir com água ultrapura. Na etapa de análise, as amostras são purgadas através de bomba peristáltica num fluxo de 7 mL por minuto e misturadas automaticamente, através de um mixador, com soluções aquosas de NaBH_4 (0,6%)+ NaOH (0,5%) e HCl (1:1) para que ocorra a reação de geração dos hidretos, em seguida num separador gás-líquido os hidretos são carregados com gás argônio até uma célula de quartzo, com aquecimento contínuo em chama de ar/acetileno, colocada sobre o queimador do espectrômetro de absorção atômica onde ocorrem as etapas de atomização e detecção, conforme pode ser esquematizado na Figura 3.7. As condições operacionais das análises no espectrômetro de absorção atômica com sistema de geração de hidretos (HG-AAS) estão sumarizadas na Tabela 3.2.

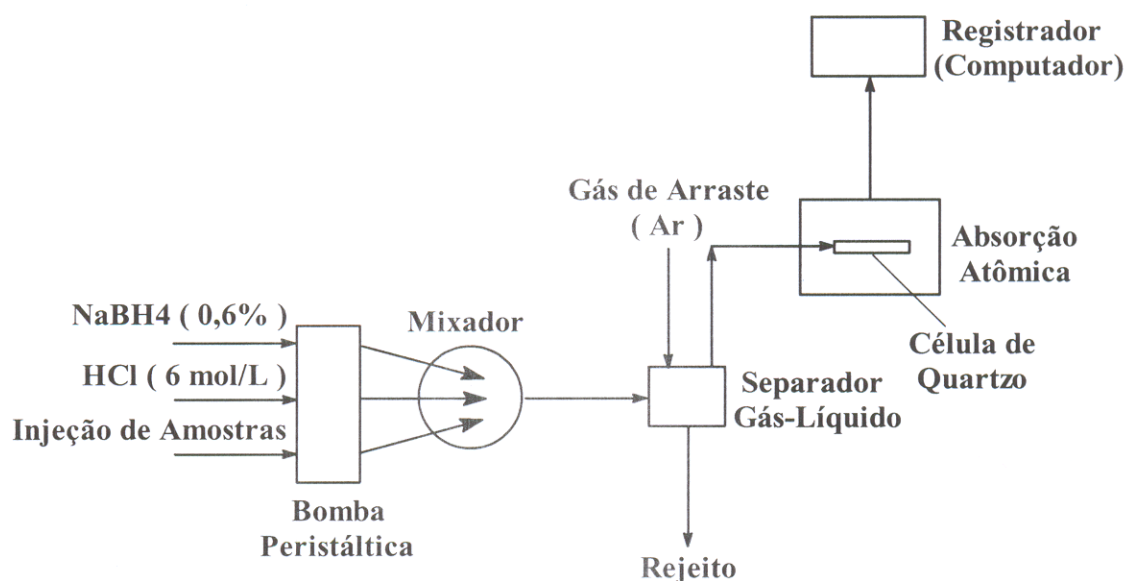


Figura 3.7: Desenho esquemático do espectrômetro de absorção Atômica com sistema de geração de hidretos (HG-AAS).

Tabela 3.2: Condições operacionais para análise de arsênio utilizando espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidretos (HG-AAS).

Espectrômetro de Absorção Atômica		Sistema de Geração de Hidretos	
Parâmetro	Condição	Parâmetro	Condição
Comprimento de Onda	193,7 nm	Fluxo de NaBH ₄	1 mL/min
Abertura da Fenda	0,5 nm	Fluxo de HCl	1 mL/min
Corrente da Lâmpada	10,0 mA	Fluxo de Amostra	7 mL/min
Correção de Background (D ₂)	ON	Gás de Arraste	Argônio
Modo de Calibração	Concentração		
Tempo de Espera	25 s		
Tempo de Leitura	10 s		
Algoritmo de calibração	<i>New Rational</i>		

3.4.4 Determinação de As em Sedimentos

Essa metodologia consiste em medir 250 mg de cada amostra de sedimento em frascos de vidro de 50 mL, adicionar em cada frasco 8 mL de mistura (3:1) de HNO₃ concentrado e HCl concentrado, tampar os frascos e deixar em repouso a temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas. Em seguida os frascos são aquecidos na chapa em banho de areia a 95 ± 5 °C por 50 minutos ou mais, até que desapareçam os fumos. Retirar o e deixar em repouso até a temperatura ambiente, transferir a solução resultante para balão volumétricos de 50 mL, aferir com água ultrapura e a seguir centrifugar a 2500 rpm por 5 minutos. Retirar uma alíquota do sobrenadante que pode variar de 1 a 10 mL e proceder o mesmo pré-tratamento com HCl, uréia e KI, com posterior geração de hidretos e detecção em espectrômetro de absorção atômica, como descrito anteriormente para amostras de água.

3.4.5 Limite de Detecção e Linearidade

A curva de calibração para análise de arsênio em amostras de águas e sedimentos no espectrômetro de absorção atômica com sistema de geração de hidretos (HG-AAS), apresentou ótima linearidade na faixa de 0 a 90 µg/L, registrando-se a característica média de 0,27 µg/L e limite de detecção de 0,45 µg/L.

3.4.6 Recuperação Analítica

A metodologia aplicada para água registrou ótima performance analítica na determinação de arsênio em amostras previamente contaminadas, com recuperação média oscilando de 99,14 a 102,13%, conforme pode ser observado na Tabela 3.3.

No caso de sedimentos a metodologia demonstrou-se também confiável, com excelente reprodutibilidade da amostra de referência certificada (IAEA-SL-1), recuperação analítica de 94,38% (N=24) e desvio padrão de 0,1225.

Tabela 3.3: Recuperação analítica para determinação de arsênio em amostras de água previamente contaminadas.

Concentração (µg/L)	N	Recuperação (%)	Desvio Padrão
20	09	99,14	0,2185
50	15	102,13	0,1853
100	34	99,62	0,1249

3.4.7 Relevância, Aplicações e Perspectivas de Desenvolvimento das Metodologias

Implementar análises espectrométricas envolvendo elementos como arsênio e selênio são sempre importantes pelo grau de dificuldade e o interesse crescente nas mais variadas áreas do conhecimento. A partir das metodologias aqui apresentadas para análises de arsênio em matrizes

como águas e sedimentos ampliam-se as possibilidades de implementação de pesquisas integradas envolvendo vários compartimentos ambientais na Região Amazônica, como, por exemplo, a avaliação dos impactos ambientais inerentes ao armazenamento de rejeitos ricos em arsênio no município de Santana-AP.

As técnicas estudadas são reprodutivas e foram validadas por procedimentos analíticos de controle de qualidade, podendo ser aplicadas com confiabilidade também em análises de rotina. As metodologias desenvolvidas para análises de amostras de sedimentos são perfeitamente aplicáveis a outras matrizes ambientais como solos e materiais particulados.

Outros estudos envolvendo especiação química de arsênio inorgânico e orgânico, também importantes, serão posteriormente desenvolvidos a partir de procedimentos analíticos conhecidos.

4. ARSÊNIO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS NO MUNICÍPIO DE SANTANA NO ESTADO DO AMAPÁ

4.1 INTRODUÇÃO

Nesse estudo, discute-se inicialmente a caracterização de uma fonte antropogênica de arsênio, representada pela bacia de resíduos oriundos da antiga usina de pelotização. São apresentados os resultados de arsênio total de amostras coletadas em 4 pilhas de rejeitos do processo de pelotização e uma pilha de minério fino de manganês, todas atualmente localizadas mais ao norte na área industrial da ICOMI, no município de Santana-AP, mas que durante quase uma década estiveram depositadas em uma bacia de resíduos localizada próximo as nascentes dos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 (Figura 3.1).

A seguir avaliaram-se as condições de mobilização no ambiente dos compostos de arsênio. São avaliados alguns parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, nitrito, nitrato, sulfato e fosfato) e suas possíveis relações, caso existam, com os teores de arsênio total em águas superficiais e sedimentos na região em estudo.

Na sequência retomaram-se os objetivos delineados para esse estudo no capítulo 1, nos quais ficaram expressas as idéias de se fazer à caracterização geoquímica dos níveis de arsênio total em águas superficiais e sedimentos, ao longo das drenagens (rios e igarapés) na região que compreende o município de Santana, estado do Amapá. Portanto, nesse capítulo discute-se os resultados de arsênio total em águas superficiais e sedimentos de 23 pontos de amostragem da primeira campanha realizada em dezembro de 2000, e mais 28 da segunda campanha, realizada em maio de 2002. Comparando-se esses resultados com os teores encontrados na literatura ou normalizados por organizações nacionais e internacionais, para em seguida fazermos avaliações sobre os possíveis impactos ambientais e sua extensão.

No âmbito espacial, discuti-se primeiro as médias de arsênio total da região. Logo após essa abordagem geral, inicia-se o detalhamento dos resultados com a apresentação das médias de arsênio total para cada um dos rios e igarapés da região pesquisada.

Adicionalmente, são apresentados os resultados das análises de arsênio total em perfis de sedimentos de fundo, de algumas drenagens, para se discutir o caráter de continuidade ou não de possíveis impactos ambientais e traçar graficamente linhas de tendência a partir daquilo que se julgava normal no passado.

A pesquisa se estende e apresenta também os teores médios de arsênio total em águas de consumo humano a partir de amostragem em domicílios do município de Santana-AP. Todas as residências estão localizadas em comunidades geograficamente próximas a área industrial da ICOMI (Comunidade do Elesbão, Comunidade do Matapi, Rua Delta e Rua da Piçarreira).

Essas análises propostas, uma de caráter geral, na qual se define a média regional de arsênio total em materiais ambientais e caracteriza-se uma fonte antropogênica, e outras mais específicas para se delinear os rios e igarapés que foram realmente afetados, nos permitem fazer ao final uma avaliação ambiental acerca da extensão dos problemas ocasionados pelo armazenamento inadequado de efluentes da antiga usina de pelotização.

4.2 ARSÊNIO: CARACTERIZAÇÃO DE FONTE ANTROPOGÊNICA E CONDIÇÕES AMBIENTAIS DE MOBILIZAÇÃO EM ÁGUAS NO MUNICÍPIO DE SANTANA-AP

4.2.1 Caracterização de Fonte Antropogênica de Arsênio

Conforme foi discutido no Capítulo 1, a problemática dessa dissertação centra-se no armazenamento inadequado dos rejeitos da antiga usina de pelotização e as influências desse fato sobre os teores de arsênio total em águas superficiais e sedimentos das drenagens do município de Santana-AP. Hoje, esses rejeitos foram removidos da bacia onde estavam armazenados e distribuídos na forma de pilhas em outro local mais ao norte na área industrial da ICOMI, conforme identificado no mapa de amostragem da Figura 3.1 Nosso estudo começa justamente na avaliação dos teores médios de arsênio total nesses efluentes oriundos do processo de pelotização, que por cerca de uma década foram armazenados de forma inadequada em uma bacia de resíduos.

A Tabela 4.1 mostra os resultados médios das análises no topo e na base das 4 pilhas de rejeitos ainda existentes no local, juntamente com uma pilha de minério fino de manganês que não passou pelo processo de pelotização. Os resultados revelam que o minério de manganês proveniente da Serra do Navio apresentava, originalmente, teores bastante elevados de arsênio total, registrando-se valores 2013 e 1257 $\mu\text{g/g}$ no topo e na base respectivamente. Segundo relatos de Scarpelli (2002), esses teores eram conhecidos desde o início das atividades da ICOMI, nos anos 50.

Esses resultados ilustram ainda que as concentrações médias de arsênio total nas pilhas de rejeito são elevadas, sendo maiores no topo (2013 $\mu\text{g/g}$) do que na base (1796 $\mu\text{g/g}$) e superiores aos valores encontrados no topo e na base da pilha de minério fino de manganês (Figura 4.1).

Tabela 4.1: Resultados médios das análises de arsênio total em 4 pilhas de rejeitos da antiga usina de pelotização e uma pilha de minério fino de manganês, todas localizadas dentro da área industrial da ICOMI, no município de Santana-AP.

Identificação dos Materiais	Teores Médios de As Total ($\mu\text{g/g}$)	
	Topo	Base
Minério	1682	1257
Rejeitos	2013	1796

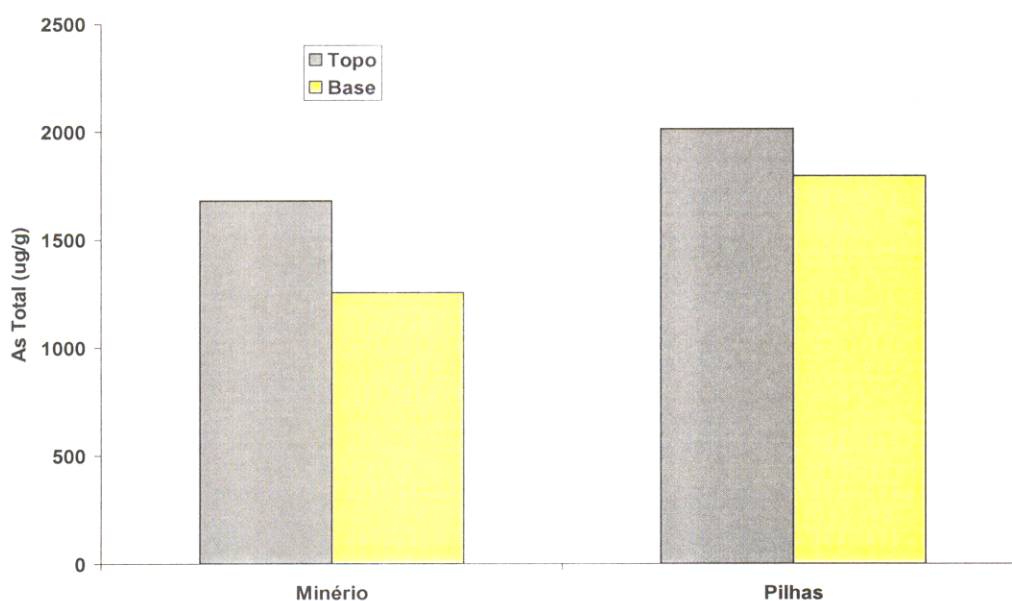


Figura 4.1: Comparação entre os resultados médios de arsênio total, a partir quatro pilhas de rejeitos da antiga usina de pelotização, e uma pilha de minério fino de manganês, todas localizadas dentro da área industrial da ICOMI no município de Santana-AP.

Amostras do topo das 4 pilhas de rejeito foram analisadas também por fluorescência de raio-x no Laboratório de Geoquímica Analítica, do Instituto de Geociências da UNICAMP, e os

valores médios encontrados foram de 2150 $\mu\text{g/g}$ de arsênio total, o que representa uma reprodutibilidade de 94% dos resultados médios obtidos durante esse estudo.

Scarpelli (2002) registra que durante o referido processo de pelletização o minério fino de manganês era aquecido a temperaturas entre 900 e 1000 °C e parte dos compostos de arsênio saíram da estrutura dos hidróxidos de ferro e de manganês, como apresentavam-se originalmente no minério oxidado, e tornaram-se mais solúveis em condições ambientais.

Sugere-se a partir desses dados que durante o processo de pelletização ocorre, em pequeno grau, o enriquecimento dos compostos de arsênio nos rejeitos, levando-se em consideração que não existem registros do uso de reagentes químicos a base de arsênio nesse tipo de processo.

Considerando-se que mais de 55.000 m³ desses efluentes da pelletização foram depositados na bacia de resíduos por mais de uma década e que o arsênio neles presentes apresenta maior solubilidade, pode-se caracterizar a existência na área industrial da ICOMI, no município de Santana-AP, de uma fonte antropogênica de arsênio.

4.2.2 Condições de Mobilização de Compostos de Arsênio em Águas Superficiais

O arsênio, oriundo da fonte antropogênica caracterizada anteriormente, pode mobilizar-se com maior ou menor facilidade dependendo das condições físico-químicas do ambiente e das espécies químicas predominantes em cada situação.

A Tabela 4.2 resume algumas características analisadas das águas superficiais das drenagens do município de Santana-AP. Os valores da temperatura média das águas foram semelhantes tanto na estação seca (29,3 °C) quanto na estação chuvosa (29,4 °C), característicos de drenagens em regiões de clima quente e úmido. Esses valores são relativamente elevados e podem contribuir nos processos de lixiviação dos compostos de arsênio. Os valores médios de pH apresentados indicaram que as águas superficiais das drenagens estão oscilando próximo de um ambiente neutro, sendo ligeiramente alcalinas no período de seca, com pH médio de 7,24, e um pouco ácidas no período chuvoso, com pH médio de 6,86. Segundo Smedley & Kinniburgh (2002), nessa faixa de pH os arsenatos são as formas presentes em maior quantidade (Figura 2.1) e deve ser considerado também o fato de que os mesmos são os compostos de arsênio mais solúveis em água. Portanto, essas condições de temperatura e pH são favoráveis a mobilização de arsênio em águas superficiais da região.

Tabela 4.2: Resultados de temperatura, pH, NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} em águas superficiais das drenagens do município de Santana-AP após duas campanhas de amostragem: dezembro de 2000 e maio de 2002.

Dezembro de 2000							Maio de 2002						
AM	T	pH	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	AM	T	pH	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
	(°C)		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)		(°C)		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
01	30,0	6,80	*	*	*	*	01	29,4	6,40	0,001	0,08	18,0	0,08
02	29,5	7,20	0,005	1,00	**	0,196	02	32,6	6,45	**	0,01	59,0	0,36
03	29,8	7,20	0,012	0,80	**	0,202	03	26,5	6,57	**	0,02	**	0,36
04	30,5	7,45	*	*	*	*	04	30,6	6,00	0,002	0,06	**	0,16
05	29,9	7,07	0,001	0,50	**	0,101	05	26,5	7,11	**	0,07	14,0	0,33
06	30,9	7,08	*	*	*	*	06	28,7	5,94	*	*	8,0	0,10
07	31,0	7,19	0,003	1,20	**	0,086	07	29,2	7,00	*	*	2,0	0,35
08	31,0	7,20	0,014	1,20	**	0,147	08	29,0	7,60	*	*	1,0	0,31
09	30,4	7,50	**	0,90	0,60	0,184	09	29,2	7,40	*	*	**	0,27
10	30,3	7,46	0,002	1,60	0,10	0,188	10	29,2	7,20	*	*	**	0,26
11	30,2	7,49	**	0,70	**	0,207	11	29,5	7,27	*	*	**	0,24
12	30,0	7,60	0,005	1,20	**	0,229	12	29,3	7,11	*	*	**	0,27
13	27,3	6,59	0,005	1,30	14,00	0,331	13	28,4	6,40	*	*	**	0,10
14	27,0	6,59	0,004	1,30	14,00	0,287	14	28,0	6,24	*	*	**	0,46
15	28,0	6,74	0,004	0,80	14,00	0,381	15	29,4	7,40	*	*	**	0,35
16	31,3	9,50	0,320	3,50	59,60	0,539	16	29,1	7,20	*	*	2,0	0,41
17	28,6	7,60	0,003	0,60	2,60	0,298	17	28,8	7,35	*	*	**	0,36
18	27,0	6,50	0,002	1,00	6,60	0,284	18	29,7	7,33	*	*	**	0,28
19	28,2	6,86	0,033	2,20	23,20	0,282	19	29,6	7,25	*	*	**	0,26
20	29,5	7,00	0,066	1,80	22,00	0,307	20	28,7	7,11	**	0,03	**	0,17
21	27,2	7,30	0,007	1,40	**	0,156	21	29,4	6,49	**	0,05	**	0,02
22	28,2	7,30	0,005	2,70	**	0,241	22	28,6	6,16	*	*	8,0	0,06
23	27,9	7,40	0,015	2,90	**	0,092	23	28,6	6,24	*	*	9,0	0,10
							24	28,7	6,19	*	*	9,0	0,12
							25	28,6	6,24	*	*	9,0	0,11
							26	28,6	6,27	*	*	2,0	0,31
							27	33,6	7,87	*	*	36,0	0,70
							28	34,3	8,30	*	*	31,0	0,33

* Amostras não analisadas por problemas na coleta ou por insuficiência de material.

** Amostras analisadas nas quais os valores foram inferiores ao limite de detecção (LD) do método.

As concentrações médias de SO_4^{2-} e PO_4^{3-} apresentaram oscilações mínimas entre a estação seca (16 mg/L de SO_4^{2-} e 0,24 mg/L de PO_4^{3-}) e a chuvosa (15 mg/L de SO_4^{2-} e 0,26 mg/L de PO_4^{3-}), mas nas duas estações os teores são muito superiores aos valores máximos permitidos (VMP) pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para águas de classe I e II (0,01 mg/L de SO_4^{2-} e 0,025 mg/L de PO_4^{3-}). Registra-se também que as maiores concentrações desses íons localizaram-se no ponto 16 da primeira campanha (59,60 mg/L de SO_4^{2-} e 0,539 mg/L de PO_4^{3-}) e ponto 02 da segunda campanha (59,0 mg/L de SO_4^{2-} e 0,360 mg/L de PO_4^{3-}) que são coincidentes e estão localizados na nascente do igarapé elesbão 1. Nestes pontos estão os teores mais elevados de arsênio total, que serão descritos posteriormente. Rau et alli (2002) relatam que teores elevados de íons sulfato e fósforo em águas superficiais diminuem a adsorção do arsênio em óxidos e hidróxidos de ferro e desse modo contribuem para maior mobilização de seus compostos.

As concentrações médias de NO_2^{-} e NO_3^{-} apresentaram oscilações significativas entre a estação seca (0,028 mg/L de NO_2^{-} e 1,43 mg/L de NO_3^{-}) e a chuvosa (0,002 mg/L de NO_2^{-} e 0,05 mg/L de NO_3^{-}) apesar de serem coerentes, em ambos os casos, com os limites estabelecidos pelo CONAMA para águas de classe II (1,0 mg/L de NO_2^{-} e 10 mg/L de NO_3^{-}). As concentrações de nitrito e nitrato na estação seca registraram novamente os maiores teores no ponto 16 (0,320 mg/L de NO_2^{-} e 3,50 mg/L de NO_3^{-}). Na estação chuvosa, as concentrações de nitrito e nitrato apresentaram valores baixos e bastante homogêneos em todos os pontos analisados. Bradley & Chapelle (1993) relacionaram maiores concentrações de nitratos e nitritos em águas a altas concentrações de arsênio que atua como inibidor dos processos de denitrificação.

A região é também caracterizada pela forte ação de fatores intempéricos, como altas temperaturas, elevados índices de umidade e grande intensidade de chuvas, que atuavam de forma contínua sobre os rejeitos depositados na antiga bacia de resíduos e contribuíam significativamente para liberação de compostos de arsênio para o ambiente.

4.3 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ARSÊNIO TOTAL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS

Na Tabela 4.3 estão sumarizados os resultados de arsênio total em águas superficiais e sedimentos nas drenagens que compreendem o município de Santana-AP, referentes as duas campanhas de amostragem realizadas.

A amplitude dos resultados de arsênio total, tanto nas águas superficiais (5 a 4.054 $\mu\text{g/L}$ em dezembro de 2000 e 0,66 a 926 $\mu\text{g/L}$ em maio de 2002), como nos sedimentos (2,5 a 1592 $\mu\text{g/g}$ em dezembro de 2000 e 3 a 2760 em maio de 2002) nos sinaliza para uma avaliação cuidadosa do que representa realmente o padrão regional e o que são fatos isolados numa análise de dados ambientais. Por esse motivo e a partir da observação inicial desses valores de arsênio total, na Tabela 4.3, os mesmos foram divididos, de forma subjetiva, em três faixas de concentração de arsênio total: 0 a 50, 50 a 400 e superior a 400 $\mu\text{g/L}$.

Após as análises, os resultados enquadraram a maioria dos pontos de águas superficiais na faixa de 0 a 50 $\mu\text{g/L}$ de arsênio total em ambas as campanhas de amostragem, conforme pode ser observado na Figura 4.2.

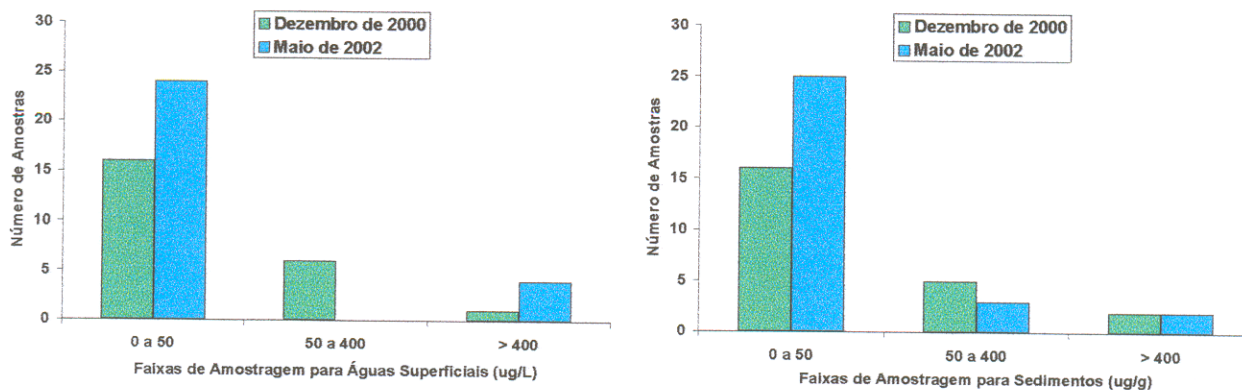


Figura 4.2: Distribuição por faixas de amostragem dos resultados de águas superficiais e sedimentos das drenagens do município de Santana-AP após dos períodos de coleta.

Tabela 4.3: Resultados das análises de arsênio total em amostras de águas superficiais e sedimentos nas drenagens do município de Santana-AP após duas campanhas de amostragem: a primeira, em dezembro de 2000 e, a segunda, em maio de 2002.

Dezembro de 2000 (estação seca)			Maio de 2002 (estação chuvosa)		
Amostras	As Total em águas (µg/L)	As Total em sedimentos (µg/g)	Amostras	As Total em águas (µg/L)	As Total em sedimentos (µg/g)
01	24,7	2,5	01	0,66	2760,00
02	21,9	5,0	02	721,09	1638,15
03	24,1	4,9	03	30,09	89,38
04	7,4	5,1	04	16,94	12,16
05	5,0	8,7	05	872,65	102,16
06	5,0	13,5	06	20,49	10,75
07	31,6	7,5	07	16,92	12,65
08	5,0	11,7	08	5,07	14,20
09	6,5	5,3	09	14,19	40,72
10	7,1	6,0	10	15,72	18,52
11	13,0	7,9	11	16,37	17,51
12	5,0	7,7	12	17,68	12,35
13	114,2	239,8	13	4,50	7,75
14	94,0	374,0	14	16,05	24,13
15	60,8	31,5	15	6,45	24,78
16	4.054,0	1591,5	16	6,14	*
17	57,4	286,0	17	4,75	8,68
18	16,0	87,7	18	7,29	*
19	230,5	1030,8	19	10,70	7,86
20	195,0	205,4	20	1,17	*
21	5,8	12,3	21	2,75	*
22	5,0	20,5	22	13,88	7,51
23	7,3	9,5	23	5,33	3,01
			24	15,50	51,86
			25	5,45	30,84
			26	27,85	7,05
			27	925,99	175,28
			28	695,09	36,44

* Pontos não amostrados ou não analisados por insuficiência de material.

** Amostras de escoamentos superficiais que aparecem apenas na estação chuvosa.

Outro fato importante está na confirmação, através da Figura 3.1, de que os pontos que influenciam as demais faixas estão todos localizados nos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 cujas nascentes localizam-se dentro área industrial da ICOMI.

Agrupando-se os dados de sedimentos também em três faixas de concentração de arsênio total (0 a 50, 50 a 400 e superior a 400 $\mu\text{g/g}$) observam-se características semelhantes àquelas que foram citadas acima para amostras de águas superficiais, ou seja, a maioria dos pontos está na faixa de menor concentração e todos das demais faixas localizados nos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2.

Enumerando alguns fatos já discutidos anteriormente, como: 1) os rejeitos da usina de pelotização apresentaram teores relativamente altos de arsênio total (Figura 4.1); 2) esses efluentes terem sido armazenados durante muito tempo (mais de uma década) de forma inadequada na antiga bacia de resíduos localizada dentro da área industrial da ICOMI; 3) as nascentes dos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 situarem-se também dentro da área industrial; 4) os teores de arsênio total em águas superficiais e sedimentos dessas drenagens apresentarem padrões distintos dos demais rios e igarapés da região; todos nos levam a perspectiva de que existem influências nos teores de arsênio total desses igarapés e precisamos compreender os impactos ambientais decorrentes disso.

Pelos motivos explicitados acima nossa discussão prossegue com a necessidade de duas interpretações sobre esses dados. Primeira, a média regional de arsênio total em águas e sedimentos precisa ser determinada a partir dos resultados de drenagens localizadas fora da área industrial da ICOMI. Segunda, precisa ser avaliada a extensão dos impactos oriundos dos efluentes da antiga bacia de resíduos sobre os igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2.

4.4 AVALIAÇÃO REGIONAL DOS TEORES MÉDIOS DE ARSÊNIO TOTAL EM ÁGUAS E SEDIMENTOS

Fazer a avaliação regional dos teores médios de arsênio total em águas superficiais e sedimentos das drenagens localizadas no município de Santana compõe as perspectivas de se enquadrar os resultados entre o que é natural do ponto de vista geoquímico e o que representa anomalias oriundas de fonte antropogênica já caracterizada nos capítulos anteriores.

Sabe-se desde o Capítulo 1 que as nascentes dos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 estão localizadas dentro da área industrial da ICOMI e ambas estão próximas da bacia de resíduos da antiga usina de pelotização. Por esse motivo, os resultados de arsênio total em águas superficiais e sedimentos ao longo dos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 são trabalhados em separado e não são considerados nos cálculos dos teores médios regionais.

Os pontos 27 e 28, ao longo da segunda campanha de amostragem, representam apenas escoamentos superficiais que surgem sazonalmente na estação chuvosa da região e também não foram considerados na determinação da média regional de arsênio total em águas superficiais e sedimentos.

Considerando-se esses aspectos imprescindíveis a interpretação dos resultados, a Tabela 4.4 resume os teores médios de arsênio total em águas superficiais e sedimentos das drenagens do município de Santana-AP.

Tabela 4.4: Resumo estatístico dos resultados de As Total em amostras de águas superficiais ($\mu\text{g/L}$) e sedimentos ($\mu\text{g/g}$), coletadas no Município de Santana, Estado do Amapá, nos períodos de dezembro de 2000 e maio de 2002.

Dezembro de 2000			Maio de 2002		
Material	N	As Total	Material	N	As Total
Águas Superficiais	13	10,60 $\mu\text{g/L}$	Águas Superficiais	20	10,69 $\mu\text{g/L}$
Sedimentos	15	8,54 $\mu\text{g/g}$	Sedimentos	16	18,09 $\mu\text{g/g}$

As médias de arsênio total nas amostras de águas superficiais da região foram praticamente idênticas com teores de 10,60 e 10,95 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

A partir das regulamentações estabelecidas pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), as águas superficiais analisadas no município de Santana-AP são classificadas como classe II e os valores máximos permitidos (VMP) de arsênio total nesse tipo de água são regulamentados em 50 $\mu\text{g/L}$. Comparando-se esse limite com os valores médios regionais (Figura 4.3) registra-se que a média de arsênio total, nas drenagens do município de Santana-AP são cerca de 5 vezes menores que o VMP fixado.

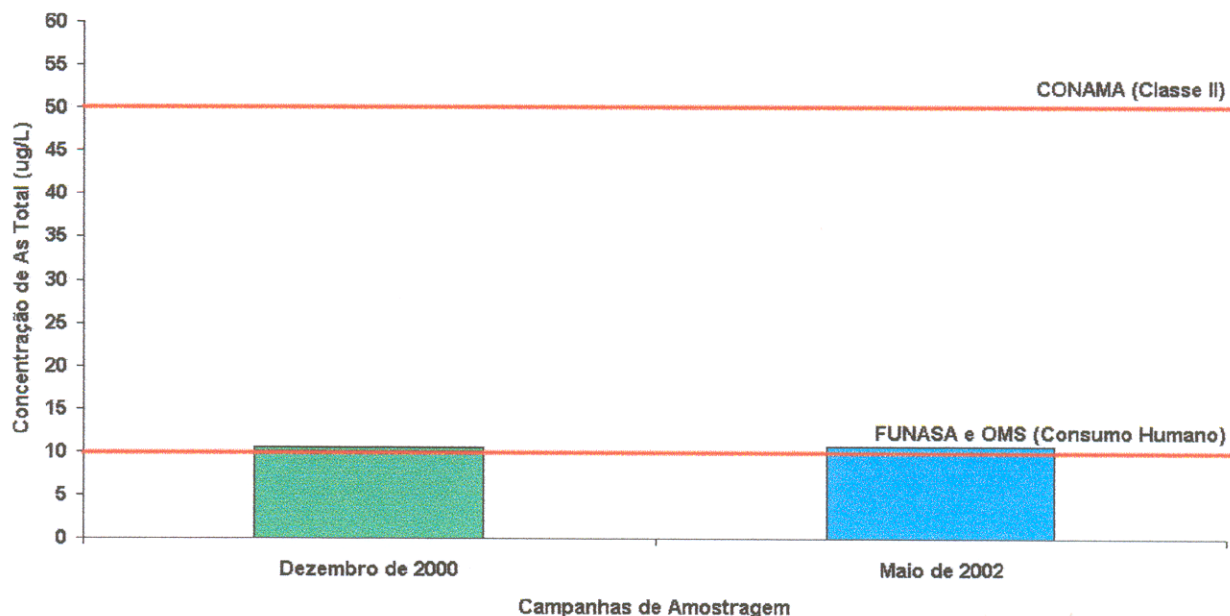


Figura 4.3: Comparação dos teores médio de arsênio total em águas superficiais no município de Santana-AP com os valores regulamentados para águas classe II (IBAMA) e águas de consumo humano (FUNASA e OMS).

A Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) e a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelecem o VMP de 10 $\mu\text{g/L}$ de arsênio total para águas de consumo humano e nesse caso os resultados das águas analisadas estariam matematicamente dentro do limite tolerável (Figura 4.3). Ressalta-se que as águas consumidas pela população do município de Santana chegam as residências a partir de três possibilidades: abastecimento público, poços amazonas ou captação direta do rio amazonas.

Os resultados dos teores médios de arsênio total em amostras de sedimentos apresentados na Tabela 4.4 revelaram valores diferenciados nas duas campanhas de amostragem: 8,54 $\mu\text{g/g}$ para a primeira e 18,09 $\mu\text{g/L}$ para a segunda, respectivamente.

Reimann & Caritat (1998) publicaram estudos nos quais foram determinados os teores de 2, 12, e 22 $\mu\text{g/g}$ de arsênio total em amostras de sedimentos de áreas não impactadas na Áustria, Escócia e Alemanha, respectivamente. Comparando esses resultados com os obtidos em nosso estudo registra-se novamente valores condizentes com os valores de outras regiões do planeta apesar das realidades locais serem completamente diferentes.

Nos estudos sobre ciclos biogeoquímicos amazônicos divulgados por McClain et alli (2001), os valores médios de arsênio total em sedimentos foram de 10,51 $\mu\text{g/g}$ com valores máximos e mínimos iguais a 2,04 e 42,35 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Esses teores resultam das análises de varias bacias hidrográficas amazônicas, como Solimões, Negro, Madeira, Médio Amazonas e Carajás. Esse estudo é totalmente compatível com os resultados apresentados nos sedimentos das drenagens avaliadas nesse estudo, pois são valores muito próximos e podem significar, quem sabe, um possível *background* para sedimentos nas drenagens da região Amazônica.

4.5 AVALIAÇÃO DOS TEORES MÉDIOS DE ARSÊNIO TOTAL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS AO LONGO DOS RIOS E IGARAPÉS DO MUNICÍPIO DE SANTANA-AP

Essa análise mais específica se faz necessária para delinear as diferenças entre as médias regionais de arsênio total e os valores registrados nos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2. Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados referentes às análises de águas superficiais e sedimentos em cada uma das drenagens existentes no município de Santana-AP.

As médias de arsênio total em águas superficiais nos rios, Matapi e Amazonas, e nos igarapés, Elesbão Grande e Matapi-Miri, apresentaram comportamentos semelhantes nas duas campanhas de amostragem. Esses valores oscilaram com valores abaixo da média estabelecida pelo CONAMA para águas de classe II, mas na primeira campanha de amostragem, as médias de arsênio total no rio Matapi foram o dobro do recomendado para águas de consumo humano pela FUNASA e OMS (Figura 4.4). Essas drenagens são caracterizadas pelo fato de não receberem o despejo direto de efluentes oriundos da antiga bacia de resíduos e, portanto, seus valores podem ser atribuídos à ocorrência natural de arsênio na região ou qualquer outro aspecto da geologia regional.

Esse aspecto de normalidade também é refletido nos resultados de arsênio total em sedimentos. Os resultados do rio Amazonas são praticamente constantes em ambas as campanhas de amostragem, entretanto, observa-se que para as demais drenagens (Figura 4.5) os teores de arsênio total são ligeiramente superiores no período chuvoso. Isso pode estar relacionado ao fato da segunda campanha de amostragem ter ocorrido no final da estação chuvosa, na qual o volume

de água do rio Amazonas aumenta consideravelmente, avança sobre toda bacia hidrográfica da região e acaba por influenciar de forma sazonal nos ciclos geoquímicos dessas drenagens.

Tabela 4.5: Resultados dos teores médios de arsênio total em águas superficiais e sedimentos para cada uma das drenagens do município de Santana-AP, a partir de duas campanhas de amostragem.

Local de Amostragem	1ª Campanha de Amostragem			2ª Campanha de Amostragem		
	N	As Total em águas (µg/L)	As Total em sedimentos (µg/g)	N	As Total em águas (µg/L)	As Total em sedimentos (µg/g)
Rio Amazonas	3	6,03	14,10	5	5,61	13,77
Rio Matapi	3	23,57	4,13	5	13,60	12,1
Ig.Matapi-Miri	1	7,40	5,10	2	10,28	10,05
Ig.Elesbão Grande	6	6,93	7,72	6	14,33	15,05
Ig.Elesbão 2*	4	75,15	133,26	3	303,36	41,69
Ig.Elesbão 1*	5	910,58	640,28	3	250,61	1495,84
Escoamento Superficial**	-	-	-	2	810,54	105,86

* Valores excluídos na determinação da média regional.

** Pontos identificados apenas como escoamentos superficiais que aparecem apenas no período chuvoso.

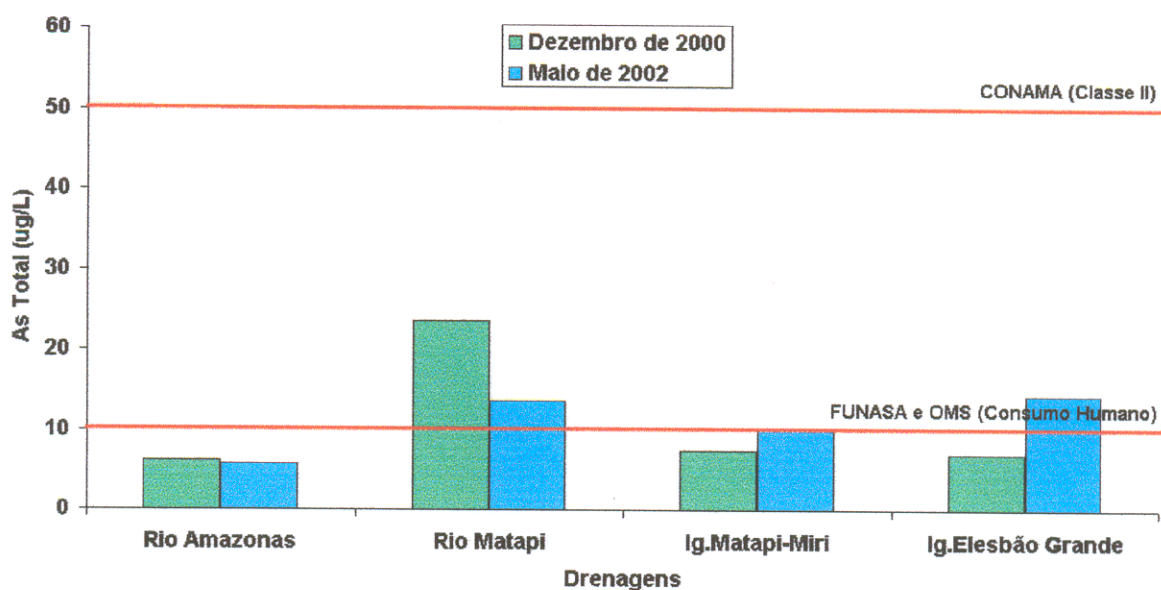


Figura 4.4: Resultados de duas campanhas de amostragem para determinação de arsênio total nas águas superficiais de quatro drenagens no município de Santana-AP. Essas drenagens não receberam efluentes oriundos da antiga bacia de resíduos.

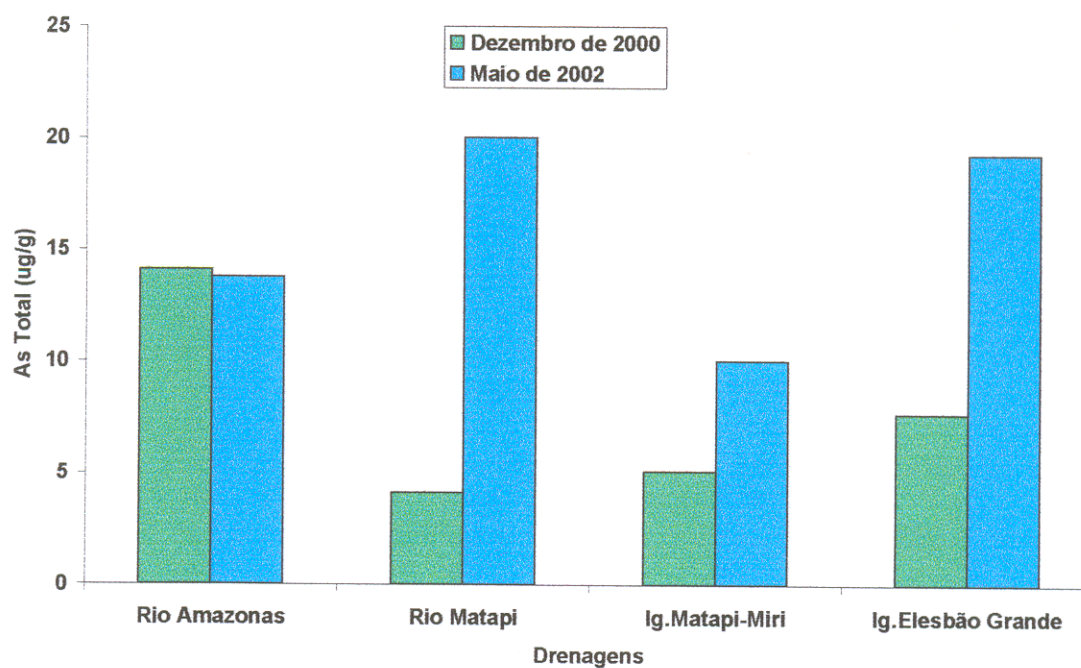


Figura 4.5: Resultados de duas campanhas de amostragem para determinação de arsênio total em sedimentos de quatro drenagens no município de Santana-AP. Essas drenagens não receberam efluentes oriundos da antiga bacia de resíduos.

Nesse detalhamento, apresentado na Tabela 4.5, fica logo evidenciado que os igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 estão fortemente impactados, registrando-se, respectivamente, teores médios de arsênio total iguais a 910,58 e 75,15 $\mu\text{g/L}$, na primeira, e, 303,36 e 259,61 $\mu\text{g/L}$, na segunda campanha de amostragem. Esses valores são muito superiores aos limites preconizados pelas instituições de controle (CONAMA, FUNASA e OMS) e sugerem que mesmo após alguns anos da remoção dos efluentes da bacia de resíduos ainda existem emissões contínuas de arsênio para o ambiente (Figura 4.6).

Percebe-se uma diminuição e simultaneamente o aumento das concentrações médias de arsênio total em águas superficiais na segunda campanha de amostragem para os igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2, respectivamente. Isso pode ser explicado também pelo maior volume de água da estação chuvosa que permite encher os canais comunicantes entre os igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 o que possibilita uma maior homogeneização nos teores de ambas as drenagens.

Esses valores anômalos nos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 são registrados também nos resultados de arsênio total em sedimentos com aumento da concentração média na segunda campanha de amostragem (Figura 4.6). Esse aumento resulta ainda da emissão contínua de efluentes principalmente na nascente do igarapé Elesbão 1.

Esses teores de arsênio total em águas e sedimentos ao longo dessas duas drenagens são fortemente influenciados pelos valores determinados nas nascentes desses igarapés. No entanto, podemos observar na Figura 4.7 que existe correlação entre esses valores, com tendência a diminuição dos teores no sentido da nascente para o rio Amazonas, com exceção para os valores de sedimentos em maio de 2002, que foram inicialmente grandes, diminuíram bastante e em seguida voltam a aumentar.

Quanto ao igarapé Elesbão 2, em ambas as campanhas de amostragem os teores de arsênio total em águas superficiais e sedimentos seguiram a mesma tendência com diminuição da concentração no sentido da nascente para o rio Amazonas (Figura 4.8).

Os resultados identificados como escoamentos superficiais na Tabela 4.3 são pequenas poças que se formam no período chuvoso ao lado das pilhas de rejeitos localizadas dentro da área industrial da ICOMI. Esses dados não representam pontos de rios ou igarapés da região, mas serão discutidos em detalhes na sequência para que possamos entender a avaliação temporal dos impactos ambientais.

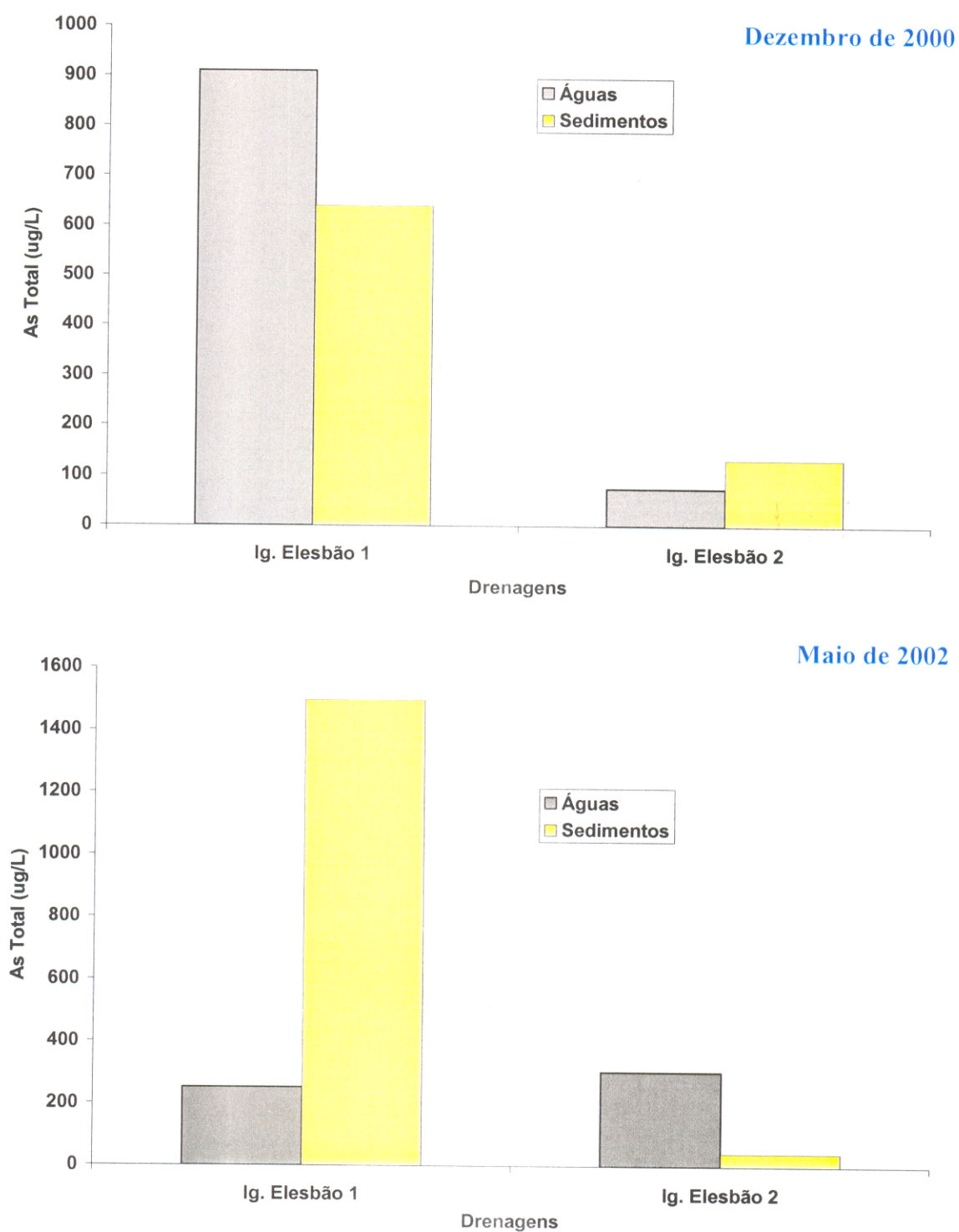


Figura 4.6: Teores médios de arsênio total em águas superficiais e sedimentos dos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2 após duas campanhas de amostragem. Esses Igarapés estão localizados dentro da área industrial da ICOMI e suas nascentes receberam efluentes da antiga bacia de resíduos.

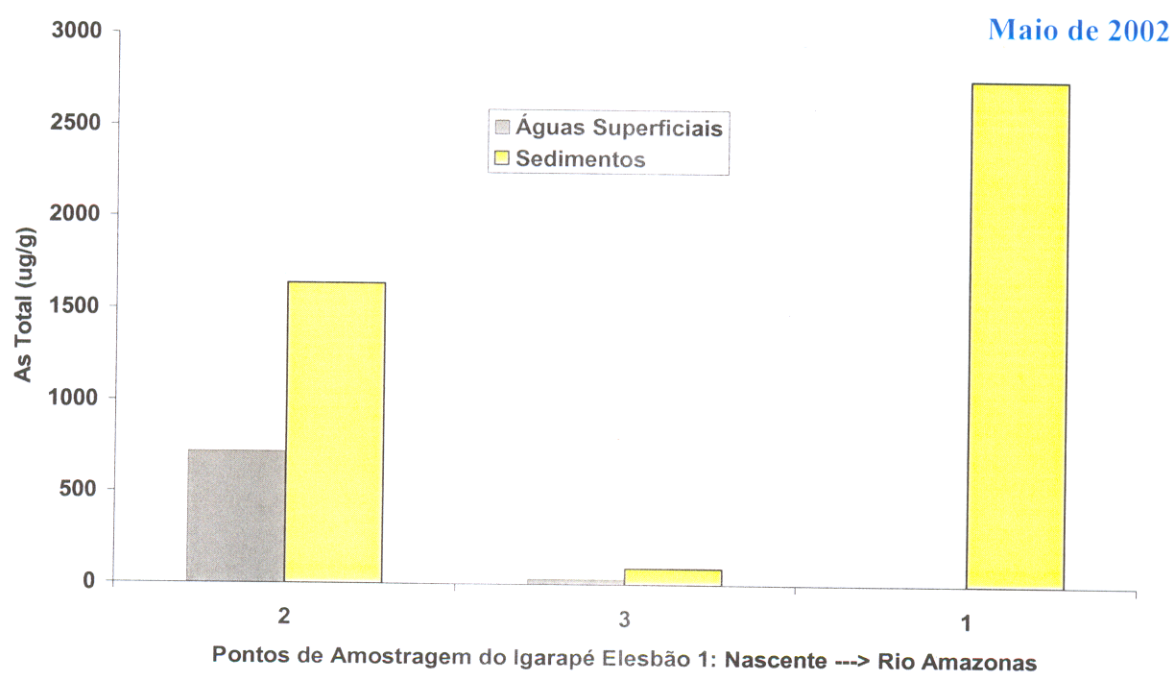
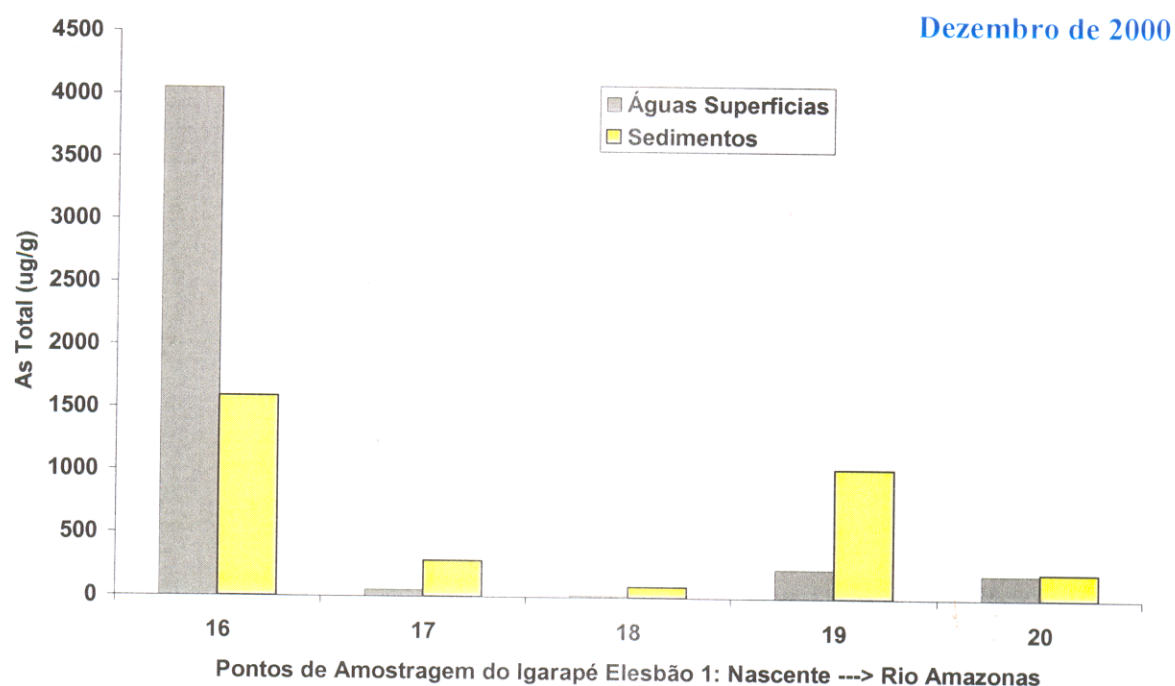


Figura 4.7: Resultados de arsênio total em águas superficiais e sedimentos do igarapé Elesbão 1 após duas campanhas de amostragem. Esses igarapés estão localizados dentro da área industrial da ICOMI e suas nascentes receberam efluentes da antiga bacia de resíduos.

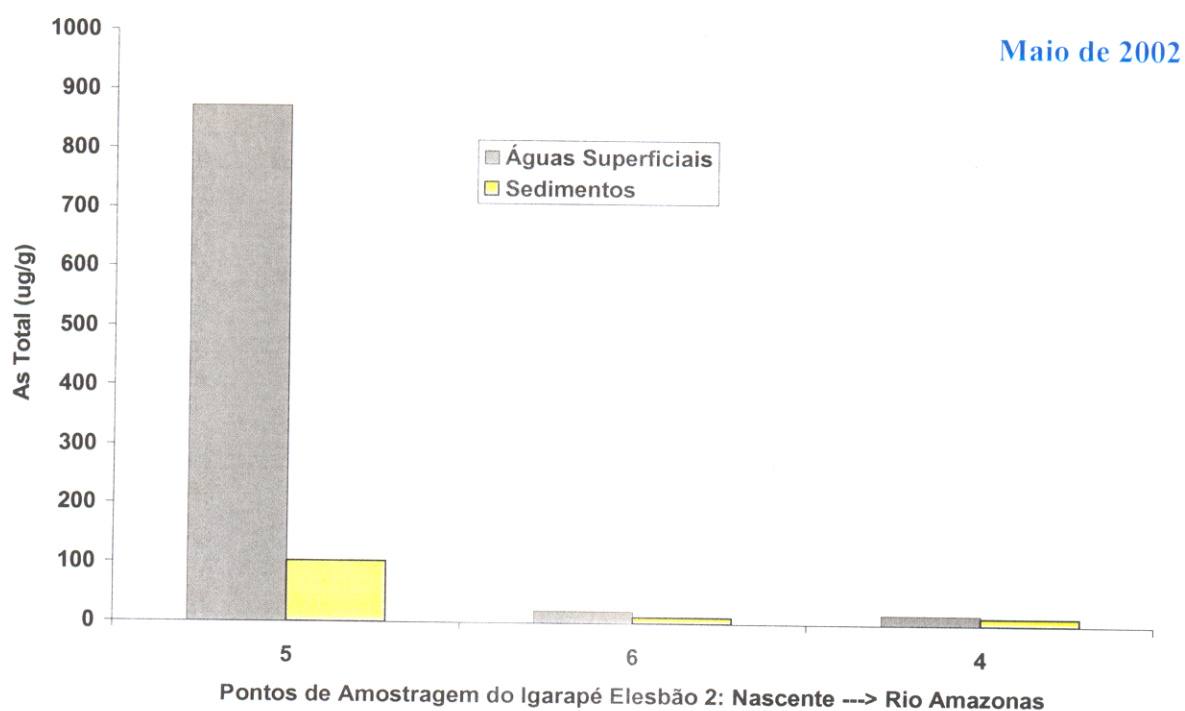
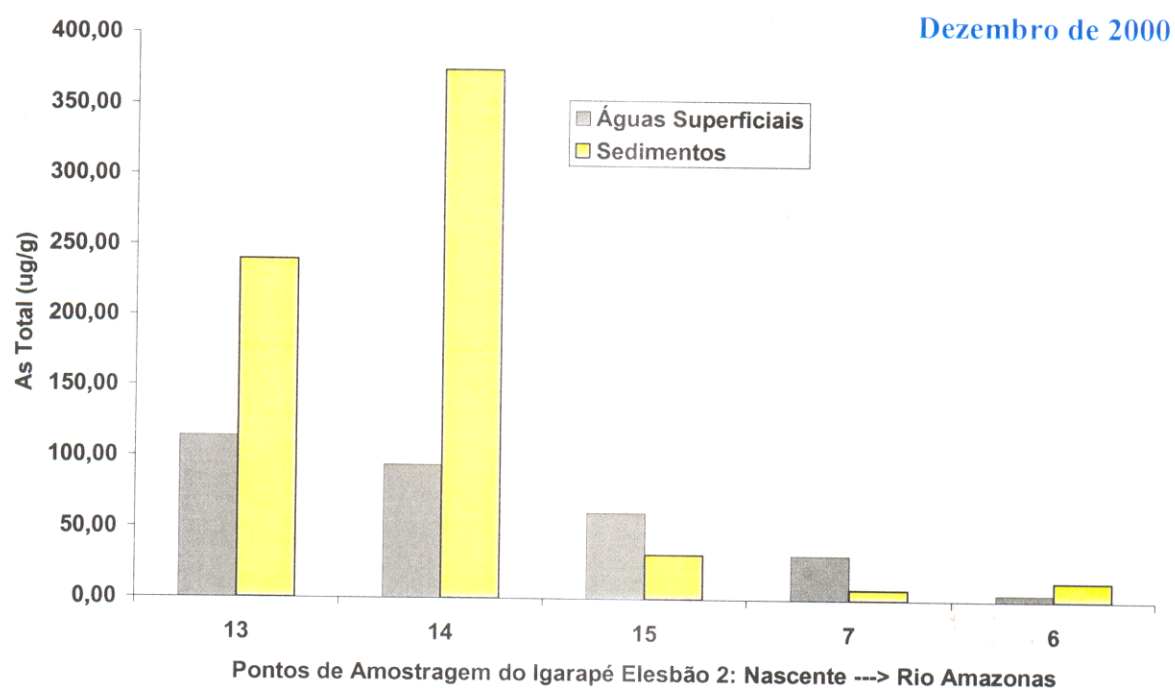


Figura 4.8: Resultados de arsênio total em águas superficiais e sedimentos do igarapé Elesbão 2 após duas campanhas de amostragem. Esses Igarapés estão localizados dentro da área industrial da ICOMI e suas nascentes receberam efluentes da antiga bacia de resíduos.

4.6. AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS TEORES DE ARSÊNIO TOTAL EM SEDIMENTOS DO MUNICÍPIO DE SANTANA-AP

Os dados apresentados e discutidos acima apontam que os pontos 16 da primeira e 02 da segunda campanha de amostragem registram teores elevados de arsênio total tanto em águas superficiais como também nos sedimentos. Esses pontos, que são coincidentes, estão localizados na nascente do igarapé Elesbão 1 e recebem a maior carga dos efluentes oriundos da bacia de resíduos. Nesses pontos foram coletadas amostras de perfis de sedimentos a cada 5 cm com profundidade máxima de 30 cm e os resultados de arsênio total são apresentados na Tabela 4.6 juntamente com os pontos 12 e 22 também de dezembro de 2000 e que estão localizados respectivamente no igarapé Elesbão Grande e rio Amazonas.

Tabela 4.6: Comparação entre os resultados de arsênio total em perfis de sedimentos dos pontos 16, 12 e 22, coletados em dezembro de 2000, e o ponto 02, coletado em maio de 2002.

Profundidade (cm)	Ponto 16* As Total (µg/g)	Ponto 02** As Total (µg/g)	Ponto 12* As Total (µg/g)	Ponto 22* As Total (µg/g)
0	1591,5	1638,15	7,66	20,5
5	929,9	638,03	9,7	15,2
10	421,8	120,78	6,5	12,8
15	272,6	124,23	6,3	19,8
20	39,1	98,91	6,6	24,6
25	30,2	44,52	-	24,3
30	43,9	35,85	-	-

* Amostras coletada em dezembro de 2000.

** Amostras coletadas em maio de 2002.

Observa-se logo pelos resultados de arsênio total que ocorre semelhanças nos perfis de sedimentos nos pontos 16 e 02 e que os mesmos apresentam uma forte diminuição desses teores em profundidade (Figura 4.9) com perfis de distribuição semelhantes. A interpretação desses resultados indica que até o momento da segunda coleta ainda existiam emissões significativas de arsênio advindas da antiga bacia de resíduos e representadas pelos teores relativamente elevados

em profundidades de 0 a 20 cm. Os baixos teores em profundidade superiores a 20 cm são representativos de que essa área foi impactada por arsênio em passado recente, originado provavelmente no momento em que foram depositados os rejeitos na bacia de resíduos.

Os valores apresentados para os pontos 12 e 22 foram baixos e homogêneos até as profundidades analisadas e refletem o padrão de arsênio total na região. Os teores dos mesmos podem ser comparáveis aos apresentados nos pontos 16 e 02 para profundidades superiores a 20 cm.

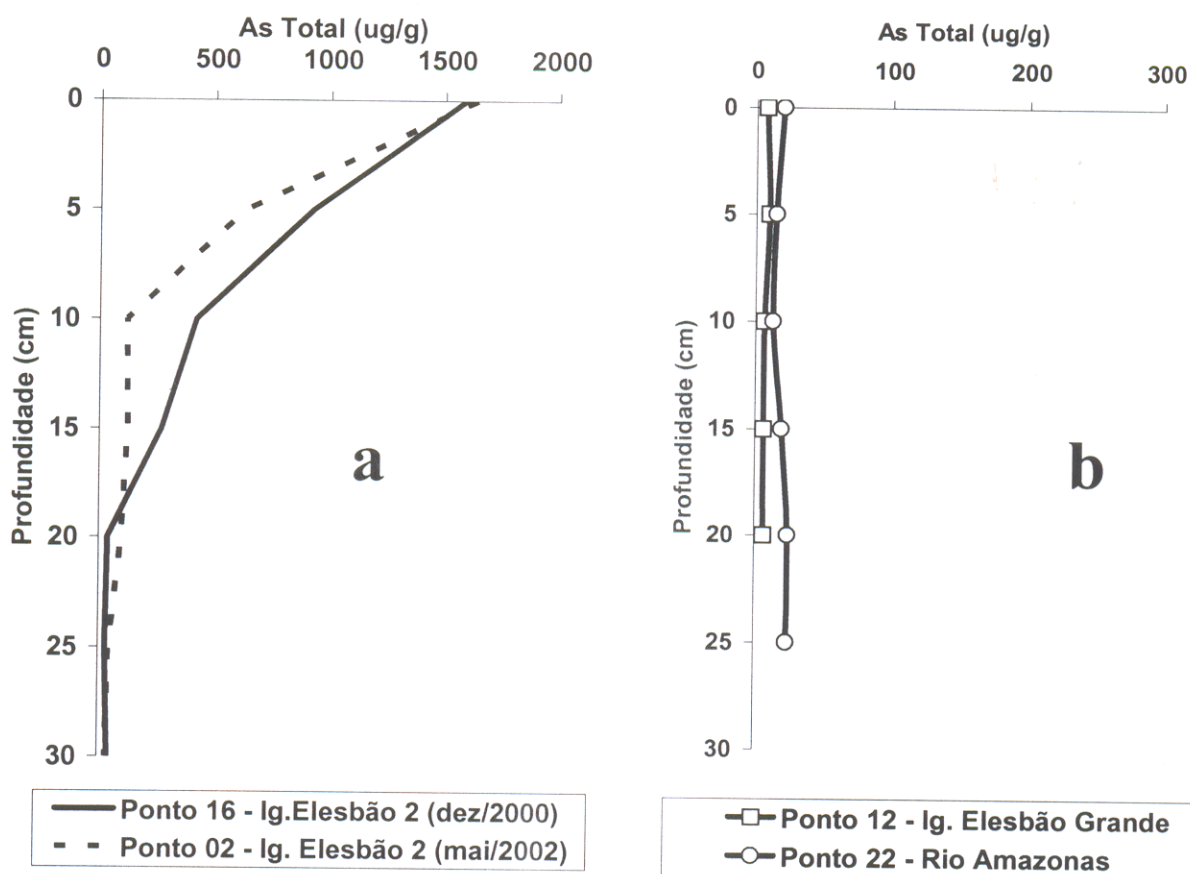


Figura 4.9: Resultados de arsênio total em perfis de sedimentos: **a)** Comparação sazonal entre os pontos 16 (dezembro de 2000) e 02 (maio de 2002); **b)** Registro dos pontos 12 e 22 coletados em dezembro de 2000 e localizados em drenagens não influenciadas pela antiga bacia de resíduos.

Outro aspecto importante a ser mencionado é o fato que desde 1998 os rejeitos da pelotização foram removidos da antiga bacia de resíduos finos e depositados ao norte dentro da área industrial da ICOMI. Nota-se que após cerca de 4 anos ainda existem impactos provenientes da referida bacia com tendência ainda crescente (Figura 4.9). Porém, outra observação referente aos pontos 27 e 28 da segunda campanha de amostragem merecem destaque, nos quais os teores de arsênio total foram de 925,99 e 625,09 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Esses pontos, também com teores elevados de arsênio em águas, representam poças de águas que se formam ao redor das pilhas de rejeito no decorrer da estação chuvosa. Foi observado durante a campanha de maio de 2002 que devido ao relevo da região essas poças escoam principalmente na direção da antiga bacia de rejeitos. Fica evidenciado com esses dados que durante todo esse período chuvoso ocorrem fortes processos de lixiviação com liberação de arsênio para o ambiente e contribuem ainda hoje para os teores elevados de arsênio evidenciados nesse estudo.

4.7 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS ÁGUAS DE CONSUMO DA POPULAÇÃO RESIDENTE NO ENTORNO DA ÁREA INDUSTRIAL DA ICOMI

Durante a segunda campanha de amostragem foram coletadas 27 amostras de águas identificadas como de consumo humano nas comunidades próximas a área industrial da ICOMI (Comunidade do Elesbão, Comunidade do Matapi, Rua Delta e Rua da Piçarreira). As análises apontaram uma média de 4,67 $\mu\text{g/L}$ de arsênio total, valor que não indica nenhuma anormalidade se considerarmos como critérios de avaliação os limites toleráveis para águas de consumo estabelecidos pela FUNASA e OMS que hoje estão fixados em 10 $\mu\text{g/L}$.

Entretanto, essas amostras de água de consumo foram também avaliadas quanto a qualidade, considerando-se outros parâmetros físico-químicos (Tabela 4.7). Dois parâmetros chamam atenção: o primeiro é a turbidez das águas de consumo, com valor médio cerca de 5 vezes maior que os níveis estabelecidos pela OMS e FUNASA; o segundo são os níveis de ferro que são o dobro dos valores máximos permitidos pelas instituições reguladoras. Os demais parâmetros (pH, sólidos totais dissolvidos, nitrito, nitrato, sulfato e manganês) apresentaram valores dentro dos limites toleráveis e, portanto, são totalmente coerentes com as normalizações vigentes da FUNASA e OMS.

Tabela 4.7: Comparação entre resultados de parâmetros físico-químicos e os Valores Máximos Permitidos (VMP) pela OMS e FUNASA para águas de consumo humano.

Parâmetro Analisado	Média de 27 amostras	OMS	FUNASA
Ph	6,20	6,5-9,0	6,0-9,5
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	25	1000	1000
Turbidez (UT)	24	5	5
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,07	10	10
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0,002	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	13	250	250
As (µg/L)	4,67	10,0	10,0
Fe (µg/L)	744	300	300
Mn (µg/L)	68	100	100

4.8 DISCUSSÃO GEOQUÍMICA DA TRAJETÓRIA DO ARSÊNIO

O esquema apresentado na Figura 4.10 é uma tentativa de delinear a discussão sobre a trajetória do arsênio oriundo do minério de manganês, extraído da Serra do Navio, até os impactos ambientais ocorridos na área industrial da ICOMI, no município de Santana, incluindo a avaliação das águas de consumo da população de seu entorno.

Na Serra do Navio, segundo Scarpelli (2002) foi registrada a ocorrência de gnaisses e granitos, lavas máficas metamorfasadas em fácies anfibolito, duas unidades de sedimentos metamorfasadas em xistos e mármore e níveis de mármore manganésíferos nas unidades inferiores, todas com idade precambriana. Devido a pluviosidade, as altas temperaturas e a acidez das águas, essas rochas estão intensamente decompostas, com as alterações chegando a mais de 100 m de profundidade. Nessas condições, durante a alteração, muitos elementos químicos das rochas, como K, Na, Ca e outros, são removidos com a água do subsolo. Outros elementos como Fe, Al e Mn, após dissolução inicial permanecem em forma solúvel ou formam colóides que posteriormente cristalizam-se como óxidos e hidróxidos num processo que chega a formar laterita, bauxita ou minério de manganês. Vários elementos, como As e Co, podem ser retidos e concentram-se nos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês.

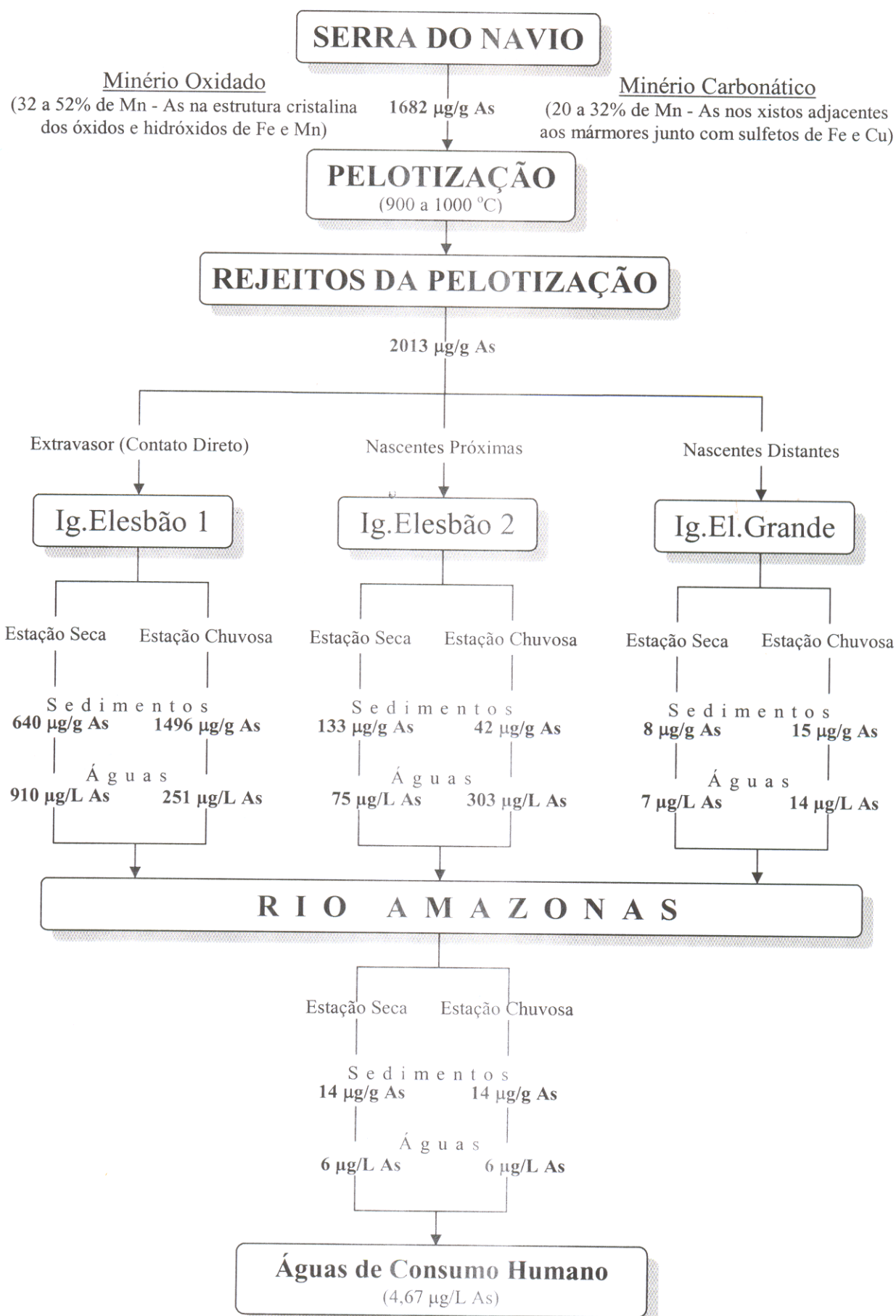


Figura 4.10: Trajetória do As oriundo do minério de Mn no estado do Amapá.

Entre os minérios de manganês oriundos da Serra do Navio, registra-se a ocorrência de dois tipos: um primário, formado pelas camadas do mármore manganífero, e um secundário, formado por massas de óxidos e hidróxidos de manganês. O minério carbonático de manganês (20 a 32% de Mn) ocorre em profundidade inferior ao nível freático e contém carbonato (rodocrosita) e silicatos (espessartita e tefroita), além de quantidades traço de sulfetos de Zn, Co e Ni. Os xistos adjacentes aos mármore contém quantidades traço de sulfetos de Fe e Cu, os quais possuem concentrações traços de As. O minério oxidado de manganês (32 a 52% de Mn) é formado pelos processos de intemperização dos mármore manganíferos, num processo que atualmente ainda ocorre. Quando a rocha é decomposta e a maioria dos demais elementos é removida em solução, o Mn é oxidado pelas águas pluviais, hidrolizado e após passagem por uma fase coloidal deposita-se como óxidos e hidróxidos nos espaços ocupados anteriormente pelos carbonatos e silicatos. O minério óxido é constituído de minerais manganíferos, como pirolusita, psilomelana (atualmente romanectita) e litiofrita, associados a quantidades menores de goethita, gibbsita, argilo-minerais, quartzo e outros minerais secundários. O As derivado das rochas próximas ao mármore, poderia estar retido na estrutura cristalina dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Pelo fato de terem sido formados nas condições supergênicas, os minerais do minério oxidado são muito estáveis e o As neles contidos não é liberado em condições normais, existindo inclusive boa relação entre os teores de Mn e As, na qual o minério de 48% de Mn contém teores de 0,17 a 0,18% de As (Scarpelli 2002).

Após a pelotização, processo desenvolvido na área industrial da ICOMI no município de Santana, os rejeitos desse processo apresentavam teores de As ligeiramente superiores aos valores encontrados no minério bruto (2013 µg/g). Nesse resumo da trajetória do As enfocamos de maneira prática três drenagens: a primeira, o igarapé Elesbão 1 que apresenta contato direto entre sua nascente e um extravasor proveniente da antiga bacia de resíduos; a segunda, o igarapé Elesbão 2 cuja nascente está próxima a antiga bacia de decantação, mas não apresenta nenhuma forma de contato direto. Entretanto, essa drenagem mantém contato de forma direta com o igarapé Elesbão 1 através de alguns canais comunicantes entre as drenagens; a terceira, o igarapé Elesbão Grande, cujas nascentes estão distantes da antiga bacia de resíduos finos, mas apresenta um eventual canal comunicante com o igarapé Elesbão 2 durante a maré cheia.

O igarapé Elesbão 1, foi sem dúvida o mais impactado e apresentou concentrações irregulares de As em águas e sedimentos entre as estações seca e chuvosa. Na estação seca, os

teores médios de As foram de 640 $\mu\text{g/g}$ em sedimentos e 910 $\mu\text{g/L}$ de As nas águas superficiais, enquanto, na estação chuvosa, os teores médios de As são de 1496 $\mu\text{g/g}$ nos sedimentos e 271 $\mu\text{g/L}$ nas águas superficiais. Essa tendência de maiores concentrações de As em águas na estação seca e sedimentos na estação chuvosa não é refletida no igarapé Elesbão 2, onde ocorre exatamente uma tendência inversa, apresentando teores médios de As na estação seca de 133 $\mu\text{g/g}$ nos sedimentos e 75 $\mu\text{g/L}$ nas águas superficiais, enquanto, na estação chuvosa, 42 $\mu\text{g/g}$ nos sedimentos e 303 $\mu\text{g/L}$ nas águas superficiais. No caso das águas superficiais, esses resultados têm explicação numa característica geográfica específica da área. No período chuvoso, aumenta consideravelmente o fluxo de águas em ambas as drenagens tornando maior a comunicação entre as mesmas e podendo sugerir que os teores de As estão mais dispersos, pois as concentrações são muito próximas nas duas drenagens. No caso dos sedimentos, esses resultados podem ser atribuídos a maior lixiviação dos rejeitos no período chuvoso aumentando consideravelmente os teores de As nos sedimentos do igarapé Elesbão 1.

Os teores de As, em águas e sedimentos, no igarapé Elesbão Grande não são considerados anormalidades, estando próximos a média regional. Contudo, está claro que no período chuvoso esses valores são ligeiramente superiores, fato que pode estar relacionado também ao aumento do fluxo de águas na única comunicação com o igarapé Elesbão 2.

Na trajetória dessas três drenagens ocorre, como já discutido anteriormente, a dispersão dos teores de As até o encontro das mesmas com o rio Amazonas. No canal norte da foz do rio Amazonas não foram observadas alterações significativas em águas e sedimentos em ambas as estações, seca e chuvosa, o que sugere que o mesmo não sofre influência dos impactos registrados nos igarapés Elesbão 1 e 2. Essas drenagens, muito pequenas, representam muito pouco ao longo da grande trajetória desse rio cujas nascentes estão nos Andes.

Considerando-se que a principal via de ingestão de compostos de arsênio é a água, foram avaliadas as águas consumidas pelos moradores que residem nas margens desses igarapés e na confluência com o rio Amazonas. Os resultados não apresentaram teores significativos de As que possam trazer necessariamente riscos à saúde da população (4,67 $\mu\text{g/L}$), ressaltando-se que os mesmos normalmente ingerem água do rio Amazonas e a mesma passa por alguns tratamentos, como o uso de misturas químicas e deposição de resíduos sólidos. Alguns casos, incluídos na média de As em águas de consumo humano, eram águas subterrâneas obtidas através de poços artesianos.

5. CONCLUSÕES

As metodologias desenvolvidas para determinação de arsênio em amostras ambientais, já detalhadas no Capítulo 3, foram significativas e elevam a capacidade técnica e científica da região, possibilitando avanços que possibilitem pesquisas integradas entre saúde e meio ambiente (geologia médica).

Outras metodologias já estão em fase de aperfeiçoamento para determinação de arsênio em amostras de urina, peixes e vegetais, ampliando a possibilidade de entendimento da toxicinética do arsênio em compartimentos ambientais e biológicos. Contudo, esses primeiros passos ainda precisam ser aprimorados com procedimentos que permitam a especiação, pois, como foi relatado na revisão bibliográfica apresentada no Capítulo 2, a toxicidade do arsênio é diferenciada entre as espécies inorgânicas e orgânicas.

O armazenamento dos rejeitos do processo de pelotização na bacia de decantação foi realmente inadequado e trouxe como conseqüências graves a contaminação com teores elevados de arsênio das nascentes dos igarapés Elesbão 1 e Elesbão 2, afetando águas e sedimentos. Porém, devido a condições físicas da área em estudo a extensão desses impactos limita-se a essas drenagens com significativa dispersão no sentido das nascentes para o rio Amazonas, não sendo registradas alterações significativas em outras drenagens estudadas (igarapés Elesbão Grande e Matapi-miri e rios Matapi e Amazonas).

As avaliações dos teores de arsênio em drenagens não impactadas contribuem também para o estabelecimento de teores médios regionais em conjunto com os trabalhos de Konhauser et al. (1994) e McClain et al. (2001}, mas para se chegar ao *background* amazônico de arsênio em águas e sedimentos.

Confirmou-se que as águas de consumo humano das comunidades do entorno da Área Industrial da ICOMI não foram afetadas apresentando níveis considerados normais de arsênio e outros parâmetros físico-químicos (pH, sólidos totais dissolvidos, turbidez, nitrito, nitrato, sulfato e manganês) quando comparados aos limites estabelecidos pela FUNASA e OMS, entretanto, essas águas na sua grande maioria não puderam ser classificadas como potáveis devido às análises microbiológicas que identificaram quantidades significativas de coliformes totais e fecais. Isso retrata as situações sanitárias precárias da comunidade cujo atendimento com rede pública de abastecimento de águas é insuficiente e contrasta com técnicas impróprias de

tratamento. Nessas comunidades os rios e igarapés funcionam como depósitos de diversos dejetos além do destino final das latrinas. Há necessidade nesse caso de ações de educação ambiental que venham a orientar uma melhor relação entre o homem e seu ambiente.

As análises dos perfis de sedimentos indicaram que a contaminação por arsênio afetou e continua afetando as características originais dos igarapés Elesbão 1 e 2, fato observado em profundidade com teores decrescentes de arsênio e confirmado com a observação dos processos de lixiviação das pilhas de rejeitos e minério que continuamente transportam, principalmente no período chuvoso, efluentes ricos em arsênio, como pode ser observado nos resultados dos pontos 27 e 28 da amostragem realizada em maio de 2002. Ou seja, remover as pilhas de rejeitos da antiga bacia de decantação e depositá-las mais ao norte da área industrial apenas amenizou os impactos, não cessando os mesmos.

Outros estudos complementares devem ser realizados como a avaliação dos níveis de As em águas subterrâneas e o monitoramento dos teores de As no organismo da população residente no entorno da área industrial da ICOMI, apesar que não foram identificadas alterações na principal via de ingestão, no caso as águas de consumo.

Sugere-se que na área ocorram acompanhamentos contínuos dos níveis de As no ambiente como forma de proteção dessa população que reside próximo à antiga bacia de decantação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANAWAR, H.M.; AKAI, J.; MOSTOFA, K.M.G.; SAFIULLAH, S.; TAREG, S.M. 2002. Arsenic Poisoning in groundwater. Health risk geochemical sources in Bangladesh. *Enviromental International*, 27:597-604.
- ANDERSON, K.A. & ISAACS, B. 1995. Simultaneous Determination of Arsenic, Selenium, and Antimony in Environmental Samples by Hydride Generation for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Journal of AOAC International*, 78 (4):1055-1060.
- ARMIENTA, M.A.; VILLASENOR, G.; RODRIGUES, R.; ONGLEY, L.K.; MANGO, H. 2001. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology*, 40(4-5):571-581.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1993. *Toxicological Profile for Aresenic*. Atlanta, Department of Health & Human Services, 175p.
- BALUJA-SANTOS, C. & GONZALES-PORTAL, A. 1992. Application of hydride generation to atomomic-absorption spectrometric analysis of wines and beverages: a review. *Talanta*, 39(4):329-339.
- BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J., DE LA GUARDIA, M. 2000. Especificação de Arsênio – Uma Revisão. *Química Nova*, 23(1):58-70.
- BAYONA, J.M. 2000. Supercritical fluid extraction in speciation studies. *Trends in Analytical Chemistry*, 19(2,3):107-112.
- BEACH, L.M. 1992. Determination of As, Sb and Se in difficult environmental samples by hydride generation. *Varian Instruments at Work*, AA-90.
- BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; RAWLINS, B.; MATSCHULLAT, J. 2000. Arsenic in Water and Sediment in the Iron Quadrangle, State of Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(3):554-557.
- BRADLEY, P.M. & CHAPELLE, F.H. 1993. Arsenate Inhibition of Denitrification in Nitrate Contaminated Sediments. *Soil Biological Chemistry*, 10:1459-1462.
- BURGUERA, M. & BURGUERA, J.L. 1997. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Talanta*, 44:1581-1604.

- CAMPBELL, A.D. 1992. A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy. *Pure & Applied Chemistry*, 64(2):227-244.
- CERVERA, M.L.; LOPEZ, J.C.; MONTORO, R. 1994. Determination of Arsenic in Orange Juice by Dry Ashing Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Microchemical Journal*, 49:20-26.
- DEDINA, J. & TSALEV, D.L. 1995. *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Orchester, John Wiley & Sons, p.183-245.
- DÍAZ-BARRIGA, F.; SANTOS, M.A.; MEJÍA, J.J.; BATRES, L.; YÁÑEZ, L.; CARRIZALES, L.; VERA, E.; DEL RAZO, L.M.; CEBRIÁN, M.E. 1993. Arsenic and Cadmium Exposure in Children Living Near a Smelter Complex in San Luis Potosi, Mexico. *Environmental Research*, 62:242-250.
- D'ILIO, S.; ALESSANDRELLI, M.; CRESTI, R.; FORTE, G.; CAROLI, S. 2002. Arsenic content of various types of rice as determined by plasma-based techniques. *Microchemical Journal*, 73:195-201.
- DISSANAYAKE, C.B. & CHANDRAJITH, R. 1999. Medical geochemistry of tropical environments. *Earth-Science Reviews*, 47:219-258.
- DRUMMOND, J.A. 2001. *Investimentos privados, impactos ambientais e qualidade de vida num empreendimento mineral amazônico: o caso da mina de manganês de Serra do Navio (Amapá)*. Rio de Janeiro, Fundação Osvaldo Cruz.
- FUNASA (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE-MS). 2001. Portaria nº 1.469: Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. Brasília, FUNASA.
- GARCIA, A.M.; URIA, J.E.S.; SANZ-MEDEL, A. 1989. *Determination of Arsenic in the Organic Phase by Coupling Continuous Flow Extraction – Hydride generation With Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry*.
- GOERING, P.L.; APOSHIAN, H.V.; MASS, M.J.; CEBRIÁN, M.; DECK, B.D.; WAALKES, M.P. 1999. The Enigma of Arsenic Carcinogenesis: Role of Metabolism. *Toxicological Sciences*, 49:5-14.
- GONG, Z.; LU, X.; MA, M.; WATT, C.; LE, X.C. 2002. Arsenic Speciation Analysis. *Talanta*, 58:77-96.

- GOVERNO DO ESTADO DO AMAPÁ. 2002. Site Institucional, Disponível <<http://www.amapa.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2002.
- GUERIN, T.; ASTRUC, A.; ASTRUC, M. 1999. Speciation of arsenic and selenium compounds by HPLC hyphenated to specific detectors: a review of the main separation techniques. *Talanta*, 50:1-24.
- HARRINGTON, J.M.; FENDORF, S.E.; ROSENZWEIG, R.F. 1998. Biotic Generation of Arsenic(III) in Metal(loid)-Contaminated Freshwater Lake Sediments. *Environmental Science & Technology*, 32:2425-2430.
- HEONIG, M. & KERSABIEC, A.M. 1996. Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods present status. *Spectrochimica Acta*, Part. B, 51.
- HOROWITZ, A.J. 1986. Trace Metal Analysis of Rocks and Sediments by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy. *Varian Instruments at Work*, AA-64.
- HUSSAM, A.; ALAUDDIN, M.; KHAN, A.H.; RASUL, S.B.; MUNIR, A.K. 1999. Evaluation of Arsine Generation in Arsenic Field Kit. *Environmental Science Technology*, 33:3686-3688.
- KIRK, R.E. & OTHMER, D.F. 1992. *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York, John Wiley & Sons, Inc, p. 624-658.
- KLAUE, B. & BLUM, J.D. 1999. Trace Analyses of Arsenic in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: High Resolution versus Hydride Generation. *Analytical Chemistry*, 71:1408-1414.
- KONHAUSER, K.O.; FYFE, W.S.; KRONBERG, B.I. 1994. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. *Chemical Geology*, 111:155-175.
- LOBINSK, R. & MARCZENKO Z. 1996. *Spectrochemical Trace Analysis for Metals and Metalloids*. Amsterdam, Elsevier, p. 303-327.
- MACCLAIN, E.M.; VICTORIA, R.L.; RICHEY, J.E. 2001. *The Biogeochemistry of the Amazon Basin*. New York, Oxford University Press.
- MANDAL, B.K. & SUSUKI, K.Y. 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58:201-235.
- MATSCHULLAT, J. 2000. Arsenic in the geosphere – a review. *The Science of the Total Environment*, 249:297-312.

- MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. 2000. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, 15(2):193-202.
- MOFFET, J. 1988. The determination of arsenic in non-silicate geological ore samples using a vapor generation accessory. *Varian Instruments at Work*, AA-64.
- MOORE, D.F.; FICKLIN, W.H.; JOHNS, C. 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environmental Science Technology*, 22(4):432-437.
- NHAM, T. & BRODIE, K. 1989. Arsenic in soil and coal fly ash by Zeeman graphite furnace and vapor generation. *Varian Instruments at Work*, AA-87.
- NICKSON, R.T.; MCARTHUR, J.M.; RAVENSCROFT, P.; BURGESS, W.G.; AHMED, K.M. 2000. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, 15:403-413.
- NRC (NATIONAL RESEARCH COUNCIL). 1999. *Arsenic in Drinking Water*. Washington, National Academic Press.
- PAOLIELLO, M.M.B.; DE CAPITANI, E.M.; CUNHA, F.G.; MATSUO, T.; CARVALHO, M.F.; SAKUMA, A.; FIGUEIREDO, B.R. 2002. Exposure of Children to Lead and Cadmium from a Mining Area of Brazil, *Environmental Research*, 88(2):120-128.
- QUINÁIA, S.P. & ROLLEMBERG, M.C.E. 2001. Selective Reduction of Arsenic Species by Hydride Generation – Atomic Absorption Spectrometry. Part 2 – Sample Storage and Arsenic Determination in Natural Waters. *Journal Brazilian Chemical Society*, 12(1):37-41.
- RASMUSSEN, L. & ANDERSEN, K.J. *Environmental Health and Human Exposure Assessment*, Geneva, WHO, 2002. Disponível em <http://www.who.int/water_sanitation_health/Arsenic/ArsenicUNReptoc.htm>. Acesso em: 06 ago.
- RAU, I.; GONZALO, A.; VALIENTE, M. 2002. Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation. Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions. *Reactive & Functional Polymers*, (no prelo).
- REIMANN, C. & CARITAT, P. 1998. *Chemical Elements in the Environment*: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Berlin. Springer.
- RHODE, G.M. *Geoquímica Ambiental e Estudos de Impacto*. São Paulo, Signus Editora, 2000.

- SAAD, A. & HASSANIEN, M.A. 2001. Assessment of arsenic level in the hair of the nonoccupational Egyptian population: Pilot study. *Environmental International*, 27:471-478.
- SAMANTA, G.; CHOWDHURY, T.R.; MANDAL, B.K.; BISWAS, B.K.; CHOWDHURY, U.K.; BASU, G.K.; CHANDA, C.R.; LODH, D.; CHAKRABORTI, D. Fluoride generation atomic absorption spectrometry for determination of arsenic in water and biological samples from arsenic-affected districts of West Bengal, India and Bangladesh. *Microchemical Journal*, 62:174-191.
- SANTOS, E.O.; BRABO, E.S.; FAIAL, K.F.; SÁ, G.C.; LIMA, M.O.; MASCARENHAS, A.F.S.; SÁ, L.L.; JESUS, I.M.; OLIVEIRA, M.C.; ARAÚJO, P.P. 2000. *Avaliação Preliminar de Dados de Saúde e Ambiente na Cidade de Santana-AP*. Belém, Pará, (Relatório Preliminar).
- SANZ-MEDEL, A. 1996. *Espectrometria Atômica Analítica – Presente y futuro*. Barcelona, Fronteras de La Química Analítica.
- SCARPELLI, W. 2002. *Arsênio do Minério de Manganês da Serra do Navio*. In: SEMINÁRIO: 50 Anos de Mineração Industrial na Amazônia, Macapá, NAEA.
- SILVA, A.P.; SANTOS, E.O.; BRABO, E.S.; CÂMARA, V.M.; MASCARENHAS, A.F.S.; JESUS, I.M.; FAIAL, K.F.; LOUREIRO, E.C.B. 2000. Contribuição ao Estudo da Poluição por Mercúrio no Estado do Acre, Brasil. *Revista Saúde e Ambiente*, 3(1,2):34-42.
- SMEDLEY, P.L. & KINNIBURGH, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, prelo.
- SMITH, A.H.; ARROYO, A.P.; MAZUNDER, D.N.; KOSNETT, M.J.; HERNANDEZ, A.L.; BEERIS, M.; SMITH, M.M.; MOORE, L.E. 2000. Arsenic-induced skin lesions among Atacamenos people in Northern Chile despite good nutrition and centuries of exposure. *Environmental Health Perspective*, 108:617-620.
- SPINI, G.; PROFUMO, A.; SOLDI, T. 1985. Voltametric Determination of Some Organic Compounds of Arsenic Reduced at the Mercury Electrode. *Analytica Chimica Acta*, 176:291-296.
- SULLIVAN, K.A. & ALLER, R.C. 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9):1465-1477.

- TAMAKI, S. & FRANKENBERGER, W.T. 1992. *Environmental Biochemistry of Arsenic*. New York, Springer-Verlag.
- USEPA. 1994. Arsenic (*Atomic Absorption, Furnace Technique*). USEPA:Método 7060-A. Site Institucional, Disponível <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 10 ago. 2002.
- VAHTER, M. 1994. Review: species differences in the metabolism of arsenic compounds. *Applied Organometallic Chemistry*, 8:175-182.
- VAHTER, M. 2002. Mechanisms of Arsenic biotransformation. *Toxicology*, 181-182:211-217.
- VAHTER, M.; BERGLUND, M.; AKESSON, A.; LIDEN, C. 2002. Metals and Women's Health. *Environmental Research Section A*, 88:145-155.
- VALBERG, P.A.; BECK, B.D.; BOWERS, T.S.; KEATING, J.L.; BERGSTROM, P.D.; BOARDMAN, P.D. 1997. Issues in Setting Health-Based Cleanup Levels for Arsenic in Soil. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26:219-229.
- WEY, L.; GUPTA, P.; HERNANDEZ, R.; FARHAT, F. 1999. Determination of Ultratrace Selenium and Arsenic at Parts-per-Trillion in Environmental and Biological Samples by Atomic Fluorescence Spectrometry with Flow Injection Hydride Generation Technique. *Microchemical Journal*, 62:83-98.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). 2001. *Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds*. Geneva, World Health Organization.
- WILLIAMS, M. 2001. Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology*, 40(3):267-278.