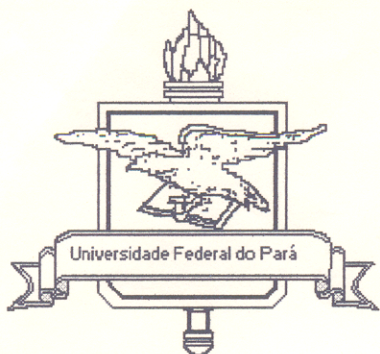




Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**DIAGNÓSTICO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL GERADA PELA
ATIVIDADE MINERÁRIA SOBRE OS RIOS SÚCIO, MICO E
SINECAPA. NICARÁGUA.**

TESE APRESENTADA POR

GERARDO ALFONSO SILVA VELÁSQUEZ

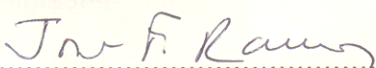
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de **GEOQUÍMICA**

Data de Aprovação 19 / 05 / 1995

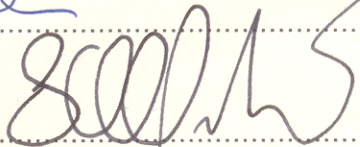
Comitê de Tese:


.....
NORBERT FENZL

(Orientador)


.....
JOSÉ FRANCISCO DA FONSECA RAMOS


.....
MARTIN KRALIK


.....
SALVADOR MONTENEGRO GUILLEN

BELÉM

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**DIAGNÓSTICO DA CONTAMINAÇÃO
AMBIENTAL GERADA PELA ATIVIDADE
MINERÁRIA SOBRE OS RIOS SÚCIO, MICO E
SINECAPA. NICARÁGUA.**

**TESE APRESENTADA POR
GERARDO ALFONSO SILVA VELÁSQUEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL À OBTENÇÃO DE GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS NA ÁREA DE GEOQUÍMICA**

**BELÉM
1994**

À memória dos meus Pais,
ao meu filho,
a minha esposa e
os meus irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao Governo da Austria pelo financiamento da Bolsa de Estudos e do Projeto de Pesquisa que permitiu o desenvolvimento da Tese de Mestrado.

Ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará por permitir os nossos estudos.

Aos Professores do Curso da Pos-Graduação em Geologia e Geoquímica pela transmissão dos seus conhecimentos.

À Asociación Nacional de Geólogos y Profesionales Afines (ANGPA) pelo *apoio brindado durante os nossos estudos*.

Ao Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos (CIRA) da Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (UNAN) por nos permitir o uso dos seus laboratório e de todo seu acervo bibliográfico.

À Empresa Minera La Libertad, através de seus funcionários pelo seu apoio no período da amostragem e suas explicações sobre os processos de extração do ouro. Especialmente ao seu Gerente, Eng. Alejo Oliva, ao Diretor de Geologia, Eng. Ventcho Spassov, e ao Diretor do Plantel Metalúrgico, Eng. Helio Rodríguez.

Ao Geólogo Marvin Valle, amigo e colaborador na etapa da pesquisa bibliográfica.

A Jack Moncada, por a sua ajuda na etapa de amostragem na área de Santa Rosa del Peñón.

A Mauricio Rivas por seu apoio na etapa de amostragem.

Aos funcionários do CIRA pelo apoio brindado na etapa de laboratório, especialmente aos colegas Lic. Julio Lacayo, Eng. Katia Montenegro, Eng. Francisco Picado, MSc. Junette Molina, Sr. Edwin Mejía, e Sr. Miguel García.

Ao amigo e grande colaborador MSc. Mauricio Lacayo.

A Noemí Albuquerque, esposa, colaboradora e impulsora dos estudos e da pesquisa.

Ao senhor Karl Bagwell pela revisão do resumo na versão da língua inglesa.

Ao técnico bibliotecário Hélio Braga pela dedicação na normalização da tese.

Ao MSc. Salvador Montenegro G. Diretor do CIRA, co-orientador na pesquisa e membro da banca examinadora da Tese, por suas apreciações para aumentar o nível técnico da mesma.

Aos professores Dr. José Francisco da F. Ramos e Dr. Martin Kralik, membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões ao texto final.

Especiales agradecimentos para uma pessoa que sem a sua participação não poderia ter acontecido os nossos estudo nem a nossa investigação, ao amigo e orientador Dr. Norbert Fenzl.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	4
1. INTRODUÇÃO.....	7
1.1 ANTECEDENTES.....	7
1.1.1 Breve história da atividade mineral nas áreas de estudo.....	7
1.1.2 Estudos anteriores.....	10
1.1.3 Área de La Libertad - Santo Domingo.....	12
1.1.4 Área de Santa Rosa del Peñón - La India.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	15
1.2.1 Gerais.....	15
1.2.2 Específicos.....	15
2. GENERALIDADES SOBRE AS ÁREAS DE ESTUDO.....	17
2.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS GEOGRÁFICAS.....	17
2.1.1 Área de La Libertad - Santo Domingo.....	17
2.1.2 Área de Santa Rosa del Peñón - La India.....	19
2.2 CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS.....	20
2.2.1 La Libertad - Santo Domingo.....	20
2.2.2 Santa Rosa del Peñón - La India:.....	20
2.3 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS.....	21
2.3.1 La Libertad - Santo Domingo.....	21
2.3.2 Distrito de Santa Rosa del Peñón - La India.....	24
3. CARATERIZAÇÃO DAS FONTES DE CONTAMINAÇÃO E DOS CONTAMINANTES.....	26
3.1 MERCÚRIO.....	26
3.1.1 Generalidades.....	26
3.1.2 Populações de alto risco ou com alta sensibilidade ao mercúrio.....	28
3.1.3 Ocupações com alto risco de exposição ao mercúrio.....	28
3.1.4 Propriedades físico-químicas.....	29
3.1.5 Potencial tóxico do mercúrio.....	30

3.1.5.1 Absorção, distribuição e eliminação	30
3.1.5.2 Espécies do mercúrio.....	31
3.1.5.3 Relação com outras substâncias	33
3.1.6 Limites de exposição ao mercúrio	33
3.1.6.1 Limites ocupacionais	34
3.1.6.2 Limites ambientais	34
3.1.6.3 Índices biológicos de exposição recomendados	34
3.2 CHUMBO	35
3.2.1 Generalidades	35
3.2.2 Formas gerais de exposição ao chumbo	36
3.2.3 Potencial tóxico do chumbo	37
3.2.3.1 Absorção, distribuição e eliminação.....	37
3.2.3.2 Formas de apresentação do chumbo.....	39
3.2.3.3 Interação com outras substâncias	39
3.2.4 Concentrações limites	40
3.2.5 Doenças associadas	40
3.3 CIANETOS	41
3.3.1 Generalidades	41
3.3.2 Compostos de Cianetos	42
3.3.3 Potencial tóxico dos Compostos de Cianeto	43
3.3.4 Eliminação dos Cianetos	45
3.4 FONTES E USOS DOS POLUENTES NAS ÁREAS DE ESTUDO.....	47
3.4.1 "Bateria de moinhos de martelos"	47
3.4.2 "Rastra"	48
3.4.3 "Molinetes"	49
3.4.4 "Panela" ou Cuia	49
3.4.5 Processo metalúrgico na Empresa Minera La Libertad.....	50
 4 ESTUDO NAS BACIAS DOS RIOS MICO E SINECAPA.....	 53
4.1 METODOLOGIA DE CAMPO	53
4.1.1 Introdução	53
4.1.2 Amostragem.....	53
4.1.3 Determinação das vazões	55
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	57
4.2.1 Determinação de cianeto em água.....	57
4.2.2 Determinação de mercúrio em água, sedimentos, cabelos e solos	57
4.2.3 Determinação de chumbo em água, sedimentos e solos.....	57
4.2.4 Demanda bioquímica de oxigênio	57
4.2.5 Demanda química de oxigênio	57

4.2.6 Determinação de condutividade, pH, temperatura e turbidez.....	58
4.2.7 Determinações dos íons principais	58
5 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO DOS DADOS	60
5.1 TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	60
5.2 ÁREA DE SANTO DOMINGO	60
5.2.1 Resultados de mercúrio.....	60
5.2.2 Resultados de chumbo.....	70
5.3 ÁREA DE LA LIBERTAD.....	77
5.3.1 Resultados de mercúrio.....	77
5.3.2 Resultados de chumbo.....	86
5.3.3 Resultados de cianeto.....	89
5.4 ÁREA DE SANTA ROSA DEL PEÑÓN	97
5.4.1 Resultados de mercúrio.....	97
5.4.2 Resultados de chumbo.....	103
5.5 MERCÚRIO EM CABELO.....	107
5.6 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS DOS RIOS SUCIO, MICO E SINECAPA.....	112
5.6.1 Rio Sucio	112
5.6.2 Rio Mico.....	112
5.6.3 Rio Sinecapa	116
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	117
7 SUGESTÕES	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
ANEXOS.....	126
ANEXO A DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS	126
ANEXO B CRITÉRIOS RECOMENDADOS PELA ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE.....	135
ANEXO C NORMAS BRASILEIRAS DE CONTAMINAÇÃO.	136

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido em duas regiões mineiras da Nicarágua: La Libertad - Santo Domingo e Santa Rosa del Peñón.

Durante mais de um século se desenvolve a atividade minerária na área de La Libertad - Santo Domingo. Durante este tempo foram descarregados no ambiente no mínimo 40 toneladas de mercúrio e 10 toneladas de chumbo. Grandes mudanças morfológicas e paisagísticas ocorreram nesta região como produto da extração irracional da floresta para a construção das estruturas das minas subterrâneas e das casas dos povoados.

Em consequência desta atividade os rios foram contaminados por mercúrio, chumbo e cianeto. A remoção da cobertura vegetal e o desmatamento na área provocaram a diminuição das chuvas e o aumento considerável da erosão dos solos e da turbidez das águas dos rios.

Atualmente há uma forte demanda de água potável em alguns povoados próximos ao rio Mico. A população da região resiste ao uso das águas deste rio por considera-lo contaminado. Por outro lado, estudos hidrogeológicos realizados em busca de água subterrânea não aportaram resultados positivos. Deste modo, a solução do problema de abastecimento de água nestes povoados está intrinsecamente ligada à qualidade das águas do rio Mico.

Outra região afetada pela atividade de mineração é a de Santa Rosa del Peñón, onde os trabalhos foram desenvolvidos visando a determinação da contaminação atual e a comparação dos resultados das duas áreas estudadas.

O presente trabalho tem como objetivo fazer um diagnóstico do estado atual da contaminação nos rios Sucio, Mico e Sinecapa por mercúrio, chumbo e cianetos para poder dimensionar os riscos que o consumo destas águas representa para a saúde da população local.

Para a execução do trabalho foram realizadas duas campanhas de amostragem, a primeira em maio-junho/1993 e a segunda em dezembro/93-janeiro/1994.

Foram coletadas 76 amostras de água e sedimento nas duas campanhas. Foi construído e amostrado um poço, onde antigamente se depositavam os resíduos de uma planta de amalgamação do ouro contendo mercúrio, amostras de solo em quintais de casas, onde atualmente desenvolve-se a atividade garimpeira. Para determinar a contaminação do lençol freático na área de Santa Rosa del Peñón foram coletadas amostras de água de poços. Para a avaliação do impacto direto causado pelo uso do mercúrio por parte dos garimpeiros foram coletadas 25 amostras de cabelo nas duas regiões. A contaminação gerada pelo uso de cianeto foi determinada apenas na área de La Libertad, com base em 24 amostras coletadas em duas campanhas ao longo do rio Mico e pelo; monitoramento do efluente da Empresa Minera La Libertad.

Os resultados analíticos em relação à contaminação das águas por Hg e Pb em Santo Domingo indicaram dois setores: o primeiro, atingido diretamente pela atividade garimpeira apresentou concentrações até 5 vezes maior do que o background das águas em condições naturais ($1 \mu\text{g Hg/l}$), e o segundo setor sem contaminação significativa.

As águas dos rios Mico e Sucio, com exceção em alguns pontos apresentaram concentrações médias inferiores a $1 \mu\text{g Hg/l}$.

Os teores médios nas concentrações de Hg e Pb em sedimentos foram superiores ao background de áreas não contaminadas ($0,15 \mu\text{g Hg/g}$ e $25 \mu\text{g Pb/g}$).

As concentrações de Hg e Pb no solo apresentaram a tendência de se acumular nas camadas superiores de solo, geralmente formado por argilas.

As amostras de cabelos mostraram a gravidade da utilização do Hg pelos garimpeiros: em 28% das pessoas amostradas determinaram-se concentrações

superiores a 6 µg Hg/g, o nível de tolerância estabelecido pela OMS. Uma das pessoas amostradas apresentou teores de 164 µg Hg/g, que é mais de três vezes o limite considerado perigoso pela OMS.

As águas do rio Mico, nas proximidades dos povoados de San Pedro de Lóvago e Santo Tomás apresentam características aceitáveis para serem tratadas convencionalmente e consumidas pela população.

Mostrou-se importante o desenvolvimento de uma campanha de educação junto aos garimpeiros para se evitar ou diminuir o uso do Hg e se alertar sobre os perigos inerentes do seu uso descuidado e ensinar metodologias menos prejudiciais aos garimpeiros e ao ambiente.

Considera-se importante o estabelecimento de regulamentações ambientais que definam os níveis de responsabilidade das pessoas físicas e jurídicas na preservação do meio ambiente.

ABSTRACT

This study was carried out in La Libertad - Santo Domingo area and Santa Rosa del Peñón, two mining regions in Nicaragua.

For over a century in The La Libertad - Santo Domingo area, heavy mining activity has been practiced . During this time no less than 40 tons of mercury and 10 tons of lead have been discharged into the environment. Great morphologic and landscape changes produced by ore extraction and irrational forest exploitation performed for raw material extraction, for use in underground mine structures and household constructions occurred in this region.

As a consequence of mining activities rivers have been polluted by mercury, lead, and cyanide. Elimination of the vegetal canopy and deforestation in the area resulted in a decrease in precipitation and in a considerable increase in soil erosion and river water turbidity.

At the present time there is a great demand for tap water in villages near the Mico River. Population in the area object to drinking river water because as they fear its contaminants. In the mean time, hydrogeologic surveys for groundwater have yielded no positive results. Therefore Mico River water quality is necessarily associated to water supplies to village dwellers.

Santa Rosa del Peñón has also been affected by mining activities, but only in a small scale. In this region studies were carried out in order to ascertain present day pollution and to compare results from the two study areas.

The current work was aimed to diagnose heavy metal (Hg and Pb) and cyanide pollution in Siquia, Mico and Sinecapa Rivers for the assessment of health hazards derived from water consumption by the population in these areas.

A survey was carried out in May-June/93 and a second survey in December/93-January/94.

Sixty-nine water and sediment samples were collected during the two surveys. A hole was dug and sampled at a mercury-containing-residues former deposition site from a gold-amalgamation plant. Soil samples were collected in backyards that are presently used for minor mining activities.

Water samples from wells were collected in Santa Rosa del Peñón in order to ascertain watertable pollution. 25 hair samples were collected in the two areas to assess the direct minor-mining impact caused by mercury use.

Cyanide pollution was ascertained based on two surveys with a total of 24 water samples collected along Mico River and by monitoring the effluent of Empresa Minera La Libertad.

Analytical results related to mercury and lead pollution in Santo Domingo revealed two zones; the first directly affected by minor mining activities presented mercury levels up to fivefold concentrations found in natural waters ($1\text{ }\mu\text{g Hg/l}$) and the second with insignificant levels of mercury pollution.

With the exception of few isolated sampling points mercury concentrations in waters of Mico and Sucio Rivers were below $1\text{ }\mu\text{g/l}$.

Mean concentrations of mercury and lead in sediments exceeded background levels ($0,15\text{ }\mu\text{g Hg/g}$ and $25\text{ }\mu\text{g Pb/g}$). Data attained revealed the environmental impact caused by these pollutants in the study area.

Mercury and lead showed trends of accumulation at the top layers in generally clay-formed soils.

Hair samples evidenced the consequences of mercury use by independent miners: 28% of mercury concentrations in the sampled population exceeded tolerance levels established by WHO ($2\text{ }\mu\text{g Hg/g}$). One of the sampled individuals presented mercury levels in his hair of $164\text{ }\mu\text{g/g}$ which is threefold the limit considered as dangerous.

The waters of the Mico River near San Pedro de Lóvago and Santo Tomás villages have acceptable physical and chemical features for drinking waters that need previous conventional treatment.

It is important to carry out an educational program with independent miners in order to avoid or diminish mercury use and to alert them to hazards derived from mercury misuse. It is also important to teach independent miners a methodology less hazardous to them and to the environment.

It is necessary to establish environmental regulations that define responsibility levels of institutions and natural persons as a measure for environmental preservation.

1. INTRODUÇÃO

1.1 ANTECEDENTES

A Nicarágua é um país rico em recursos minerais. Já em 1872 o Eng. Pablo Levy, contratado pelas companhias de mineração de Chontales, escreveu que na época colonial os monarcas espanhóis foram presenteados com réplicas de frutas feitas de ouro maciço (LEVY, 1973).

No entanto, de estas oferendas naturais pouco sobrou, já que a maioria dos recursos tem saído fora do país sem deixar benefícios diretos aos povos destas terras. Além de perder os seus recursos minerais, a atividade mineira na Nicarágua provocou a destruição de grande parte dos seus ambientes naturais. Dois exemplos dos ambientes deteriorados são as áreas de La Libertad - Santo Domingo, Chontales, e Santa Rosa del Peñón, León (Figura 1).

1.1.1 Breve história da atividade mineral nas áreas de estudo

"As relações entre Nicarágua e o ouro se originam no passado, por volta de "descoberta" do Novo Mundo, quando Colombo desceu nas terras alagadas da costa leste da Nicarágua, em 1502. Ele relatou: ...o ouro é excelente... e de ouro se fazem os tesouros, e quem queira que o tenha pode fazer o que quiser no mundo..." (RICE, 1986).

A atividade minerária em La Libertad - Santo Domingo data de 1856, iniciando-se nas jazidas San Juan, Jabalí e Babilónia. O processamento se efetuava mediante métodos rudimentares de amalgamação externa ("bateria de marteiros") e interna ("rastras"), utilizando-se como principal reagente o mercúrio (BELT, 1973).

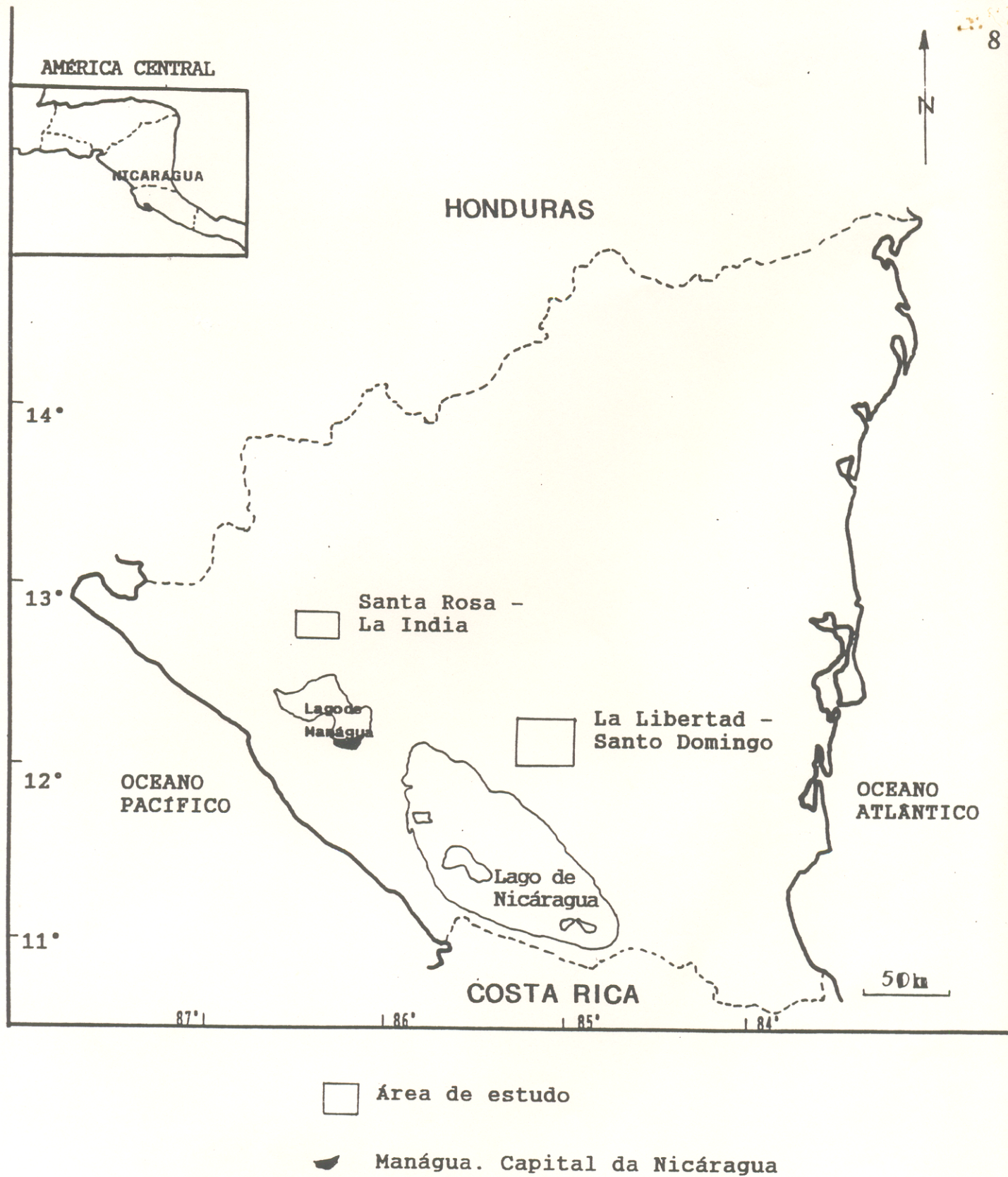


Figura 1. Localização das Áreas de Estudo

A partir de 1902 começa uma extensa exploração mineira através de novas companhias entre elas, El Jabalí, San Gregorio, Esmeralda e Chamarro. Na época existiam ao redor de 4 micro plantas e 30 "rastras", processando aproximadamente 300 toneladas de mineral por dia, pelo método de amalgamação. Se estima que neste período que finaliza em 1928, quando a atividade minerária paralisou temporariamente, foram processados ao redor de 1,5 milhões de toneladas de minério com um conteúdo médio de ouro aproximadamente a 30 gramas por tonelada (SPASSOV, 1990).

Segundo a experiência prática adquirida ao longo destes anos, o processo utiliza quatro partes de mercúrio por uma parte de ouro, perdendo-se nos resíduos cerca do 20 % do mercúrio aplicado. Assim, calcula-se que durante este período foram descarregadas à bacia uma quantidade aproximada de 30 toneladas de mercúrio.

A partir de 1936, foram reiniciadas as operações de mineração com a integração dos processos de cianetação direta e flotação - cianetação em El Jabalí, por exemplo. Entretanto, a amalgamação continuou sendo utilizada nas plantas de Babilónia, Esmeralda, San Miguel e El Chamarro entre outras. Até 1956 foram processadas aproximadamente 500 mil toneladas de minério com concentrações de 22 g Au/t, o que representa uma perda de 25 toneladas de mercúrio e aproximadamente 0,75 toneladas de cianeto para o meio ambiente (SPASSOV, 1994).

Na área de Santa Rosa del Peñón - La India a atividade minerária industrial foi desenvolvida somente entre os anos de 1936 e 1956, com a mesma tecnologia empregada na área de La Libertad - Santo Domingo.

1.1.2 Estudos anteriores

Até o momento da realização deste trabalho não foram encontrados documentos que mostrem qualquer investigação sobre a contaminação ambiental na região de Santa Rosa del Peñón - La India.

Atualmente na área de La Libertad - Santo Domingo foram desenvolvidos os seguintes trabalhos.

SÁNCHEZ & CÁCERES (1983) realizaram as primeiras investigações sobre as causas da morte de peixes e gado na região, após queixas dos povoadores para o INSTITUTO NICARAGÜENSE DE RECURSOS NATURALES (IRENA). Os resultados apontam a responsabilidade por estes problemas "provavelmente" à Empresa Minera La Libertad. Eles afirmam que é "quase seguro" que o problema foi causado pela destruição parcial da barragem de contenção. As principais recomendações feitas indicam a diminuição da quantidade de água vertida no córrego San Miguel o que pode ser obtida a partir da evaporação máxima das águas residuárias do processo que envolve a participação do cianeto e a construção de barragens de contenção impermeabilizadas.

BERGSTRÖM & ESPINOZA (1990) investigaram a capacidade de purificação das barragens de contenção nas áreas de La Libertad e El Limón, outra região com atividade minerária.

Os resultados apontam para uma presença do cianeto nas águas superficiais de La Libertad, com concentrações de cianeto livre acima do limite estabelecido pela O.M.S. (0,1 mg CN/l) para águas potáveis.

Os resultados analíticos sobre os metais pesados não indicam contaminação grave nas áreas estudadas. Nos solos e sedimentos, as concentrações máximas encontradas estão dentro do "background" natural, ou moderadamente superiores.

ADDISON (1991) realizou um trabalho sobre os problemas decorrentes do rompimento da barragem de contenção, em 1990, e recomenda o re-preenchimento

da área destruída com material compactado e ainda uma mudança da tecnologia para "Vat Leaching".

LACAYO et al., (1992) investigaram o nível de contaminação por chumbo e mercúrio das águas e dos sedimentos do rio Mico, através de três campanhas de amostragens.

As concentrações de Hg encontradas nas águas foram, em geral, inferiores ao limite estabelecido pela O.M.S. (1,0 µg/l), com exceção de dois pontos de um total de 17.

Na primeira amostragem as concentrações de chumbo estiveram acima das normas da O.M.S. (50 µg/l). Nas outras duas campanhas as concentrações foram muito mais baixas.

As concentrações de Hg e Pb encontradas por eles nas três campanhas variam muito, possivelmente devido à construção de uma barragem de contenção na área da Empresa Minera La Libertad e à constante remoção dos sedimentos nas camadas superficiais.

GUTIÉRREZ (1994) realizou entre 1992 e 1994 para o Instituto Nicaragüense de Acueductos y Alcantarillados (INAA) amostragens em diferentes pontos ao longo do rio Mico, da Empresa Minera La Libertad até as proximidades de Santo Tomás.

Foram analisadas as concentrações de cianeto, mercúrio, chumbo e cobre em águas do rio Mico. Os resultados apresentados para metais pesados estão dentro do limite permissível, enquanto as concentrações de cianeto em todos os pontos de amostragem estão muito acima das normas estabelecidas pela OMS. Lamentavelmente não há qualquer tipo de avaliação dos resultados encontrados.

Uma avaliação geral dos trabalhos anteriores nas áreas de estudo demonstram a necessidade de se integrarem todos os resultados e se fazer uma investigação mais detalhada.

1.1.3 Área de La Libertad - Santo Domingo

Como efeito da atividade da extração de ouro tem-se produzido uma grave destruição nas bacias dos rios Mico e Sucio, devido não apenas à devastação física dos seus recursos naturais (florestas, solos, fauna, águas superficiais e subterrâneas), mas também à introdução de substâncias químicas altamente nocivas ao ambiente (mercúrio, chumbo e cianeto) e a uma grande quantidade de sedimentos que produzem o contínuo assoreamento dos rios da bacia.

O mercúrio e o chumbo apresentam a tendência de permanecer por períodos longos no ambiente; o cianeto, por sua vez, é rapidamente convertido ao tiocianato, que é relativamente menos tóxico.

Outra consequência da mineração e da agropecuária na área de La Libertad - Santo Domingo é a diminuição das precipitações. Segundo estimativas o rio Mico tem hoje apenas 25 % do volume de água de uns trinta anos atrás. Também um aumento da erosão dos solos orgânicos diminuindo sua capacidade produtiva e aumentando a relação entre a carga de sedimento e o volume de água dos rios.

De acordo com a informação proporcionada pelo CIRA/UNAN (LACAYO et al. 1992), em investigações realizadas sobre a vida orgânica em rios afetados diretamente pela atividade minerária, foram encontradas espécies zoobentônicas apenas em dois pontos de amostragem, o que evidencia o estado de deterioração em que se encontra a bacia atualmente.

Em correspondência à informação obtida dos trabalhadores mineiros mais antigos e segundo cálculos realizados pelos colegas do INMINE (RODRÍGUEZ & SPASSOV, 1994), tomando em consideração que durante quase um século o método de amalgamação foi usado para a extração de ouro, aproximadamente 25 toneladas de mercúrio foram liberados neste ambiente, sem que até hoje fosse feita qualquer avaliação sobre as consequências desta contaminação.

O mercúrio utilizado durante este período continha aproximadamente 20 % de chumbo como impureza, ou seja, aproximadamente cinco toneladas de chumbo foram libertados ao ambiente durante o mesmo período.

A partir de 1982 o processo de extração do ouro mudou para Flotação - Cianetação. No início, os rejeitos foram jogados sem qualquer tratamento aos córregos El Tigre e/ou Santa Fe, provocando uma nova forma de contaminação agora por cianeto e suas impurezas. Posteriormente foi construída uma barragem de contenção dos resíduos do processo de mineração. Em pesquisas realizadas em 1983 por Sánchez & Cáceres, eles reportaram concentrações de cianeto superiores ao limite permissível (0,5 mg/l), chegando aos 0,5 g/l na barragem de contenção (SÁNCHEZ & CÁCERES, 1983).

O Laboratório Central de INMINE estimou que a quantidade de chumbo utilizada durante o processo de cianetação (se utiliza aproximadamente 0,25 kg de acetato de chumbo por dia) é menor que a quantidade de chumbo presente no mercúrio como impureza (M. Godoy, informação verbal).

Mais recentemente a barragem de contenção foi ampliada para aumentar o período de neutralização dos despejos e inicio-se um processo de reciclagem da água para diminuir a quantidade de líquido vertido na bacia.

Anteriormente o rio Mico foi fonte de água potável e de peixes; atualmente as águas não podem ser usadas para fins domésticos, apesar dos graves problemas de abastecimento de água potável em Santo Tomás, Villa Sandino e outras comunidades às margens do rio. O único povoado que atualmente utiliza as águas do rio Mico é San Pedro de Lóvago, ainda que de maneira indireta, através de poços construídos nas margens do rio.

Estima-se que a área total afetada pela atividade minerária em Chontales é de 80 quilómetros quadrados, aproximadamente.

1.1.4 Área de Santa Rosa del Peñón - La India

Nesta região durante vinte anos (1936 - 1956) desenvolveu-se uma atividade de mineração extrativa com características industriais. Estima-se que foram processadas pelo menos 800 mil toneladas de minério com um conteúdo médio de 9,5 g/t de ouro e 10,4 g/t de prata. Isto significa que a extração de ouro na jazida alcançou 8 toneladas (ADUD et al. 1991).

A atividade de garimpagem nesta zona existe desde antes da extração industrial e persiste até hoje. É importante ressaltar que a quantidade de pessoas dedicadas a esta atividade há aumentado nos últimos anos como consequência da grave crise econômica que existe no país.

Nos documentos consultados não é revelado o método de extração que foi utilizado pela planta de mineração na separação do ouro; no entanto, antigos mineiros, afirmam que o minério era processado pelo método de amalgamação.

Atualmente a garimpagem nesta zona se realiza em todos os corpos geológicos conhecidos e que foram explorados pelas companhias estrangeiras nos meados deste século. Em alguns casos o material extraído a 10 km de Santa Rosa del Peñón.

Devido à pouca vazão dos rios e córregos desta zona, principalmente na época da seca, a maioria dos garimpeiros extraem e transportam o material dos veios até suas casas, onde separam o ouro da rocha com a utilização do mercúrio e água de poço. A contaminação dos próprios garimpeiros devido a esta atividade se difunde para todos os outros membros da família e da vizinhança.

Como na região de Chontales, o Hg utilizado apresenta chumbo como impureza, aumentando ainda mais a gravidade da contaminação.

Na bacia do rio Sinecapa muitos garimpeiros desenvolvem suas atividades dentro do leito do rio durante a época das chuvas, entre junho e janeiro.

Geralmente a população não utiliza as águas do rio Sinecapa, ou de seus tributários, para fins domésticos. A água distribuída à povoação é de origem subterrânea e os poços de abastecimento se localizam na margem esquerda do rio Sinecapa. Atualmente a única utilidade doméstica das águas do rio é para lavar roupa.

A área total afetada diretamente por esta atividade é de, aproximadamente, 40 quilómetros quadrados.

1.2 OBJETIVOS

O trabalho desenvolvido é fundamentado nos problemas expostos anteriormente e tem os seguintes objetivos:

1.2.1 Gerais

a) Levantar os dados necessários para chamar a atenção das autoridades de governo aos seus diferentes níveis para deter ou diminuir a degradação das bacias dos rios Sucio, Mico e Sinecapa.

b) Criar uma consciência cidadã ao redor da proteção e defesa dos nossos recursos naturais.

c) Alertar sobre os perigos decorrentes do uso de substâncias tóxicas como o chumbo, o mercúrio e o cianeto.

d) Contribuir à compreensão dos processos físicos e físico-químicos que ocorrem entre as distintas espécies químicas contaminantes e os ecossistemas, que permitam a elaboração de planos imediatos e futuros para a recuperação das bacias dos rios Sucio, Mico e Sinecapa.

1.2.2 Específicos

a) Organizar e sintetizar a informação existente sobre a atividade de mineração nas áreas estudadas e seu impacto ao meio ambiente.

b) Identificar as substâncias tóxicas, concentrações e a dinâmica da sua distribuição nos solos, águas e sedimentos.

c) Determinar as fontes, formas e o transporte dos contaminantes.

d) Fazer um mapeamento da área total afetada pela contaminação.

e) Descrever os padrões de comportamento das substâncias contaminantes que permitam estabelecer tendências da acumulação ou degradação dos poluentes nas regiões estudadas.

f) Estabelecer critérios ao redor das possíveis soluções sobre os problemas de abastecimento da água a partir dos níveis de contaminação encontrados nas bacias dos rios Sucio, Mico e Sinecapa.

g) Fazer comparações dos estados de contaminação nas bacias dos rios estudados para avaliar o impacto causado pela atividade mineira nas áreas estudadas.

2. GENERALIDADES SOBRE AS ÁREAS DE ESTUDO

2.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS GEOGRÁFICAS

2.1.1 Área de La Libertad - Santo Domingo

O Distrito Mineral de La Libertad - Santo Domingo se localiza no Departamento de Chontales, na região central da Nicarágua a 171 km de Manágua (Figura 1).

A área de estudo abrange aproximadamente 80 km², se localiza desde o município de Santo Domingo (nascente do rio Sucio, tributário do rio Siquia) ao norte; a nascente do rio Mico ao leste até a parte sudeste do município de La Libertad, abrangendo, ainda, a margem inferior do rio Mico nas proximidades dos municípios de San Pedro de Lóvago e Santo Tomás. Estes dois rios, junto com o rio Rama, formam parte da bacia do rio Escondido (Figura 2).

Geograficamente a área de estudo se localiza na parte noroeste da cordilheira Amerrisque, dentro da chamada Província Geológica "Terras Altas do Interior" e forma parte das folhas topográficas 3152 I e II, (segundo dados compilados em 1966 e atualizados por reconhecimento aéreo em 1987), compreendida entre as seguintes coordenadas:

12°00' e 12°20': Latitude Norte

85°00' e 85°15': Longitude Oeste

As principais elevações são: Cerro Chamarro com 832 m; Santa Elena com 641 m e a Estrella com 806 m.

As áreas de planície se localizam em direção ao sudeste onde as altitudes oscilam entre 360 m e 400 m.

A maioria dos córregos são compostos por tributários do rio Mico e a forma de drenagem é retangular subdendrítica.

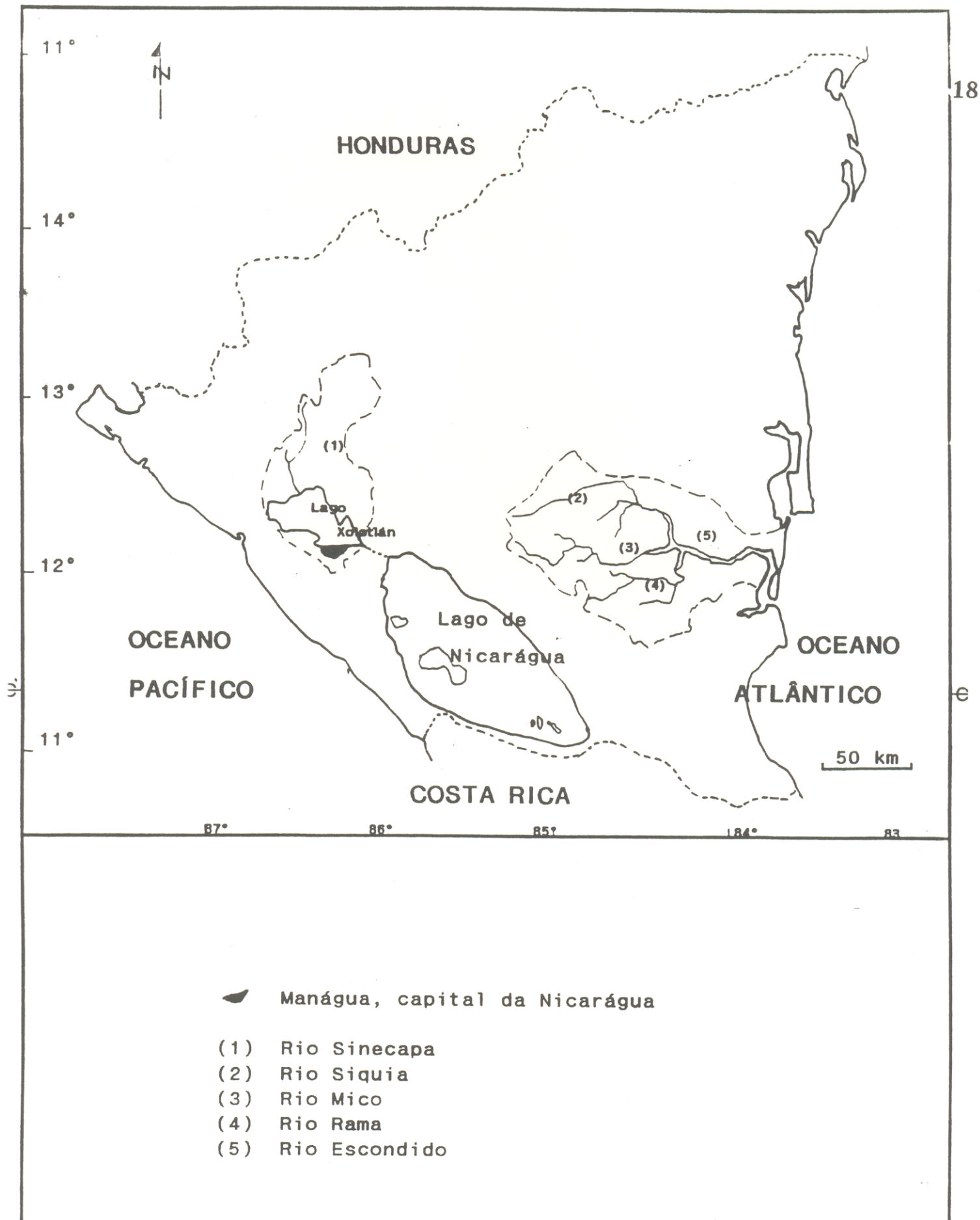


Figura 2. Localização dos rios estudados.

(FENZL, 1988)

As principais atividades económicas da região são a criação de gado, e em menor proporção, a agricultura. A mineração ainda que sendo uma atividade antiga, é pouco importante para os interesses económicos das autoridades municipais, principalmente porque os impostos sobre a mineração são tributados ao governo central e não ao município.

2.1.2 Área de Santa Rosa del Peñón - La India

A região se localiza dentro do município de Santa Rosa del Peñón, no Departamento de León (Figura 1).

A zona de estudo abrange uma área de, aproximadamente, 40 km² e se encontra dentro da folha topográfica 2954 III (segundo dados compilados em 1966 e atualizados por reconhecimento aéreo em 1987) e está compreendida entre as seguintes coordenadas:

12° 40' e 12° 50' Latitude Norte

86° 15' e 86° 30' Longitude Oeste

O relevo é bastante acidentado e forma na sua parte central uma rede de vales nas forma de "V". As maiores altitudes são: Fila El Cuervo (901 m); Cerro Las Espinas (827 m) e Cerro El Zapatón (812 m), que ocupam o setor nordeste da região de estudo.

A parte mais baixa desta área se localiza na zona sul-oeste da área com altitudes inferiores a 100 m.

A principal rede de drenagem fluvial está representada pelo rio Sinecapa, com curso predominante norte-sul e seus principais tributários são os córregos Santa Rosa, El Pescadero, Santa Rita e Guacalpisque. O rio Sinecapa pertence à Bacia do lago Xolotlán.

2.2 CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS

2.2.1 La Libertad - Santo Domingo

Estudos realizados pela FAO-UNESCO em 1976, apresentados no mapa Mundial de solos na escala 1:50 000, a Nicarágua foi classificada como país de Clima Tropical (AGUIRRE & MALDONADO, 1990).

De acordo com estes estudos o clima tropical tem temperatura média anual superior a 23 °C, temperatura média no mes mais frio de 20 °C e pluviosidade média anual superior a 550 mm, com máximo de oito meses secos. O clima tropical está subdividido em:

- Clima Tropical muito Úmido
- Clima Tropical Úmido
- Clima Tropical de Úmido a Seco caracterizado por estações úmidas e secas bem definidas com 4 a 6 meses de estiagem.
- Clima Tropical Seco

Segundo esta classificação a área de La Libertad - Santo Domingo tem um clima tropical úmido a seco com precipitações médias de 2 500 mm/ano e uma temperatura média anual de 23 °C. Apresenta duas estações bem definidas; a seca, entre janeiro e maio, e a chuvosa, de junho a dezembro.

2.2.2 Santa Rosa del Peñón - La India:

Apresenta o mesmo clima que La Libertad, ou seja tropical úmido a seco. A temperatura nas zonas montanhosas varia entre 23 °C e 25 °C, enquanto que nos vales e partes baixas a temperatura aumenta para 29 °C a 31 °C. A precipitação média anual situa-se entre 530 até 2700 mm (ADUD et al, 1991).

2.3 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS

2.3.1 La Libertad - Santo Domingo

A área de La Libertad - Santo Domingo se encaixa dentro de uma ampla faixa de rochas vulcânicas de idade terciária constituídas basicamente por tufos, andesitos, basaltos e ignimbritos na parte superior (GINET & CARRANZA, 1987).

Segundo a classificação de McBirney - Williams (DARCE, 1990) na área se reconhecem os seguintes grupos litoestratigráficos (Figura 3).

MATAGALPA (Eoceno - Mioceno): Formado por rochas piroclásticas de composição intermediária a ácida. A espessura de formação é de 200 a 1400 m (FENZL, 1988). Segundo GINET & CARRANZA (1987) esta formação na área de estudo tem uma espessura média de 130 m e se localiza nas proximidades de San Pedro de Lóvago e Santo Tomás (Figura 3). Esta formação está coberta discordantemente por lavas básicas de idade Mioceno Superior do Grupo Coyol Inferior.

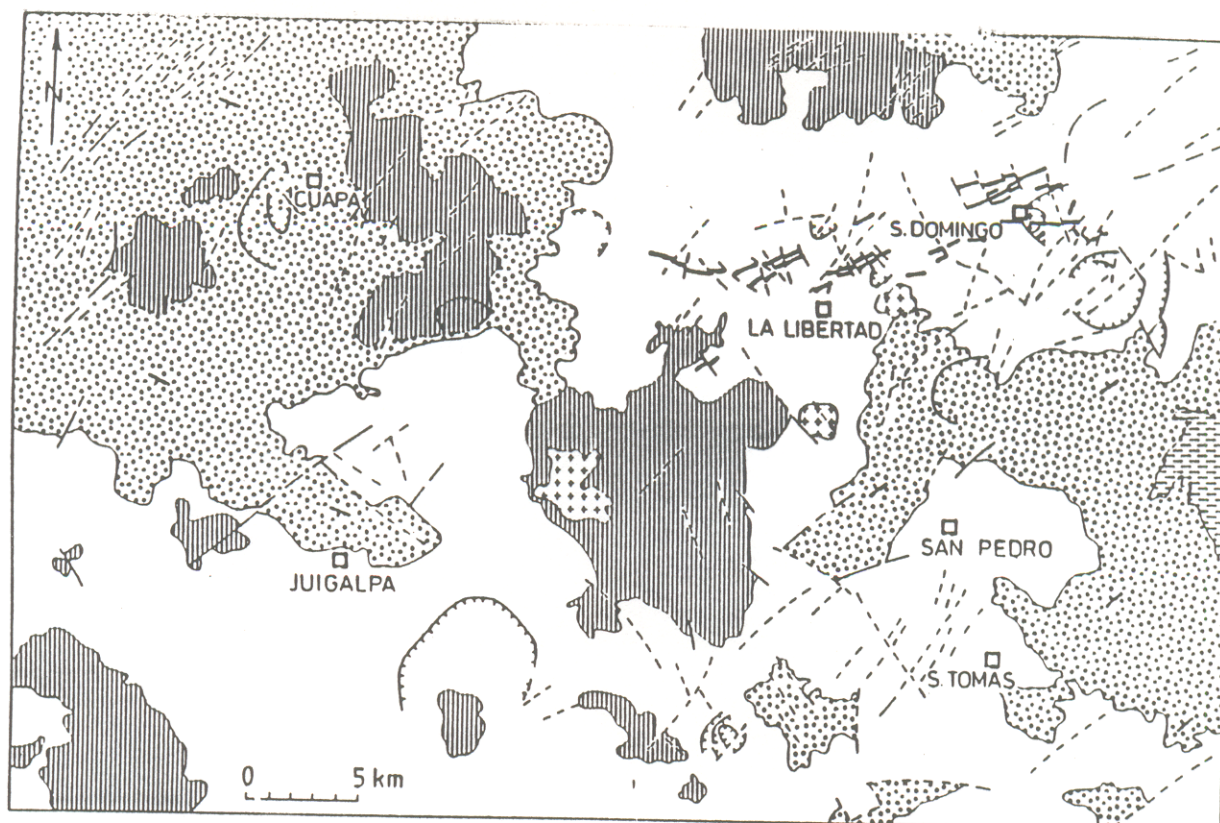
COYOL (Mioceno - Plioceno): Constituída por lavas basálticas, andesíticas, e dacíticas; aglomerados e ignimbritos de composição intermediária e ácida. Está dividida em Coyol Superior e Coyol Inferior.

O grupo Coyol abrange quase toda a área de estudo e está representado pela Unidade Coyol Inferior (Figura 3). De acordo a HODGSON (1980) a espessura aproximada de esta unidade é de 250 m.

A área mineralizada nesta região está associada à unidade Coyol Inferior.

As rochas são basalto-andesitos, andesitos porfíricos, aglomerados andesíticos e andesito ignimbíticos. Elas estão altamente alteradas pela ação de soluções hidrotermais e/ou por intemperismo.

As estruturas geológicas sofrem deslocamento por diversas falhas com direção NE-SW, NW e EW.



- | | |
|---|---|
|  Coyol Superior (Plioceno) |  Estruturas circulares |
|  Coyol Inferior (Mioceno Superior) |  Veios de quartzo |
|  Grupo Matagalpa (Mioceno - Oligoceno) |  Falhas, fraturas |
|  Formação El Caracol (Eoceno) |  Acamamento |
|  Intrusivos subvulcânicos | |

Figura 3. Mapa geológico da área La Libertad - Santo Domingo (DARCE, 1990)

As falhas com direção preferencial NE dominam a configuração estrutural. As falhas com direções maiores de 60° são as mais abundantes e parecem ser as mais antigas. As falhas com direção menor de 45° pertencem aos ciclos tectônicos mais recentes.

Da mesma maneira as falhas com direção NW são mais recentes que as falhas NE e as cortam produzindo deslocamentos menores.

As falhas com direção EW tem pouca importância na mineralização e apenas deslocam as estruturas mineralizadas (HODGSON, 1980).

Os processos hidrotermais alteraram uma área aproximada de 150 km² (HODGSON, 1980). Os veios ocupam falhas com direção NE, e em menor proporção E-W e NW.

As lavas do Grupo Coyol Inferior constituem as rochas encaixantes da mineralização, que é constituída por veios de quartzo e andesitos silicificados, portadores de Au nativo granuloso com diâmetros de 3 µm a 40 µm finamente distribuído no veio (HODGSON, 1980; DARCE, 1990).

A acumulação e interdigitação de material de diferentes centros vulcânicos formou enormes colunas rochosas que, sujeitas à circulação das águas meteóricas sob diversas temperaturas e pressões, propiciou a formação de minerais hidrotermais de baixa temperatura como zeolitas.

O material lixiviado durante os processos hidrotermais foi transportado em direção ao sistema geotérmico e precipitado nos espaços abertos (fraturas, poros, etc). Assim, os veios auríferos foram originados onde as condições físico-químicas foram favoráveis, diminuição do pH, da salinidade e da temperatura (DARCE, 1990).

De acordo com HODGSON (1980), na zona de alteração há mais de 30 jazidas conhecidas, entre as quais Santa Elena, San Juan, Babilónia, El Chamarro, El Escándalo, El Jabalí e Los Ángeles.

Algumas jazidas apresentam comprimentos de até 1,5 km. A concentração média é de 7 g Au/t, ainda que no passado tinham sido processados minérios com concentrações de ouro de 15 g/t e até de 30 g/t.

2.3.2 Distrito de Santa Rosa del Peñón - La India

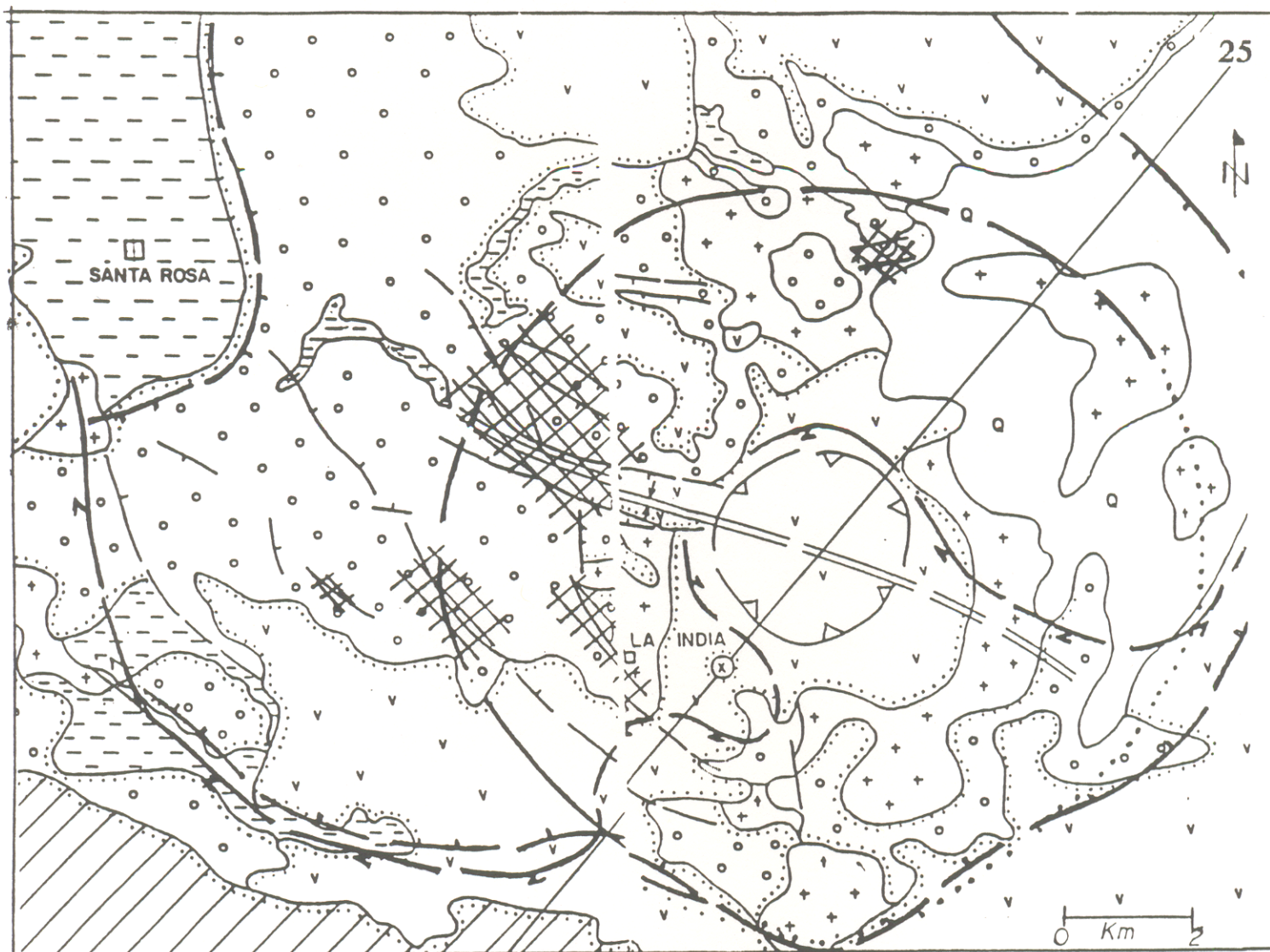
A região apresenta características geológicas similares às de La Libertad - Santo Domingo, ou seja, está formada pelas mesmas unidades litoestatigráficas os Grupos Matagalpa e Coyoil (Figura 4).

Nesta região o grupo Matagalpa é composto por rochas vulcanogênica-sedimentares: tufos conglomeráticos, tufos areníticos, tufos sílticos e argilas com intercalações de lentes de gesso. A espessura do grupo Matagalpa na região é de aproximadamente 150 m (ADUD et al. 1991).

O Grupo Coyoil Inferior está representado por fluxos de lavas andesíticos, riolíticos, basalto-andesíticos e tufos riolíticos. Em proporções menores é possível se encontrar fluxos dacíticos. Na parte superior do grupo Coyoil Inferior há ocorrência de tufos de composição dacítica e estratificações de rochas vulcano-sedimentares. A espessura do grupo nesta zona é de 300m (ADUD et al. 1991).

O grupo Coyoil Superior está conformado na sua parte basal por brechas conglomeráticas, conglomerados e tufos. Na parte superior se localizam fluxos de lavas de composição dacítica e, de forma subordinada, andesítica e andesito-basáltica assim como tufos de composição dacítica. Não se dispõe de dados sobre a espessura do grupo nesta área.

A mineralização ocorre em veios de quartzo auro-argentífero com pouca presença de sulfetos, no caso: pirita, calcopirita, galena e esfalerita, poucas vezes; calcosina, covelina e cuprita. Como minerais secundários estão presentes hidróxidos de ferro e de manganês, as vezes malaquita e azurita (ADUD et al. 1991).



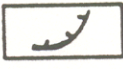
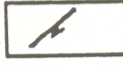
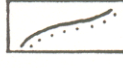
	Quaternário		Limite da mineralização aurífera
	Coyol Superior		Limite de processo de zeolitização
	Coyol Inferior		Limite da subdivisão estratigráfica
	Coyol Inferior		Falhas
	Grupo Matagalpa (vulcanitas ácidas)		Área de enriquecimento da mineralização
	Grupo Matagalpa (vulcanogênico-sedimentar)		
	Centros vulcano-estruturais (supostos)		

Figura 4. Mapa geológico da área Santa Rosa del Peñón - La India (ADUD et al. 1991)

3. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE CONTAMINAÇÃO E DOS CONTAMINANTES

3.1 MERCÚRIO

3.1.1 Generalidades

A história do mercúrio é muito antiga e as primeiras evidências foram encontradas na antiga China onde o Hg e seu principal minério o cinábrio foram utilizados para prolongar a vida e na preparação de tintas vermelhas (KAISER & TÖLG, 1980). Da mesma forma há documentação sobre o uso do mercúrio nas antigas civilizações do Egito, Assíria, Pérsia e outras. Diversos autores mencionam que Aristóteles foi o primeiro na Europa a mencionar o metal.

As propriedades tóxicas do mercúrio são conhecidas há muito tempo e tem sido destacadas pela literatura antiga. Assim, Paracelsus identificou no século XVI a intoxicação por mercúrio como uma doença ocupacional (KAISER & TÖLG, 1980). Plínio, "O Jovem", foi o primeiro a mencionar uma "doença peculiar" nos escravos que trabalhavam nas minas de mercúrio. Nos séculos XVIII e XIX também foram relatados vários casos de intoxicação em diversos países, dentre eles, Espanha, Grã Bretanha (BURG & GREENWOOD, 1991).

O mercúrio foi utilizado como medicamento há mais de 3000 anos, para o tratamento de doenças de pele, sífilis e como "ungüentos medicinais". No século XIX ficou demonstrada a ação anti-séptica do cloreto de mercúrio (HgCl_2) e, no início deste século foram descobertos seus efeitos diuréticos e quimioterapêuticos. Atualmente, devido aos problemas colaterais causados pela toxidez dos compostos de Hg os medicamentos a base deste metal perderam sua utilidade.

O mercúrio pode se encontrar numa diversidade de minerais e jazidas e numa grande variedade de estados físicos e químicos. Cada um deles tem uma toxicidade diferente e suas aplicações na indústria, agricultura e medicina requerem avaliações específicas para cada caso.

Na indústria o mercúrio é utilizado em equipamentos elétricos (tubos de raios X, lâmpadas incandescentes, baterias, etc; laboratórios de análises químicos e de investigação; tintas; plantas de hidrólise de compostos alcalinos de cloro; agricultura (arilmercúrio em herbicidas): preparação e tratamento de prata, ouro, bronze e platino; produção de fungicidas a base de mercúrio; produtos fotográficos e sistemas de medição (termômetros, barômetros, etc).

Grande parte do mercúrio que se encontra no ambiente tem origem natural. Diversos autores estimam que alguns fenômenos naturais, como as erupções vulcânicas ou a emissão de gases da crosta terrestre, podem liberar entre 50 mil e 180 mil toneladas de mercúrio por ano (GALVÃO & COREY, 1987; KAISER & TÖLG, 1980). Segundo MOORE & RAMAMOORTHY (1984), durante os tempos geológicos os processos naturais liberaram ao ambiente aproximadamente $1,6 \times 10^{10}$ toneladas métricas de mercúrio.

As principais ocorrências de mercúrio são do minério cinábrio (HgS); encontrando-se os depósitos mais importantes na Espanha, antiga URSS e China.

Atividades industriais não relacionadas diretamente com o mercúrio, como a queima de combustíveis fósseis, fundição de diversos metais, fabricação de cimento, etc. aportam quantidades consideráveis de mercúrio ao ambiente. Segundo KAISER & TÖLG (1980), em 1970 os processos industriais liberaram aproximadamente um total de 40 mil toneladas de mercúrio.

Alguns pesquisadores realizaram determinações de concentrações de mercúrio em diferentes materiais ambientais e obtiveram os seguintes resultados:

a) A concentração média de mercúrio no ar é de 10 ng/m^3 , com variações entre $0,5$ e 50 ng/m^3 . Em áreas altamente contaminadas, nas proximidades de minas foram encontrados valores de $0,8 \text{ mg/m}^3$ e, $0,018 \text{ mg/m}^3$ em zonas vizinhas às estradas (BURG & GREENWOOD, 1991).

b) A concentração média natural de mercúrio em águas naturais é inferior a 1 µg/l. Na maioria dos casos a contaminação de água é resultado dos rejeitos industriais contendo mercúrio. O mercúrio na água pode ser metilado transformando-se em metilmercúrio, que pode ser bioacumulado pelos organismos aquáticos, entre eles os peixes, e pelo ser humano através da cadeia alimentar (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

c) Em solos não contaminados o conteúdo médio de Hg varia entre 20 e 150 ppb, já em solos próximos a zonas mineralizadas o conteúdo alcança teores mais elevados (BURG & GREENWOOD, 1991).

3.1.2 Populações de alto risco ou com alta sensibilidade ao mercúrio

Segundo WHO¹ (1984) sofrem riscos de contaminação por mercúrio trabalhadores com exposição ocupacional ao mercúrio; populações que vivem nas proximidades de atividades minerárias ou industriais; populações oriundas de regiões com contaminação mercurial; pessoas que se alimentam com peixes e outros produtos aquáticos contaminados; pessoas que usam prolongadamente medicamentos a base de compostos de mercúrio; doentes do sistema nervoso central; pessoas com doenças renais crônicas; pessoas com doenças broncopulmonares crônicas; mulheres gestantes e crianças.

3.1.3 Ocupações de alto risco de exposição ao mercúrio

As pessoas que desenvolvem atividades de fabricação ou manipulação de pesticidas mercuriais (aplicadores, agricultores, fabricantes, etc., fabricantes de barômetros, termômetros, manômetros, baterias de mercúrio, de cloro; fundição de ouro e fabricantes de soda cáustica correm riscos de contaminação por mercúrio (GALVÃO & COREY, 1987).

¹WHO: World Health Organization (Organização Mundial da Saúde)

Na Tabela 1 são mostradas algumas espécies tóxicas do mercúrio e suas fontes.

Tabela 1. Fontes e espécies iônicas de alguns metais tóxicos.
Adaptado de FÖRSTNER & WITTMANN (1983)

Metal tóxico	Principais formas [iônicas aquosas]	Fontes	
		Mineral	Antropogênica
Hg	Hg_3^{2+}	Hg_2Cl_2	Fábricas de cloretos,
	Hg^{2+}	HgS , HgO	Electrônica, pesticidas, fungicidas
Pb	Pb^{2+}	PbO , PbS	Combustíveis para auto e barcos
		PbCO_3	Munições
		PbSO_4	

3.1.4 Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas tais como o estado líquido à temperatura ambiente, a expansão uniforme do volume em uma ampla faixa de temperatura, a alta tensão superficial à temperatura ambiente ($4,8 \times 10^{-3}$ newtons/cm), baixa resistividade elétrica ($95,8 \times 10^{-6}$ ohm/cm a 20 °C), a alta condutividade térmica, assim como a característica de não umedecer as superfícies de vidro fazem com que mercúrio seja muito útil em um grande número de processos industriais (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

O mercúrio forma amálgamas com outros metais (BURG & GREENWOOD, 1991). Uma propriedade muito utilizada pelos garimpeiros para a separação do ouro.

A temperatura ambiente o Hg é líquido e do cor prateada. Ele tem sete isótopos estáveis: ^{204}Hg , ^{202}Hg , ^{201}Hg , ^{200}Hg , ^{199}Hg , ^{198}Hg e ^{196}Hg ; e onze isótopos instáveis, sendo os mais úteis ^{203}Hg e ^{197}Hg .

As características físico-químicas mais importantes são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas de Hg.
Adaptado de BURG & GREENWOOD (1991); KAISER & TÖLG (1980)

Peso atômico:	200,59	
Concentração média na crosta	0,07	ppm
Abundância na crosta	10 ⁻⁵	% em peso
Ponto de Fusão	38,9	° C
Ponto de Ebulição	357,3	° C
Densidade	13,597	g/cm ³ (0°C)
Pressão de vapor	1,22 × 10 ⁻³	(20 °C)

3.1.5 Potencial tóxico do mercúrio

3.1.5.1 Absorção, distribuição e eliminação

Ao mercúrio não se atribue nenhuma função benéfica para o organismo humano. Todas as formas em que se apresenta são tóxicas para os seres vivos em geral.

Em condições normais parece que o mercúrio não é fitotóxico, no entanto, se há detectado acumulações em cenouras, batatas, plantas aquáticas e outras (BURG & GREENWOOD, 1991). Testes realizados sobre diferentes compostos de Hg demonstraram que os compostos orgânicos (a maior parte metilmercúrio) são dez a vinte vezes mais tóxicos que os compostos inorgânicos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

A intoxicação por mercúrio em seres humanos pode ocorrer por diferentes formas. Em Minamata, por exemplo, as contaminações foram causadas pelo consumo de peixes contaminados com metilmercúrio pela empresa química Chisso

Co., uma companhia produtora de plásticos PVC (FÖRSTNER & WITTMANN, 1983). Também é bastante conhecida a contaminação de sementes que haviam sido tratadas com compostos de mercúrio, no Iraque em 1972. Outros casos conhecidos de contaminação maciça ocorreram no Canadá e Gana.

O composto mais tóxico é o metilmercúrio.

Tabela 3. Estimativa do Consumo Máximo Diário e médio de Mercúrio em uma pessoa adulta de 70 kg na população de USA (expressos em $\mu\text{g}/\text{dia}/70 \text{ kg}$). Adaptado de BURG & GREENWOOD (1991).

Meio	Concentração Média	Concentração Máxima	Forma predominante
Ar	0,3	0,8	$\text{Hg}^{(0)}$
Água	0,1	0,4	Hg^{2+}
Alimentos	3,0	5,0	CH_3Hg^+

3.1.5.2 Espécies de mercúrio

O mercúrio se apresenta tanto nas formas inorgânicas quanto as orgânicas, sendo estas últimas as mais perigosas.

a) Mercúrio metálico a absorção do mercúrio metálico é feita, principalmente, através da inalação dos seus vapores. A forma líquida pode ser absorvida pela pele e o aparelho digestivo pode chegar a absorver 0,01 % do Hg líquido ingerido.

Os vapores de mercúrio são absorvidos em aproximadamente 80 % pelos pulmões (GALVÃO & COREY, 1987). Dos pulmões o mercúrio metálico é distribuído pelo sangue e acumulado em altas concentrações no cérebro e nos rins. A pele, o cabelo, o fígado, as glândulas salivares, os testículos e os intestinos também são capazes de absorver mercúrio, porém em quantidades menores. Os

pulmões, apesar de sua capacidade de absorção, não acumulam mercúrio tal como os outros órgãos.

O mercúrio metálico atravessa facilmente a barreira hematoencefálica e a placenta (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984; WHO, 1984).

A permanência média do mercúrio no organismo humano pode variar de poucos dias até vários meses. Os órgãos que acumulam o mercúrio por mais tempo são o cérebro, os rins e os testículos. A eliminação do mercúrio é feita em pequenas quantidades através da expiração em forma de vapores pelas vias respiratórias. A maior quantidade é eliminada através das fezes e a urina, pequenas quantidades através do suor, cabelo, saliva e lágrimas. A maior parte do mercúrio é excretada 60 dias após ser assimilado, mas, pequenas quantidades acumuladas no cérebro podem demorar até um ano para ser eliminadas (BURG & GREENWOOD, 1991).

b) Compostos orgânicos do mercúrio presentes em alimentos e água são absorvidos, praticamente, em sua totalidade pelo aparelho digestivo.

Dos compostos organomercuriais, o metilmercúrio é o que em geral recebe uma maior atenção, já que suas características toxicocinéticas o fazem especialmente perigoso para o organismo humano.

Uma vez absorvidas, estas espécies se unem a compostos orgânicos como os aminoácidos por meio dos grupos sulfidrilos. No sangue se concentram em grande quantidade nos eritrocitos (90 %) onde passam para o cérebro e outros órgãos do corpo onde se acumulam, mantendo inclusive uma concentração elevada no sangue.

O metilmercúrio acumula-se em grande parte no fígado e o cérebro, 50% e 10 % respectivamente (GALVÃO & COREY, 1987).

Os compostos orgânicos do mercúrio, devido a sua lipossolubilidade, atravessam com facilidade as membranas biológicas, a barreira hematoencefálica e a placenta.

Uma grande quantidade do mercúrio absorvido na forma orgânica sofre o processo de desmetilação, dando origem a uma alta concentração de mercúrio inorgânico nos rins e no fígado. Os aril e os alcoxi-alquilmercuriais liberam facilmente mercúrio inorgânico, enquanto os compostos organomercuriais de cadeia curta, como o metilmercúrio, são muito estáveis e resistentes à biotransformação. Nos seres humanos a eliminação destes compostos é inferior a 1 % por dia (Clarkson², apud BURG & GREENWOOD, 1991) e ocorre, principalmente, através das fezes, e da urina como via secundária. A permanência média destes compostos no corpo humano é de 100 a 190 dias (GALVÃO & COREY, 1987).

3.1.5.3 Relação com outras substâncias

O selênio parece interagir com o mercúrio e as proteínas, formando complexos que por fim proporcionam uma proteção ao organismo contra os efeitos do mercúrio.

Também parece que a vitamina E atenua os efeitos tóxicos, especialmente do metilmercúrio (GALVÃO & COREY, 1987).

3.1.6 Limites de exposição ao mercúrio

Os indicadores mais utilizados nas avaliações da exposição ao mercúrio, são as suas concentrações no sangue, urina e cabelo.

As concentrações de mercúrio geralmente encontradas são: no sangue, 5,0 µg/l, na urina, 0,5 µg/l e no cabelo, 2,0 µg/l (WHO, 1984).

²Clarkson, T.W. (1977), Mercury Poisoning, in: Brown, S.S. (ed): *Clinical Chemistry and Chemical Toxicology of Metals*, pp 189-200. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam.

3.1.6.1 Limites ocupacionais

Para o mercúrio inorgânico e seus compostos, e para compostos arilmercuriais, as concentrações limites são (em MPT³): 0,05 mg/m³; para vapor de mercúrio, 25 mg/m³ e para compostos orgânicos (alquilmercuriais), 0,01 mg/m³.

3.1.6.2 Limites ambientais

No ar urbano o limite é 15 µg/m³, em água potável, 1 µg/l em água de rio, 0,2 µg/l, em água do mar, 0,3 µg/l.

Em alimentos em geral, o limite é 60 µg/kg em peixes de água doce, 200 µg/kg e em peixes de mar, 150 µg/kg. A ingestão diária de mercúrio (orgânico e inorgânico) em alimentos em geral deve ser inferior a 20 µg/dia.

3.1.6.3 Índices biológicos de exposição recomendados

a) Mercúrio em sangue: o Limite de Tolerância Biológica (LTB) para derivados inorgânicos é 3 µg/100 ml e para metilmercúrio, 10 µg/100 ml.

b) Mercúrio em urina: o LTB para derivados inorgânicos é 50 µg/g de queratinina.

c) Mercúrio em cabelos:

A concentração de 6 µg Hg/g em cabelo é equivalente a uma ingestão semanal tolerável, de acordo com as normas estabelecidas pela OMS (GALVÃO & COREY, 1987). Sintomas de intoxicação aparecem ao nível de concentração de 50 µg/g, mas concentrações superiores a 20 µg/g em cabelos de mãe poderão ter efeitos tóxicos sobre o feto. Em geral, a concentração de mercúrio em cabelos é, aproximadamente, 250 vezes maiores que a concentração sanguínea do indivíduo.

³MPT: Média Ponderada no Tempo

3.2 CHUMBO

3.2.1 Generalidades

O chumbo é conhecido há séculos devido a sua fácil extração e fundição e foi um dos primeiros metais a ser usado pelo homem para esmaltar a cerâmica e objetos ornamentais na época dos egípcios (7000 a 5000 anos AC).

Os romanos utilizaram o chumbo na sua vida diária, nos utensílios de cozinha, nas tubulações das suas cidades, etc. Existem referências de que gregos e romanos conheciam as propriedades tóxicas do chumbo (NEWLAND & DAUM, 1982).

Altas concentrações de chumbo nos ossos da aristocracia romana levaram algumas pessoas a pensar que o envenenamento com chumbo propiciou a queda do Império Romano (FÖRSTNER & WITTMANN, 1983).

Na atualidade a produção mundial do chumbo é superior a três milhões t/ano, aumentando os riscos de contaminação na população.

A indústria utiliza o chumbo principalmente na fabricação de baterias, tintas, cabos e produtos químicos; compostos tais como o tetra-álquil de chumbo são usados extensivamente como antidetonante na gasolina.

No corpo humano o chumbo e seus compostos se acumula principalmente no sistema nervoso central, nos sistemas renal e hematológicos (HUTTON, 1987).

Em 1978 o limite máximo permissível no sangue foi estabelecido em 40 µg/100 ml para adultos e 25 µg/100 ml para crianças (COREY & GALVÃO, 1989).

É importante destacar que os problemas ambientais e de saúde associados ao chumbo, identificados e estudados no contexto mundial, se referem na maior parte aos compostos inorgânicos e ao chumbo metálico.

3.2.2 Formas gerais de exposição ao chumbo

Segundo COREY & GALVÃO (1989) as águas naturais não contaminadas apresentam baixas concentrações de chumbo, que variam em torno de 1 µg/l para águas superficiais e ao redor de 8 µg/l para rios. Elevadas concentrações de chumbo nas águas se devem principalmente a descargas industriais, escoamento das estradas e a processo de intemperismo de rochas com mineralização de chumbo (HARRISON & LAXEN, 1981).

A exposição ao chumbo através da água é mínima devido ao fato que o chumbo forma principalmente compostos insolúveis do tipo carbonatos e sulfatos; o chumbo é removido em parte pelas plantas convencionais de tratamento para água potável.

Níveis elevados de chumbo nas redes de distribuição e nos tanques de água podem ser causados pela corrosão de materiais que contém chumbo. Por exemplo em Leipzig (Alemanha), no verão de 1930, se reportaram 250 casos de intoxicação devido a problemas desta natureza (FÖRSTNER & WITTMANN, 1983).

Considerando-se um consumo humano de 2 litros diários de água isso pode significar um aporte habitual de chumbo ao organismo humano de 10 µg a 1 mg ou mais ao dia.

Em solos não contaminados a concentração média de chumbo é de 5 a 25 mg/kg, semelhante à concentração natural na crosta ou nas rochas, -segundo EWERS & SCHILPKÖTER (1991) a abundância do chumbo na crosta é de 16 ppm-. Em áreas contaminadas é possível encontrar concentrações de até 8000 ppm (COREY & GALVÃO, 1989). O solo é contaminado, principalmente, pelos depósitos de partículas do ar e por águas poluídas.

3.2.3 Potencial tóxico do chumbo

3.2.3.1 Absorção, distribuição e eliminação

O chumbo é absorvido por inalação, por ingestão e através da pele. A forma de entrada no corpo humano, o tamanho da partícula e o tipo de composto de chumbo (orgânico ou inorgânico), determina a concentração e a possibilidade de difusão do chumbo no organismo (NEWLAND & DAUM, 1982). A absorção do chumbo ambiental depende ainda de fatores próprios do organismo, tais como a idade, o estado fisiológico e a integridade dos tecidos. Durante a inalação 40 % do chumbo, inorgânico ou orgânico é retido nas vias respiratórias.

Após a deposição do chumbo na nasofaringe, na traqueia, nos brônquios e nos alvéolos, uma parte das partículas ascendem pela ação dos cílios e passam ao esôfago onde são absorvidos parcialmente no trato gastrointestinal. As partículas restantes que chegam aos alvéolos são absorvidas e integradas à corrente sanguínea (WHO, 1984).

Se estima que a absorção total diária de chumbo em pessoas não diretamente expostas oscila entre 150 e 300 µg, sendo que a maior parte é absorvida via alimentação e apenas um baixo percentual por respiração.

Os caminhos do chumbo no organismo são semelhantes aos do cálcio, o que explica a forte tendência do Pb a localizar-se nos ossos caracterizando a tendência de acumulação a longo prazo (COREY & GALVÃO, 1989).

A assimilação do chumbo ocorre basicamente de duas maneiras:

- a) por substituição dos metais essenciais especialmente do cálcio e do zinco.
- b) por sua afinidade com os grupos sulfidrilo ($-SH$), o que pode implicar em alterações na forma e na função das proteínas e, conseqüentemente, alterações fisiológicas generalizadas no organismo (EWERS & SCHLIPKÖTER, 1991).

A Tabela 4 apresenta dados sobre o consumo de chumbo e as razões de absorção para diferentes fontes.

O chumbo atravessa facilmente a placenta e sua concentração no sangue do recém nascido é similar à da mãe (WHO, 1984). Se bem que o Pb trespassa a barreira cerebral, o cérebro não acumula chumbo de forma significativa (COREY & GALVÃO, 1989).

O chumbo inorgânico se concentra no organismo humano basicamente nos ossos, mas se encontra também no fígado, nos rins e nos músculos. Os compostos orgânicos, como o tetrametilo e o tetraetilo de chumbo, tendem a acumular-se no fígado.

Tabela 4. Consumo e absorção estimada em [$\mu\text{g}/\text{dia}$] de chumbo para adultos e crianças através de várias fontes. Fonte: EWERS & SCHILPKÖTER (1991).

População	Fonte	Consumo	Absorvido
Crianças	Comidas e bebidas	50	25
	Água potável (10 $\mu\text{g}/\text{l}$ e 1 l/dia)	10	5
	Ar (0,5 $\mu\text{g}/\text{dia}$ e 5 m^3/dia)	2,5	1
	Pó da rua e da casa	100	50
Adultos	Comidas e bebidas	100	10
	Água potável (10 $\mu\text{g}/\text{l}$ e 2 l/dia)	20	2
	Ar (0,5 $\mu\text{g}/\text{d}$ e 15 m^3/d)	7,5	3
	Fumantes	10	4
	Consumo de vinho (100 $\mu\text{g}/\text{l}$ e 0,25 l/d)	25	3
	Exposição ocupacional	360	144

A eliminação do chumbo ingerido se faz principalmente pelas fezes, como consequência da baixa capacidade de absorção ao nível intestinal. Por outro lado, a eliminação do chumbo absorvido pelo organismo é feito principalmente através da urina (75 %), secreções gastrointestinais (16 %) e por cabelos, unhas e suor (8 %). O chumbo também é eliminado pelo leite materno (COREY & GALVÃO, 1989).

A permanência média do chumbo no organismo depende principalmente do tipo de tecido orgânico. Assim, se conhecem valores de vida média do chumbo de

20 a 28 dias no sangue e de 20 a 27 anos nos ossos (HARRISON & LAXEN, 1981; EWERS & SCHLIPKÖPETER, 1991).

O chumbo pode acumular-se em altas concentrações em uma grande variedade de organismos como moluscos, crustáceos, peixes, aves, mamíferos e plantas. De especial interesse é a acumulação de compostos orgânicos de tipo alquílico em organismos aquáticos.

3.2.3.2 Formas de apresentação do chumbo

Os compostos inorgânicos comuns são arseniato de chumbo⁴ (em suas formas neutra, básica e ácida): $Pb_3(AsO_4)_2$, $PbHAsO_4$ e $Pb_5OH(AsO_4)_3$; carbonato de chumbo⁴: $PbCO_3$; cromato de chumbo: $PbCrO_4$; cloreto de chumbo: $PbCl$; dióxido de chumbo: PbO_2 ; fosfato de chumbo: $Pb_3(PO_4)_2$; monóxido de chumbo⁴: PbO (litargírio); silicato de chumbo: $PbSiO_3$; sulfato de chumbo⁴: $PbSO_4$; sulfeto de chumbo: PbS ; tetraóxido de chumbo: Pb_3O_4 . Os compostos inorgânicos em geral tendem a ser insolúveis em água; são mais bem solúveis em ácidos e soluções alcalinas (COREY & GALVÃO, 1989).

Os compostos orgânicos comuns são acetato de chumbo: $Pb(CH_3COO)_2$; estearato de chumbo: $Pb(C_{18}H_{35}O_2)$; oleato de chumbo: $Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2$; tetraetilo de chumbo: $Pb(C_2H_5)_4$; tetrametilo de chumbo: $Pb(CH_3)_4$. Os compostos orgânicos são insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos e altamente lipossolúveis (COREY & GALVÃO, 1989).

3.2.3.3. Interação com outras substâncias

Deficiências de ferro e cálcio no organismo aumentam os efeitos do chumbo, como é o caso da anemia. Uma dieta rica em vitamina D ou em lípidos, podem favorecer a absorção do chumbo no trato digestivo (EWERS & SCHILPKÖTER, 1991).

⁴: Compostos inorgânicos considerados os mais tóxicos

Sendo um elemento substituto do cálcio nas estruturas moleculares, a absorção do Pb ao nível intestinal pode ser restringida através de uma dieta rica em cálcio.

O chumbo não é considerado um elemento essencial para o funcionamento dos sistemas biológicos (COREY & GALVÃO, 1989).

3.2.4 Concentrações limites

Segundo COREY & GALVÃO (1989), as concentrações ambientais limites para chumbo são para água potável 0,05 mg/l, para solo até 25 mg/kg, para alimentos 3 mg/pessoa adulta/semana e para ar 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (concentração média anual).

3.2.5 Doenças associadas

De acordo com EWERS & SCHLIPKÖTER (1991) os sistemas mais importantes em adultos que podem ser associados à intoxicação por chumbo são (por ordem descendente da frequência): dores abdominais (cólicos), constipação, vômito, astenia (debilidade orgânica), parestesia (distúrbios em que o paciente acusa sensações anormais não causada por estímulos externos ao corpo, queimadura, formigamento, picada), diarreia, cansaço, lassitude, desconforto e dores abdominais leves, anorexia (perda do apetite), insônia, irritabilidade e anemia.

A presença de uma linha azul nas gengivas e de um gosto metálico podem, também, indicar a presença do chumbo no organismo.

Os sinais e sintomas em crianças são um pouco diferentes que nos adultos. Por exemplo, a neuropatia periférica é mais freqüente em adultos que em crianças, quanto a encefalopatia é mais comum em crianças. Os sintomas mais importantes de intoxicação pediátrica por chumbo são (por ordem descendente da frequência): preguiça ou sonolência, irritabilidade, vômito, distúrbios gastrointestinais, ataxia, estupor e fadiga.

Outros sinais podem incluir mudanças no comportamento, problemas de comunicação oral, febre e desidratação (Posner⁵ apud EWERS & SCHLIPKÖTER, 1991).

3.3 CIANETOS

3.3.1 Generalidades

São definidos como **CIANETOS** todos os compostos que podem ser determinados enquanto íon CN^- pelos métodos químicos usuais - colorimétricos, titrimétricos, etc.- (APHA, AWWA & WEF, 1992).

Em condições naturais as águas não contém cianetos. A toxicidade destes compostos se deve a suas combinações e varia em função do cátion que o acompanha; assim alguns derivados cianetados, como os ferrocianetos, são proporcionalmente menos tóxicos que outros (RODIER, 1981).

Os cianetos encontrados nas águas provém geralmente das águas residuárias industriais que podem ter por origem:

a) das instalações de cianetação e da produção de galvanoplastia onde os cianetos ocorrem em elevadas concentrações, porém volume diário de emissão é pequeno (WHO, 1984; RODIER, 1981).

No caso da cianetação, a determinação da composição do minério possui extrema importância no sucesso e nos cuidados durante o processo. De forma que a presença de minerais cianicidas (os que consomem cianeto e oxigênio disponíveis para a reação, por exemplo a pirita e calcopirita) retardarão a reação e elevarão os custos operacionais (LIBÂNIO, 1991).

b) nas águas para lavar os gases dos altos fornos das operações de síntese nas indústrias químicas e petroquímicas. A concentração de cianetos é baixa, mas o

⁵Posner, H.S., Damstra, T., e Nriagu, J.O. (1978), Human Health Effects of Lead, in: Nriagu, J.O. (ed): The Biogeochemistry of Lead in the Environment, Part B, pp 173-224. Elsevier, Amsterdam.

volume das águas residuárias é relativamente elevado (WHO, 1984; RODIER, 1981).

Segundo as normas internacionais, a concentração de cianetos em água potável não deve ultrapassar 0,05 mg CN⁻/l. A regulamentação francesa é mais radical e prescreve que a água potável não deve ter CN⁻ no absoluto. Nos EE.UU., o "critério desejável" foi fixado em 0,01 mg/l e o conteúdo limite em 0,2 mg/l (RODIER, 1981).

3.3.2 Compostos de Cianeto

Os Cianetos são classificados como simples e complexos.

a) Os Cianetos Simples estão representados pela fórmula A(CN)_x, onde A é um metal alcalino (Na, K), amônio ou um metal de transição e x é a valência de A.

Em soluções aquosas de cianetos alcalinos simples, o grupo CN se apresenta como CN⁻ e como HCN molecular, a proporção dependendo do pH e da constante de dissociação molecular para HCN (pH_a ≈ 9,2). Devido a isto, na maioria das águas naturais a molécula HCN é predominante. Em soluções de cianetos metálicos simples, o grupo CN⁻ pode também apresentar-se na forma de cianetos metálicos complexos de estabilidade variável.

Muitos cianetos metálicos simples são pouco solúveis ou insolúveis [CuCN, AgCN, Zn(CN)₂], porém, na presença de cianetos alcalinos eles formam uma variedade metálica complexa altamente solúvel.

b) Os cianetos complexos tem uma variedade grande de fórmulas, porém os cianetos metálico-alcalinos normalmente podem ser representados por A_yM(CN)_x.

A representa um metal alcalino, M é um metal de transição (Fe, ferroso e férrico, Cd, Cu, Ni, Ag, Zn e outros).

A dissociação inicial dos cianetos complexos alcalino-metálicos solúveis origina um ânion do tipo M(CN)_xY⁻. Este complexo por seu lado pode dissociar-se,

com a liberação de CN^- e a conseqüente formação de HCN (APHA, AWWA & WEF, 1992; BRÉMOND & PERRODON, 1979).

Os compostos mais comuns de cianeto são: tiocianatos (SCN^-); cianatos (2NaCNO); cianetos alcalinos (NaCN ; KCN); cianetos metálicos simples (CuCN ; AgCN ; ZnCN); ácido cianídrico (HCN); cloreto de cianogênio (ClCN).

3.3.3 Potencial tóxico dos Compostos de Cianeto

A toxidez do HCN molecular para a vida aquática, que é conseqüência de reações hidrolíticas do CN^- com a água, é bem conhecida (WHO, 1984).

A toxicidade do CN^- é menor que a do HCN; um fato geralmente pouco importante pois a maior parte do cianeto livre ocorre na forma de HCN, devido ao valor do pH que na maioria das águas naturais é substancialmente menor que a constante de dissociação do HCN. A intoxicação de peixes é atribuída principalmente à presença de HCN como produto da dissociação dos complexos maiores (APHA, AWWA & WEF, 1992).

O grau de dissociação dos diferentes complexos metalocianetos em equilíbrio, o que não ocorre por muito tempo, aumenta com a diminuição da concentração de CN^- e do pH.

Os complexos de CN^- de Zn-Cd são dissociados quase totalmente em soluções muito diluídas, e podem desta maneira dar lugar a uma toxicidade aguda para peixes a qualquer faixa de pH (RODIER, 1981). Em soluções diluídas a taxa de dissociação é muito menor para os complexos cianeto-níquel e os complexos formados com Cu e Ag (APHA, AWWA & WEF, 1992).

Embora os íons complexos sejam muito menos tóxicos que o HCN, em soluções diluídas que contém ânions cianetados complexos de Cu ou de Ag a toxicidade aguda para peixes pode ser devido principal ou completamente a estes íons não dissociados.

Os íons complexos de cianetos de Fe são muito estáveis e pouco tóxicos; na escuridão, níveis elevados de toxidez são alcançados só em soluções pouco diluídas. No entanto, em soluções expostas diretamente à luz, estes complexos são objeto de uma extensa e rápida fotólise, produzindo o HCN tóxico. A fotodecomposição depende da exposição à radiação ultravioleta, portanto é lenta em águas profundas, turvas, ou sombreadas (WHO, 1984).

A perda de HCN para a atmosfera e a destruição química e bacteriológica concorrente com sua produção tende a prevenir aumentos na concentração de HCN a níveis perigosos.

Os germes aeróbios responsáveis pela autodepuração ambiental e os peixes são sensíveis a um conteúdo de até 0,1 mg/l de ácido cianídrico (RODIER, 1981).

Do ponto de vista fisiológico, a toxicidade aguda se manifesta por uma inibição enzimática da transmissão do oxigênio aos tecidos orgânicos ao nível das brânquias, ou seja, o processo de oxidação celular não pode ser realizado e a principal fonte de energia para as células termina.

Em animais é conhecido que sem a oxidação da glucosa, os neurônios convertem a glucosa em ácido láctico e maiores proporções. O aumento do conteúdo de ácido láctico no cérebro, com pequenas quantidades de cianeto, pode provocar coma e convulsões com danos cerebrais irreversíveis, ainda que o resto do corpo não apresente lesões (WHO, 1984).

A molécula responsável pela inibição enzimática é o ácido cianídrico e não o íon CN^- , devido a que elas estão em equilíbrio segundo a reação:



A dissociação das moléculas HCN é muito pequena (1 %) para valores de pH inferiores a 7, e a toxicidade aumenta com a diminuição do pH. Como o pH das águas superficiais varia ao redor de 7, a maior parte dos cianetos se encontram na

forma de HCN; a forma iônica é predominante para valores de $\text{pH} > 8,2$ (WHO, 1984).

Com base em experimentos com animais, foi calculado que um consumo diário de 8,0 mg/dia de CN^- não tem efeito no homem. A este nível de concentração os cianetos são rapidamente transformados no organismo em tiocianatos, muito menos tóxicos. Entretanto, uma dose de 50 a 60 mg de cianeto em geral traz conseqüências fatais ao homem (WHO, 1984).

3.3.4 Eliminação dos Cianetos

A bibliografia consultada indica que a destruição dos cianetos nos efluentes industriais ocorre geralmente por oxidação com hipocloreto sódico, cloro gasoso, peróxido de hidrogênio, ozônio ou ácido peroximonosulfúrico (H_2SO_5), com formação de cianatos (1000 vezes menos tóxicos), que podem ser finalmente oxidados e produzir o nitrogênio e o anídrido carbônico. A desinfecção das águas, feita para obter cloro livre com pH neutro ou ligeiramente alcalino reduz consideravelmente o conteúdo de cianetos.

Historicamente, a técnica físico-química de tratamento das águas industriais residuárias que contém compostos cianetados é a cloretação alcalina, segundo a reação:



O primeiro produto da reação da cloretação é o cloreto cianogênico (CNCl), um gás altamente tóxico de limitada solubilidade. A toxicidade do CNCl pode exceder à do cianeto em iguais concentrações. Quando o pH é alcalino ($\text{pH} \geq 8$), o CNCl é transformado no íon cianato (CNO^-), que tem somente uma toxicidade limitada.

Por outro lado, a transformação do CNCl depende do pH e do tempo. A um pH próximo de 9, com pouco cloro, o CNCl pode persistir por 24 horas (APHA, AWWA & WEF, 1992).

Em ambientes ou condições naturais não se conhecem reações que possam converter CNO^- para CN^- .

O CNO^- pode ser oxidado para CO_2 e N_2 , com a adição de cloro, a um pH aproximadamente neutro, segundo a reação:



O CNO^- também pode converter-se em NH_4^+ por acidificação:



A cloração alcalina dos compostos cianetados é relativamente rápida, porém depende da constante de dissociação, que também controla a toxicidade.

Os complexos de cianetos metálicos (exemplo: níquel, cobalto, prata e ouro) não se dissociam facilmente. Os cianetos de Fe, devido a sua dificuldade de dissociação, exceto sob a ação da luz e de alguns reagentes, como sais de magnésio ou mercúrio, não se oxidam por cloração (RODIER, 1981; APHA, AWWA & WEF, 1992).

O Tiocianato (SNC^-) não é muito tóxico para organismos aquáticos, no entanto, sob condições de cloração se forma o CNCl. O tiocianato é um composto biodegradável; nesta reação se libera amônio.

Os agentes normalmente usados para a desintoxicação do cianeto induzem à formação de tiocianatos. No entanto, reações cíclicas bioquímicas com cianeto são possíveis, o que resulta em níveis detectáveis de cianeto por exposição ao tiocianato (WHO, 1984; APHA, AWWA & WEF, 1992).

3.4 FONTES E USOS DOS POLUENTES NAS ÁREAS DE ESTUDO

3.4.1 "Bateria de moinhos de martelos"

O minério é trasladado ao local de beneficiamento com um tamanho aproximado de 6,5 cm e preparado para sua trituração pelos martelos os quais são alimentados manualmente. No momento da moída se adiciona água em quantidade aproximada de 1 litro/segundo. A quantidade de mercúrio utilizada é de 5 kg/dia.

O mineral (quartzo) moído passa por uma peneira de 10 malhas e lâminas de cobre, as quais estão revestida de mercúrio, onde o ouro livre é amalgamado durante oito horas, sendo lavado à cada meia hora com ácido cítrico, para eliminar os óxidos.

Depois o ouro amalgamado é recolhido com pedaços de tecidos de algodão que são exprimidos para eliminar a maior quantidade possível de mercúrio.

O metal que sobra ainda contém resíduos de mercúrio e outras impurezas, que são eliminadas parcialmente na retortagem a uma temperatura média de aproximadamente 200 °C, em um frasco fechado sob pressão onde as emanações de mercúrio são menores se comparadas à eliminação do mercúrio usados em outros garimpos onde a queima da amálgama é realizada sem controle.

Este método é usado em Santo Domingo com capacidade de moagem de 10 t/dia (a bateria de moinhos de martelos é abastecida com 0,4-0,5 t/hora e funciona durante as 24 horas).

A retorta consiste basicamente de um dispositivo composto de um fogão doméstico ao qual é adaptada um insuflador de ar por uns dos seus extremos. O fogo é a base de lenha e a amálgama é colocada dentro de uma panela com tampa. Para evitar escapes dos gases de mercúrio, os garimpeiros preenchem os espaços entre a panela e a tampa com uma mistura de cinza e água. A tampa tem um buraco por onde o mercúrio sai, passa ao longo de um tubo e desemboca numa panela com

água. O mercúrio precipita por diferença de temperatura e fica, em sua maior parte, retido na panela.

Às vezes os garimpeiros de Santo Domingo utilizam um soplete de gasolina para fundir ouro e obter uma maior qualidade. Neste caso as emanações de mercúrio ao ambiente são incontrolláveis.

3.4.2 "Rastra"

A "rastra" é um método antigo e consiste em uma cruzeta de madeira, suportada por um eixo central; na cruzeta estão pendurados quatro blocos de rocha de composição silícia de aproximadamente 50-100 kg de peso, movimentados segundo o princípio dos moinhos de água, os quais giram em círculo sobre uma área que possui em sua superfície rochas de forma plana. Os limites da superfície são protegidos por um cordão construído com pedras e cimento para formar uma espécie de xícara. No processo de moída é agregada água em uma vazão aproximada de 1 litro/segundo.

A partir do material triturado e tratado com água, o ouro livre concentra-se por gravitação. Depois de quinze dias de operação, as areias acumuladas na xícara são recolhidas e lavadas em uma calha.

O assoalho da calha no qual o ouro se concentra é dotado de carpetes removíveis, presos através de ripas de madeira, as quais servem também como "riffles" de concentração. No fundo da calha o resíduo passa por uma lâmina de cobre (1×1 m) onde é amalgamado, a torta amalgamada, refogada e posteriormente fundida.

A capacidade de trabalho da "rastra" é de 2-3 t/dia.

Existem cinco "rastras" na área de La Libertad e dois na área de Santo Domingo.

3.4.3. "Molinetes"

O molinete consiste basicamente de dois pedaços de rocha de tamanho entre 30 e 50 cm, que formam uma espécie de morteiro (uma rocha côncava e a outra na forma de um balão). A rocha côncava é fixada no solo, quanto a outra rocha é fixada num galho em forma de "V" a fim de facilitar a sua manipulação. O minério é moído entre as duas rochas.

O "molinete" tem capacidade de processar 2,5 kg de minério pre-triturado até um diâmetro de 1 mm. Ao conteúdo é adicionado o mercúrio e é moído por 20 minutos aproximadamente adicionando água durante o processo sem permitir o vazamento.

O produto moído, apresentando um tamanho de aproximadamente 100 malhas, é recolhido e lavado. O material é recolhido num pano e é exprimido para eliminar o mercúrio. O que fica nos panos é fundido.

Este método é útil para processar minérios com altos teores, ou seja, 0,5 g/molinetada, equivalente a quase 200 g/t.

Este processo é o mais utilizado pelos garimpeiros da área de Santa Rosa - La India e é menos comum na área de La Libertad - Santo Domingo.

3.4.4. "Panela" ou Cuia

A cuia é o método mais simples e mais freqüentemente usado pelas pessoas que se dedicam a extrair ouro. Se trata apenas da lavagem do minério, com adição do mercúrio. Se da em panelas onde são colocadas areia e pedras pequenas de diâmetro entre 6 - 12 mm, sem passar por trituração prévia.

Posteriormente o mercúrio é eliminado segundo o exposto nos itens anteriores e o ouro é fundido.

Nos anos 80 o INMINE criou uma organização (PEMIN: PEqueña MINería) de assistência aos pequenos produtores de ouro. Análises de laboratório feitas por PEMIN indicaram que os garimpeiros utilizam em média quatro partes de mercúrio

por uma de ouro. As perdas do mercúrio mais comuns são por arraste mecânico e por fricção.

O principal fornecedor do Hg no passado foi a empresa ELPESA (Electroquímica PENNWALT S.A.), que posteriormente encerrou suas atividades por problemas de contaminação ambiental. Especula-se que antigos trabalhadores de ELPESA são atualmente os principais fornecedores de mercúrio aos garimpeiros.

3.4.5 Processo metalúrgico na Empresa Minera La Libertad

Esquema de tratamento de minério aurífero na Empresa Minera La Libertad (Figura 5).

A Empresa Minera La Libertad tem um regime de produção de 182 t/dia e o minério é submetido ao seguinte tratamento (H. Rodríguez. Informação verbal).

1.- 16,4 toneladas são processadas diretamente por gravimetria. Não há utilização de qualquer composto químico adicional.

2.- 165,6 toneladas são tratados por flotação - cianetação

1) Trituração até $\phi \approx 2$ mm

2) Moída até $\phi \leq 200$ mesh (60 % do minério tratado)

3) Adição de reagentes orgânicos biodegradáveis

4) Flotação: com a obtenção de dois produtos;

a) 152 toneladas de rejeitos sem produtos químicos nocivos ao ambiente e,

b) 13,6 toneladas de minério que será tratado por cianetação.

5) Cianetação

6) Adição de cal sólida, CaO, (115 kg/dia)

7) Adição de cianeto (1,0 kg/t)

8) Processo de refinamento até $\phi < 200$ mesh (95 %)

9) Tanques espessadores (lavado contra-fluxo de água)

- 10) Clarificação (através de mantas e nylon)
- 11) Solução rica em ouro-prata
- 12) Adição de acetato de chumbo e de zinco metálico
- 13) Precipitação do concentrado
- 14) Fundição do concentrado

Os metais utilizados atualmente no processo de beneficiamento do ouro são:

a) Zinco metálico; devido a sua eletronegatividade é utilizado para amalgamar os metais presentes na solução cianetada (principalmente Ag, Cu, Pb, Zn e Au). Se utilizam, aproximadamente, 4 kg/dia ou 22 g Zn/t.

b) Acetato de Chumbo; é utilizado para aumentar a atividade do zinco. Se utiliza aproximadamente 0,25 kg/dia ou 1,37 g/t.

Os compostos orgânicos utilizados são os seguintes:

- a) Álcoois
- b) Óleo de pinheiro
- c) Xantatos (Xantogenatos)

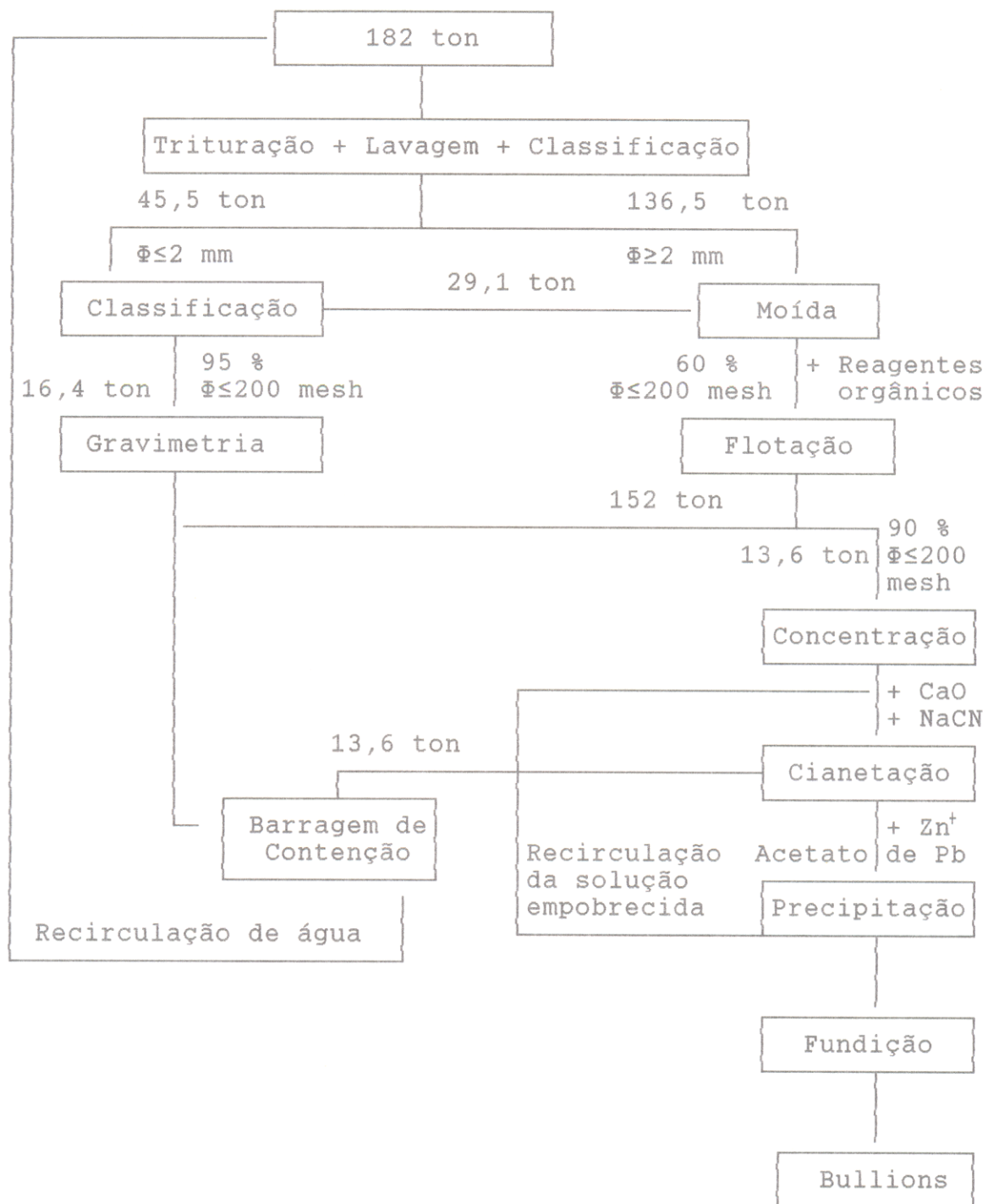


Figura 5. Esquema de tratamento do minério na Empresa Minera La Libertad

4 ESTUDO NAS BACIAS DOS RIOS MICO E SINECAPA

4.1 METODOLOGIA DE CAMPO

4.1.1 Introdução

Realizaram-se duas campanhas de amostragem, na primeira (em maio-junho/93) foram coletadas 41 amostras (24 na área La Libertad - Santo Domingo e 17 em Santa Rosa del Peñón) e na segunda (em dez/93 - jan/94), se coletaram em 35 pontos (24 e 11 respectivamente).

Foram coletadas amostras de água de rio para determinação de Hg, Pb, CN^- , íons principais e os parâmetros físico-químicos (pH, turbidez, condutividade, DQO e DBO_5), amostras de cabelo para determinação de Hg, amostras de solo e sedimento para determinação de Hg e Pb.

4.1.2 Amostragem

Coleta de amostras de água

Na primeira campanha foram coletadas 41 amostras e 35 na segunda, para realizar todas as análises acima mencionadas. No caso da análise de cianeto foram escolhidas 12 amostras em cada uma das duas amostragens.

As amostras dos rios foram coletadas manualmente, tratando de abranger a seção transversal do leito de forma superficial.

As amostras para determinar a concentração dos íons e determinação do pH, turbidez e condutividade se coletaram em frascos plásticos de quatro litros, sem preservação.

As amostras para analisar metais pesados foram coletadas em vasilhames plásticos de um litro e preservadas com ácido nítrico até alcançar um pH próximo a 2 e refrigeradas.

As amostras para analisar cianeto foram coletadas em vasilhames plásticos de dois litros e preservados com hidróxido de sódio até alcançar um pH superior a 12 e refrigeradas no escuro.

As amostras para demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) foram recolhidas dentro de recipientes plásticos (polietileno) de 300 ml e refrigeradas.

Para demanda química de oxigênio (DQO) se tomou um volume de 300 ml em frascos de vidro com tampa esmerilada. As amostras foram preservadas com ácido sulfúrico até alcançar um pH próximo a 2.

Coleta de amostras de cabelo

Foram coletadas 25 amostras de 5 a 10 g de cabelo de pessoas de ambos os sexos, com diferentes idades e distintos tempos de exposição ao mercúrio, assim como, pessoas que nunca estiveram envolvidas em qualquer tipo de atividade ligada à mineração. As amostras não foram preservadas.

Coleta de amostras de solo

Dezesseis amostras de solo foram coletadas em antigos depósitos de resíduos da atividade minerária e em quintais de casas onde atualmente os garimpeiros desenvolvem sua atividade. Para a amostragem dos antigos depósitos foi construído um pequeno poço de 3,10 metros de profundidade, (até o suposto piso do depósito) e as amostras foram coletadas com a mão a cada 25 cm.

Nos quintais coletaram-se amostras a uma profundidade de 3 a 5 cm, também manualmente.

Coleta de amostras de sedimentos

Foram coletadas 41 amostras de sedimento na primeira amostragem e 35 na segunda. Os pontos de coleta das amostras foram escolhidos considerando os lugares onde as mudanças da correnteza do rio favorecem a deposição dos sedimentos.

Em cada ponto da amostragem foi coletada uma quantidade de amostra de aproximadamente um quilo e colocada em saco plástico.

Amostras de monitoramento

Para monitorar a contaminação do rio Mico causada pela Empresa Minera La Libertad foram tomadas amostras de água numa ponte localizada a 1,5 km ao sudoeste do ponto de deságüe do efluente da Empresa no córrego Santa Fe, onde não há influência da Empresa.

A amostragem de controle do efluente foi realizada uma vez por mes a partir de Julho/1993 (com exceção dos meses de agosto e dezembro) e quase sempre nas mesmas datas para ter maior regularidade.

A amostragem do efluente foi feita a cada hora durante 24 horas contínuas, tomando uma alíquota proporcional à vazão do córrego ao momento da coleta. A vazão foi determinada segundo o descrito na seção 4.1.3.

Ao final da coleta agitou-se fortemente o vasilhame para homogeneizar a amostra. Amostras de 2 litros foram coletadas para ser analisadas posteriormente.

4.1.3 Determinação das vazões

Para determinar as vazões nos rios foi escolhida e medida uma seção reta do rio com um comprimento não menor de 10 m. Nos dois extremos de seção escolhida foi medida a seção transversal à correnteza do rio. A distância (D) entre as duas seções foi medida a partir dos extremos e do centro das mesmas. A profundidade de cada seção foi determinada fazendo medições cada 1,5 m ao longo da seção transversal.

A área de cada seção foi calculada usando figuras geométricas regulares (triângulos, retângulos e/ou trapezos). O tempo (T) foi determinado medindo o tempo gasto por um flutuador plástico para percorrer as distâncias entre ambas as seções.

A velocidade da correnteza (V) foi calculada usando a equação:

$$V = D/T \text{ [m/s]} \quad \text{equação (4.1)}$$

e a vazão "Q_r", segundo a expressão:

$$Q_r = A \times V \text{ [m}^3\text{/s]} \quad \text{equação (4.2)}$$

No monitoramento, o ponto escolhido para determinar a vazão do efluente localiza-se numa ponte a aproximadamente 1,5 km à jusante da confluência do efluente da Empresa Minera La Libertad e o córrego Santa Fe. Neste ponto as águas do córrego são canalizadas por três tubos de cimento com diâmetro de 60 cm cada.

A vazão " Q_m " que passa por cada um dos tubos foi calculada utilizando a expressão (GARCIA, 1987):

$$Q_m = K \times h^{1,88} \times 10^{-3} \text{ [m}^3\text{/s]} \quad \text{equação (4.3)}$$

$$K = 0,057 + 0,01522 \times d \quad \text{equação (4.4)}$$

sendo d : diâmetro do tubo [cm]

e h : altura do fluxo de água em cada tubo

No córrego Santa Fe a vazão foi medida duas vezes durante o monitoramento para calcular o volume do efluente da Empresa Minera La Libertad por diferença das vazões. O lugar escolhido para determinar a vazão do córrego está localizado a aproximadamente 40 m à montante do ponto de descarga do efluente da Empresa. O ponto para determinar a vazão localiza-se no final da Represa, na barragem. Esta tem uma forma retangular que permite, considerando as paredes da barragem como de parede delgada em relação ao tamanho da represa, o cálculo da vazão é realizado segundo a expressão (GARCIA, 1987):

$$Q = 1,84 \times L \times H^{3/2} \text{ [m}^3\text{/s]} \quad \text{equação (4.5)}$$

onde: Q : vazão do córrego Santa Fe

L : largura do vertedouro e

H : altura do vertedouro

A vazão do efluente da Empresa é a diferença entre a vazão do ponto de monitoramento e a vazão do córrego Santa Fe. Ou seja:

$$Q_e = Q_m - Q \quad \text{equação (4.6)}$$

4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.2.1 Determinação de cianeto em água

O método é baseado na decomposição dos cianetos complexos ao calor na presença de cloreto de cobre ou magnésio e de ácido sulfúrico, com a formação e liberação de ácido cianídrico.

O ácido cianídrico liberado é arrastado num fluxo gasoso, e fixado numa solução de hidróxido de sódio. Os íons de CN^- são determinados por titrimetria⁶.

4.2.2 Determinação de mercúrio em água, sedimentos, cabelos e solos

O mercúrio foi determinado pelo método de espectrometria de absorção atômica usando a técnica de vapor frio. O princípio do método está baseado na aspiração e atomização da amostra. Um raio de luz produzido por uma lâmpada de Hg é dirigido através da chama, dentro de um monocromador, e levado até um detector que mede a quantidade de luz absorvida pelo elemento atomizado. A quantidade de energia absorvida é proporcional à concentração do elemento na amostra sobre um intervalo limitado de concentração (APHA, AWWA & WEF, 1992).

4.2.3 Determinação de chumbo em água, sedimentos e solos

As amostras são lixiviadas com ácido nítrico e ácido clorídrico e a determinação é feita por absorção atômica na chama.

4.2.4 Demanda bioquímica de oxigênio

A DBO_5 foi determinada pelo método 5210 B (APHA, AWWA & WEF, 1992).

4.2.5 Demanda química de oxigênio

A DQO foi determinado usando o método de refluxo aberto 5220 B (APHA, AWWA & WEF, 1992).

⁶Os métodos são detalhados no Anexo A.

4.2.6 Determinação de condutividade, pH, temperatura e turbidez

A condutividades foi determinada no laboratório usando o condutivímetro CRISON 522.

O pH foi determinado no laboratório com um pH-metro marca Knick 646.

A temperatura foi determinada no campo com o aparelho YSI MODELO 33.

A turbidez determinou-se com o turbidímetro Sargent-Welch 51-8053 calibrado com padrões 0, 7, 10, 100 e 1000 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

4.2.7 Determinações dos íons principais

Alcalinidade:

A alcalinidade foi determinada utilizando o método titrimétrico 2320 B (APHA, AWWA & WEF, 1992).

Princípio: Os íons hidroxilas de uma amostra, como resultado da dissociação ou hidrólise de solutos, reagem com a adição de padrões ácidos. A alcalinidade, portanto, depende do ponto final do pH usado.

Cálcio:

Foi utilizado o método titrimétrico EDTA 3500-Ca D (APHA, AWWA & WEF, 1992).

Princípio: Inicialmente o pH é elevado o suficiente para precipitar os íons magnésio. Em seguida é utilizado um indicador que combine apenas com o cálcio (no caso, murexida). Posteriormente quando é agregado EDTA à água contendo os íons de cálcio e magnésio, o EDTA se combinará em primeiro lugar com o cálcio. O cálcio é determinado com EDTA a pH entre 12 e 13.

Nitrato, sulfato e cloreto:

Foi utilizado o método de cromatografia de íons 4110 B (APHA, AWWA & WEF, 1992).

Dureza total:

Foi determinada pelo método titrimétrico EDTA 2340 C (APHA, AWWA & WEF, 1992).

A dureza total é definida como a soma das concentrações de cálcio e magnésio (expressos ambos como carbonato de cálcio, em miligramas por litro).

Princípio: O ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) é um sal de sódio que forma um complexo solúvel quelatado quando adicionado a uma solução de cátions de certos metais. Se uma pequena quantidade de um indicador, tal como o negro de eriocromo T é adicionado a uma solução aquosa contendo íons de cálcio e magnésio a um pH de $10 \pm 0,1$, a solução adquire uma coloração vinho vermelho.

Se o EDTA é adicionado como reagente de titulação, o cálcio e o magnésio serão complexados, transformando a cor vinho vermelho para azul, marcando o ponto final da titulação.

Sódio e potássio:

O sódio e o potássio foram determinados pelo método de fotometria de chama 3500 K-D (APHA, AWWA & WEF, 1992).

Princípio: Podem ser determinadas quantidades traços de sódio e potássio pela fotometria de emissão na chama num comprimento de onda de 589 nm e 765,5 nm, respetivamente. No presente trabalho foi usado o fotômetro de chama Corning 410.

A amostra é atomizada dentro de uma chama e a excitação é feita sob condições controladas e reproduzíveis. A linha espectral desejada é isolada com filtros de interferência ou por um arranjo adequado da fenda num dispositivo tal como prisma ou colimador. A intensidade da luz é medida por um potenciômetro ou por outro dispositivo apropriado, e é proporcional à concentração do elemento analisado.

5 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO DOS DADOS

5.2 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

No tratamento estatístico das concentrações de metais pesados e cianeto foram calculados os valores médios e os coeficientes de correlação. Posteriormente foram construídos diagramas de dispersão para as correlações com coeficientes maiores que 0,5 e gráficos de distribuição dos resultados de Hg e Pb para água e sedimento e de CN^- em água. As correlações com coeficientes menores que 0,5 não foram consideradas.

Os valores médios foram comparados com os limites máximos estabelecidos nas regulamentações (nacionais ou internacionais) para os diversos usos das águas. Foram utilizadas as normas estabelecidas pela OMS (Anexo B) e pelo CONAMA (Anexo C), neste caso é importante destacar que devido à dissertação ser escrita e apresentada no Brasil foram aplicadas normas brasileiras. Não existem normas nicaraguenses para contaminação ambiental.

Devido ao número reduzido de amostras o valor background não foi determinado estatisticamente. No texto os valores de background se referem aos resultados das amostras coletadas em pontos não afetados de forma antropogênica.

5.2 ÁREA DE SANTO DOMINGO

5.2.1 Resultados de mercúrio

Mercúrio em água

Os resultados analíticos de Hg em água são apresentados na Tabela 5. A concentração de background é referida ao ponto da amostra M-02 já que ele não é afetado pela atividade garimpeira, passada ou presente.

Tabela 5. Concentrações de Hg e Pb na área de Santo Domingo

AMOSTRAS	Hg			Pb		
	a1 [µg/l]	a2 [µg/l]	s1 [µg/g]	s2 [µg/g]	a1 [µg/l]	a2 [µg/l]
M-01	0,00	0,25	m 1,671	0,51	0,09	173,15
M-02	m 0	m 0,23	3,40	m 0	m 0	171,41
M-03	M,E 62,21	M,E 7,31	M 10,95	E118,56	M,E 147,54	E1054,88
M-04	7,32	2,46	4,38	4,11	69,36	483,89
M-05	8,53	4,04	4,06	3,94	45,33	M,E 1136,65
M-06	0,64	0,67	9,01	5,63	32,37	395,00
M-07	0,00	0,33	2,99	0,74	1,29	278,85
M-08	4,38	0,58	5,87	0,28	21,12	324,37
Médias **	2,98	1,22	4,66	2,83	24,66	304,45
Médias *	2,10	3,74	3,74	24,44	24,22	455,67
Médias *1	10,39	1,98	4,66	55,40	39,64	502,28
			3,36			491,71

*1: Concentrações médias para todas as amostras

*: Concentrações médias para cada campanha (sem incluir os valores extraordinários)

*: Concentrações médias nas duas amostragens (sem incluir os valores extraordinários)

E: Valores considerados anômalos

a1: água, 1a. amostragem

s1: sedimento, 1a. amostragem

M: Valor máximo

a2: água, 2a. amostragem

s2: sedimento, 2a. amostragem

m: Valor mínimo

Foram coletadas oito amostras numa extensão de 9 km e analisadas em duplicata (amostras M-01 até M-08, Figura 6). Os valores variam entre menores que o limite de detecção ($LD = 0,03 \mu\text{g Hg/l}$) e $62,215 \mu\text{g Hg/l}$ (M-03, 1ª amostragem), considerado anômalo.

A concentração média de Hg na área é de $2,1 \mu\text{g Hg/l}$ (sem incluir os valores anômalos). A concentração média na segunda amostragem foi menor em decorrência do aumento das precipitações na época chuvosa).

A concentração máxima ocorre na amostra M-03 e é explicado pela proximidade da bateria de moinhos de martelos (a 50 m aproximadamente). Em geral a concentração da amostra M-05 é superior à de M-04, isto é devido à correnteza mais forte no ponto M-04 do que em M-05.

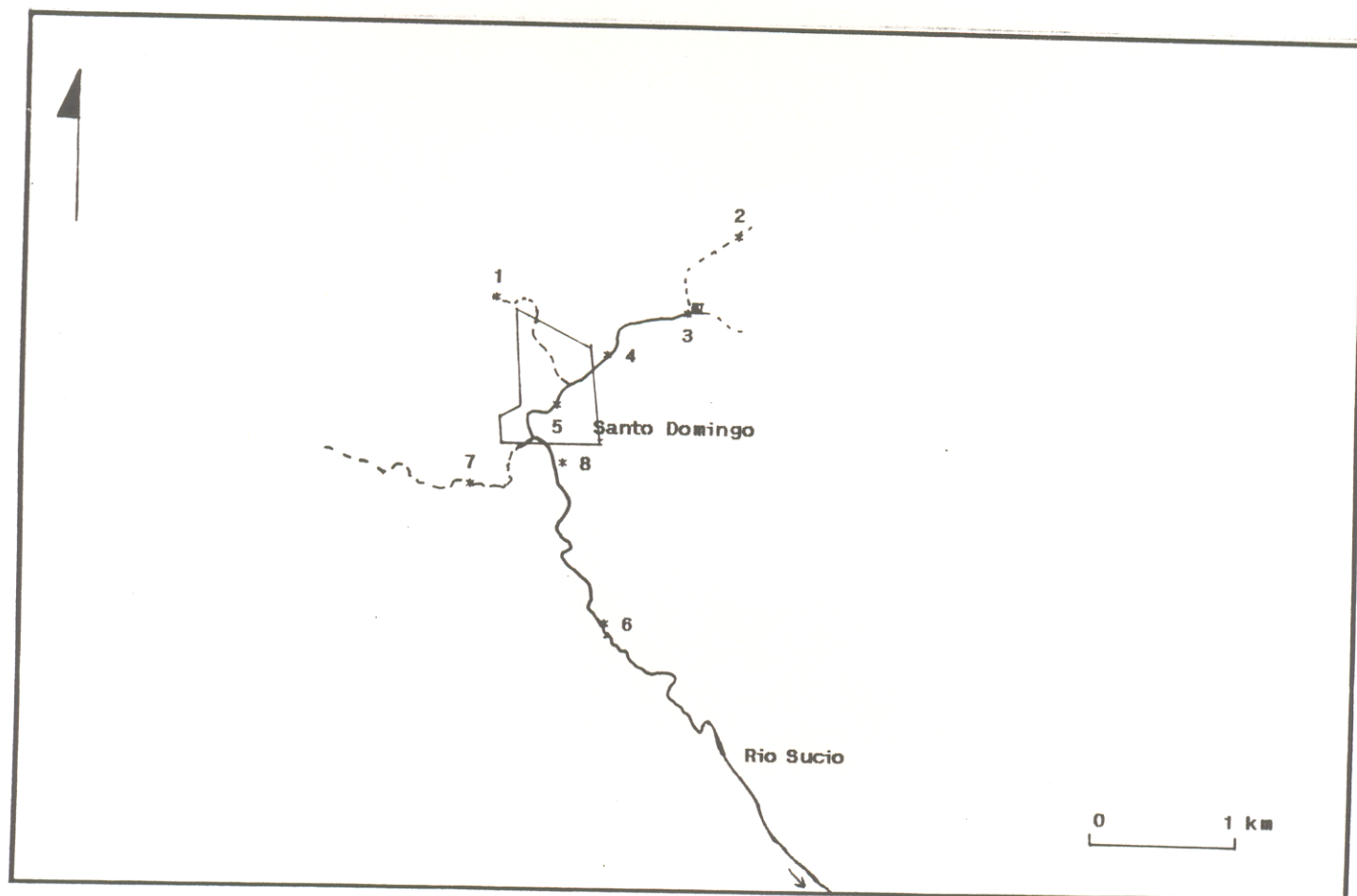
Porque os pontos de amostragem M-03, M-04, M-05, M-08 e M-06 estão sendo atingidos pela atividade garimpeira, a concentração média ($4 \mu\text{g Hg/l}$) é 40 vezes superior à concentração média das amostras M-01, M-02 e M-07 ($0,1 \mu\text{g Hg/l}$).

A diminuição nas concentrações é evidente na medida que aumenta a distância do foco poluente (Figura 7).

O comportamento na distribuição do Hg em água nas duas amostragens é muito parecido, demonstrado pelo elevado coeficiente de correlação dos resultados igual a 0,91 (Tabela 6) e pelo diagrama de dispersão (Figura 8).

Especiação química do mercúrio em água: como as análises de Hg em água se referem ao Hg total (em solução na fase líquida mais a fração adsorvida e absorvida na fase sólida em suspensão, a especiação química do Hg é realizada como ilustração das espécies dissolvidas presentes nas águas do rio Sucio.

As águas residuais frequentemente contém complexos formados pelos ânions Cl^- , NH_3 , S^{2-} e OH^- com os cátions metálicos presentes (SAWYER & McCARTY, 1978).



- * Ponto de amostragem
- 1 Número da amostra
-  Povoado Santo Domingo
-  Bateria de martelos

Figura 6. Localização dos pontos de amostragens no rio Sucio (Área Santo Domingo)

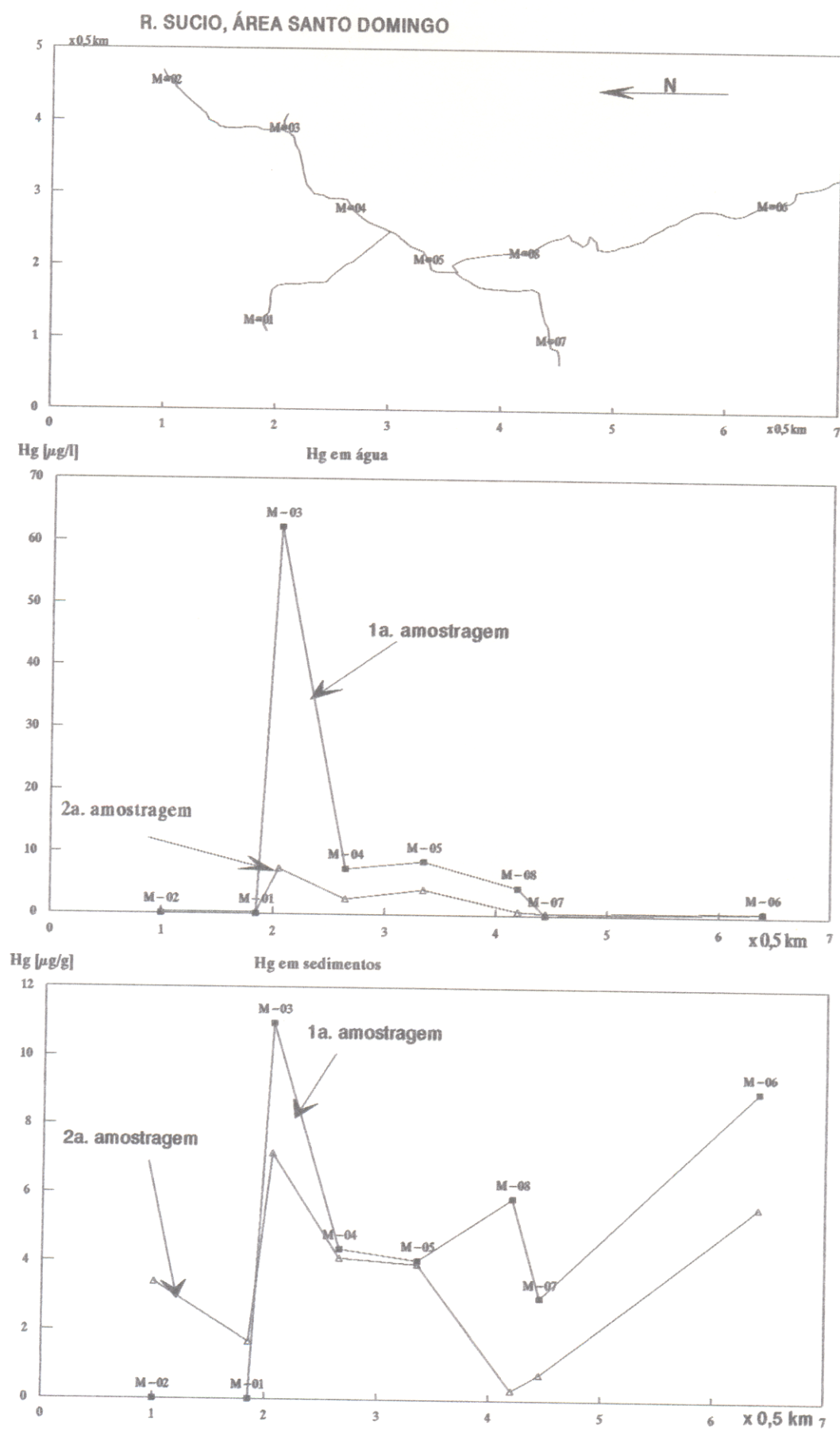


Figura 7. Distribuição espacial das concentrações de Hg no rio SUCIO

TABELA 6. COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO E SIGNIFICÂNCIA DA CORRELAÇÃO PARA Hg e Pb
EM ÁGUA E SEDIMENTOS 1a. e 2a. AMOSTRAGEM. ÁREA DE SANTO DOMINGO (RIO SUCIO).

	Hg a2	Hg s1	Hg s2	Pb a1	Pb a2	Pb s1	Pb s2
Hg a1	(1) 0,91	0,27		0,53			
	(2) 7	7		6			
	(3) 0,00	0,55		0,28			
Hg a2			0,42		0,77		
			7		7		
			0,35		0,04		
Hg s1			0,64			0,76	
			8			6	
			0,09			0,08	
Hg s2							0,37
							6
							0,46
Pb a1					0,40	0,49	
					6	6	
					0,44	0,32	
Pb a2							0,39
							6
							0,45
Pb s1							0,19
							6
							0,71

(1) Coeficiente de correlação Hg a1: mercúrio em água 1a. amostragem

Pb a1: chumbo em água 1a. amostragem

(2) Número de amostras

Hg a2: mercúrio em água 2a. amostragem

Pb a2: chumbo em água 2a. amostragem

(3) Nível de significância

Hg s1: mercúrio em sedimento 1a. amost.

Pb s1: chumbo em sedimento 1a. amost.

Hg s2: mercúrio em sedimento 2a. amost.

Pb s2: chumbo em sedimento 2a. amost.

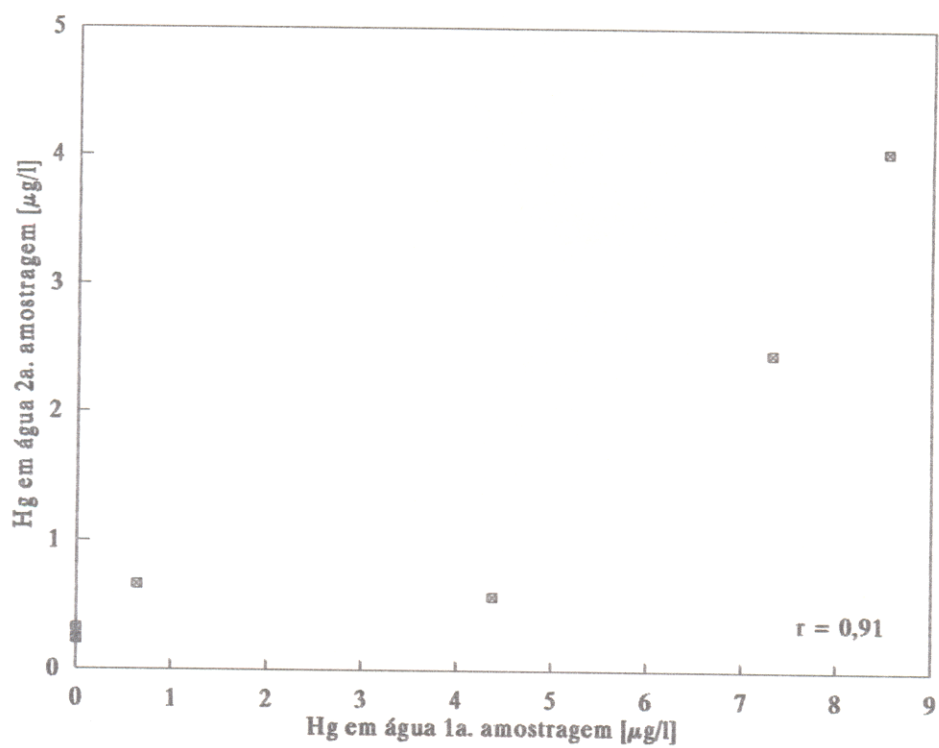


Figura 8. Diagrama de dispersão do Hg em água, 2a. amostragem Vs. 1a. amostragem
Área Santo Domingo

Segundo MOORE & RAMAMOORTHY (1984) nas águas naturais o mercúrio pode ocorrer em três estados de oxidação: Hg^0 , Hg^{2+} , e Hg_2^{2+} . A natureza e distribuição das espécies químicas dependerá basicamente do pH, Eh e da concentração dos ânions que formam complexos estáveis com o Hg. No presente caso trata-se basicamente de águas bem aeradas, com predomínio do Hg^{2+} .

Lockwood & Chen⁷, Andren & Harris⁸ citados por BRABO (1992) e SAWYER & McCARTY (1978) mostraram que uma combinação do pH e da concentração do íon Cl^- (pCl) determina a especiação química do mercúrio em águas naturais aeradas. Seus cálculos indicaram que HgCl_2 ou $\text{Hg}(\text{OH})_2$ podem predominar em águas doces.

Utilizando o diagrama desenvolvido por Lockwood & Chen (1973) apud MOORE & RAMAMOORTHY (1984) e SAWYER & McCARTY (1978), que relaciona os valores do pH e pCl, foram determinadas as possíveis espécies do Hg nas águas dos rios Sucio (Figura 9). A Tabela 7 mostra os dados do pH e pCl das águas.

A distribuição dos pontos representativos das amostras no diagrama definiu um campo de estabilidade das espécies dissolvidas com predomínio do $\text{Hg}(\text{OH})_2$ em correspondência ao estabelecido por Andren & Harris para águas doces.

É importante destacar que a especiação química do Hg feita anteriormente refere-se aos processos de transformação das diferentes espécies no ambiente aquático e está condicionada aos seguintes fatores:

⁷Lockwood, R.A. & Chen, K.Y. 1973. Adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ by hydrous manganese oxides. *Environmental Science and Technology* 7:1028-1034.

⁸Andren, A.W. & Harris, R.C. 1973. Methylmercury in estuarine sediments. *Nature*, 245: 256-257.

Tabela 7. pH e pCl nas águas do rio Sucio
Área Santo Domingo

AMOSTRAS	pH (1)	pH (2)	pCl (1)	pCl (2)
M-01	7,54	7,30	3,84	3,55
M-02	7,39	7,45	3,86	3,68
M-03	6,83	7,02	3,97	3,59
M-04	7,09	6,97	3,89	3,64
M-05	6,80	7,10	3,58	3,55
M-06	7,04	7,35	3,86	3,67
M-07	6,98	7,02	3,92	3,82
M-08	6,86	6,77	3,65	3,71

(1) : 1a. amostragem

(2) : 2a. amostragem

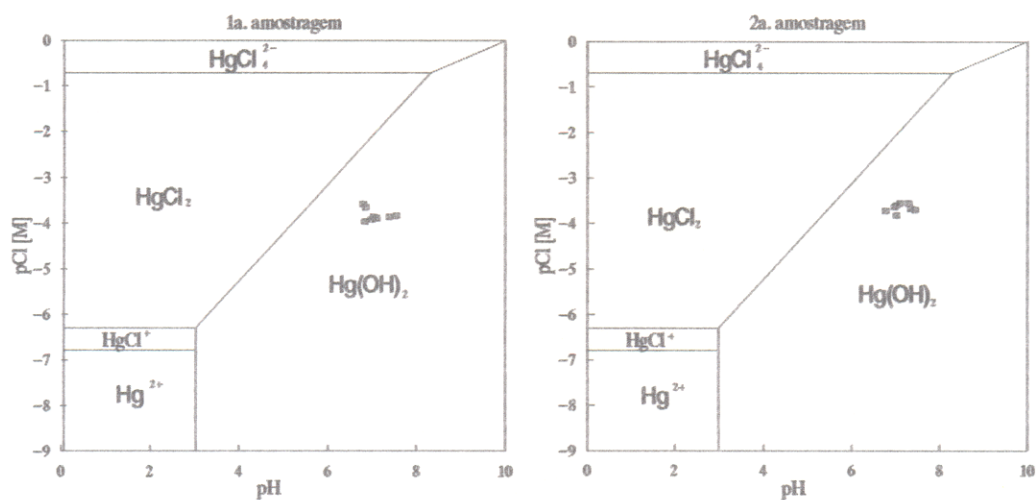


Figura 9. Especiação química do mercúrio, rio Sucio.

a) as características físico-químicas das águas no momento das amostragens. A quantidade e tipo de material em suspensão é muito importante, por exemplo, a matéria orgânica formará complexos organo-metálicos (monometil ou dimetilmercúrio, em dependência do pH das água).

b) a falta de outros dados de parâmetros importantes (potencial redox, por exemplo).

Mercúrio em sedimentos

A análise de metais em sedimentos representa uma boa forma de investigar a contaminação por metais pesados, já que eles adsorvem os poluentes e os fixam por muito tempo, facilitando a sua detecção.

Geralmente as concentrações em águas, fato que possibilita estudos comparativos com as concentrações na fase aquosa (FÖRSTNER & WITTMANN, 1983).

A importância da análise do Hg em sedimentos se deve aos processos de metilação pela ação dos microorganismos, que por sua vez servem de alimento para outros organismos. Desta forma pode haver acumulação nas diversas etapas da cadeia alimentar e chegar ao homem.

Os resultados são apresentados na Tabela 5. Foi escolhida apenas a amostra M-15 como referência do valor de fundo ou "background" na área de La Libertad - Santo Domingo devido principalmente aos seguintes fatores:

a) é o único ponto que ainda não foi atingido pelas atividades garimpeiras passadas ou atuais, e

b) toda a área de La Libertad - Santo Domingo tem a mesma história geológica.

A concentração média de Hg é de 3,7 $\mu\text{g Hg/g}$. As concentrações variam de inferiores ao LD (0,002 $\mu\text{g Hg/g}$) até 11 $\mu\text{g Hg/g}$. Da mesma forma que para as águas, as concentrações do Hg em sedimentos diminuíram na segunda

amostragem, principalmente pela adição de outros tipos de sedimentos (provocado pela erosão dos solos pela ação das chuvas e pela remoção de sedimentos em decorrência do aumento da vazão do rio Sucio).

De forma geral as concentrações de Hg em sedimentos apresentam as mesmas características de distribuição. Os pontos atingidos pela atividade garimpeira (M-03, M-04, M-05, M-08 e M-06) apresentam teores mais elevados que os pontos não afetados (M-01, M-02 e M-07). Da mesma forma que para o Hg em água, os valores máximos se localizam nos pontos M-03 e M-05.

A relação na distribuição espacial do Hg em sedimento nas duas amostragens é razoável como demonstram os coeficientes de correlação 0,64 e o diagrama de dispersão (Figura 10).

5.2.2 Resultados de chumbo

Chumbo em água

Os resultados para chumbo em água são apresentados na Tabela 5. A concentração média é de 24,4 $\mu\text{g Pb/l}$ (sem incluir os resultados anômalos M-03 e M-05, nas duas amostragens). Os valores variam entre concentrações inferiores ao LD (0,9 $\mu\text{g Pb/l}$) e 176 $\mu\text{g Pb/l}$ (M-05). Segundo Imhoff & Koppe⁹; van der Veen & Huizenga¹⁰ apud MOORE & RAMAMOORTHY (1984) águas receptoras de despejos podem apresentar concentrações maiores que 500 $\mu\text{g Pb/l}$.

A concentração média do setor atingido diretamente pela garimpagem é de 73 $\mu\text{g Pb/l}$ na primeira amostragem e 53 $\mu\text{g Pb/l}$ na segunda.

⁹Imhoff, K.R. & Koppe, P. 1980. The fate of heavy metals in the Ruhr system and their influence on drinking water quality. *Progress in Water Technoloz* **13**: 211-225.

¹⁰van der Veen, C., & Huizenga, J. 1980. Combating river pollution taking the Rhine as an example. *Progress in Water Technology* **12**: 1035-1059.

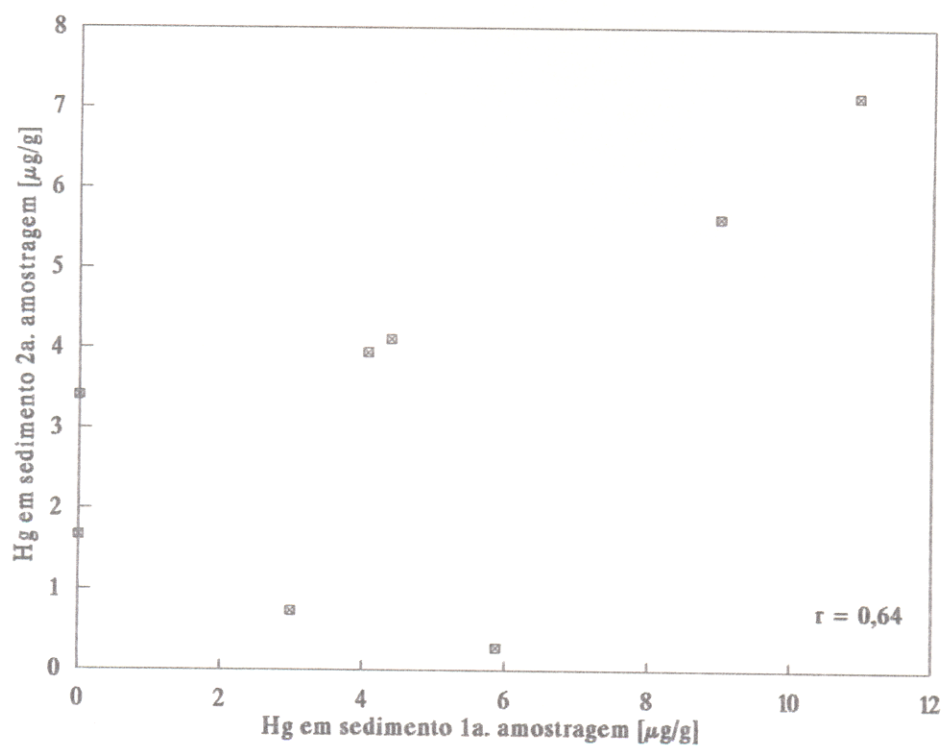


Figura 10. Diagrama de dispersão do Hg em sedimento, 2a. amostragem Vs. 1a. amostragem. Área Santo Domingo.

As concentrações obtidas de forma geral apresentam uma distribuição muito parecida com a descrita para o mercúrio. Os valores máximos estão localizados nos pontos M-03 e M-05.

Se compararmos os resultados das duas amostragens, os dados refletem apenas a diluição causada pelas chuvas na área de Santo Domingo (Figura 11).

Os coeficientes de correlação do Hg e Pb em água na primeira amostragem (0,53) e o diagrama de dispersão (Figura 12) assinalam que existe uma relação muito baixa entre eles. Por outro lado, na segunda amostragem, a relação fica mais evidente, demonstrada pelo coeficiente de correlação (0,77) e pelo diagrama de dispersão (Figura 13).

Especiação química do chumbo: Embora não tenham sido feitas análises específicas para a determinação dos compostos de chumbo, é possível se fazer algumas considerações, levando-se em conta certos parâmetros que influenciam a especiação do chumbo.

Segundo MOORE & RAMAMOORTHY (1984), o íon OH^- (hidroxila), como parte das águas naturais, interage com os metais pesados alterando a sua mobilidade. O composto formado $\text{Pb}(\text{OH})^+$ predomina nas águas com um pH próximo a 8. Hahne & Kroontje ¹¹ apud MOORE & RAMAMOORTHY (1984) estabeleceram que este composto ($\text{Pb}(\text{OH})^+$) é predominante a um pH 8,5 e concentrações do íon Cl^- entre 350 e 56,200 mg/l. Estudos realizados relativos à distribuição dos compostos de chumbo mostraram que 80 % Pb se encontra na forma de PbCO_3 (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Considerando os critérios descritos, é muito provável que a principal forma de especiação do chumbo nas águas estudadas seja o PbCO_3 .

¹¹Hahne, H.C.H. & Kroontje, W. 1973. Significance of pH and chloride concentration on behavior of heavy metals pollutants: mercury(II), cadmium(II), zinc(II), and lead(II). *Journal of Environmental Quality* 2:444-450.

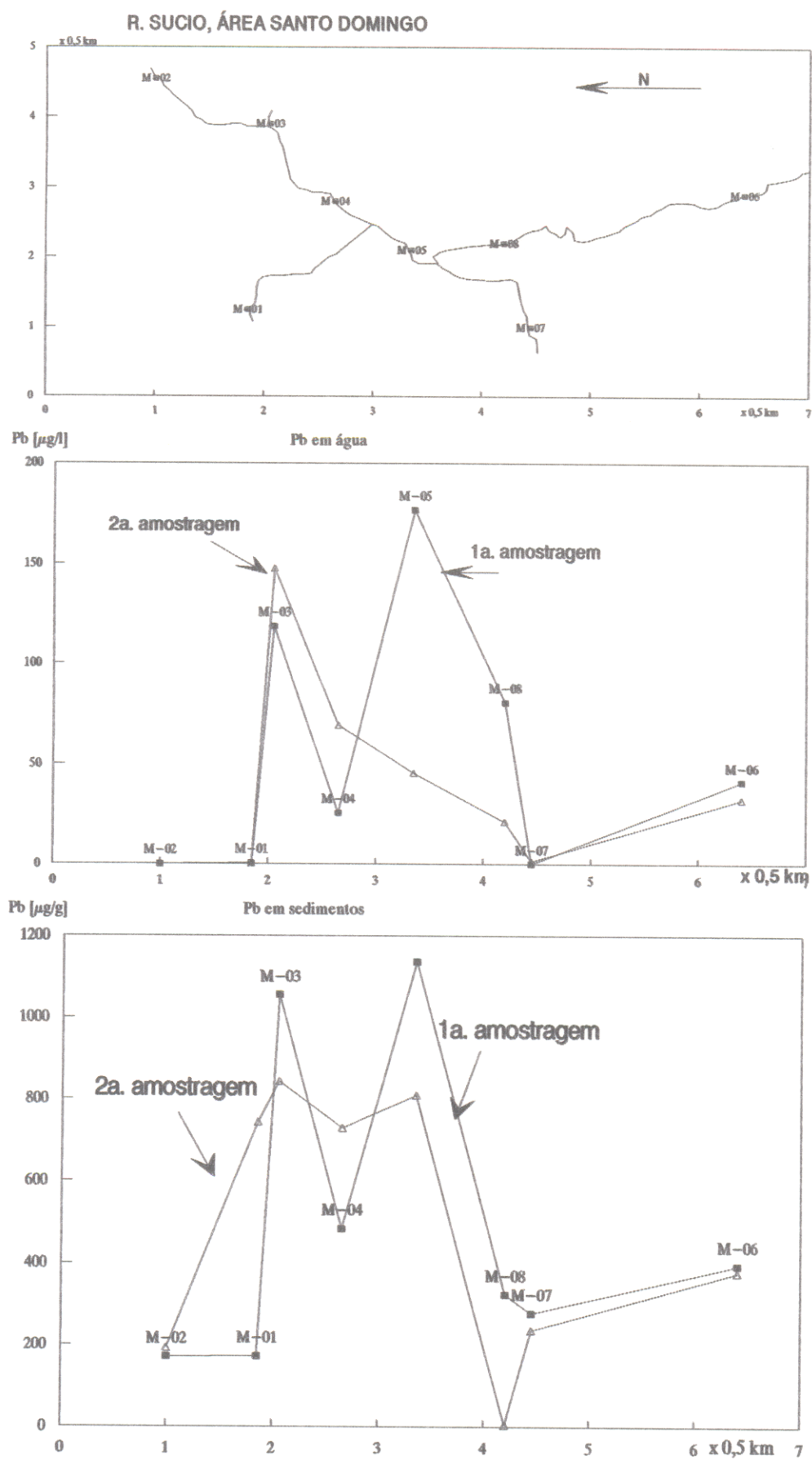


Figura 11. Distribuição espacial das concentrações de Pb no rio SUCIO

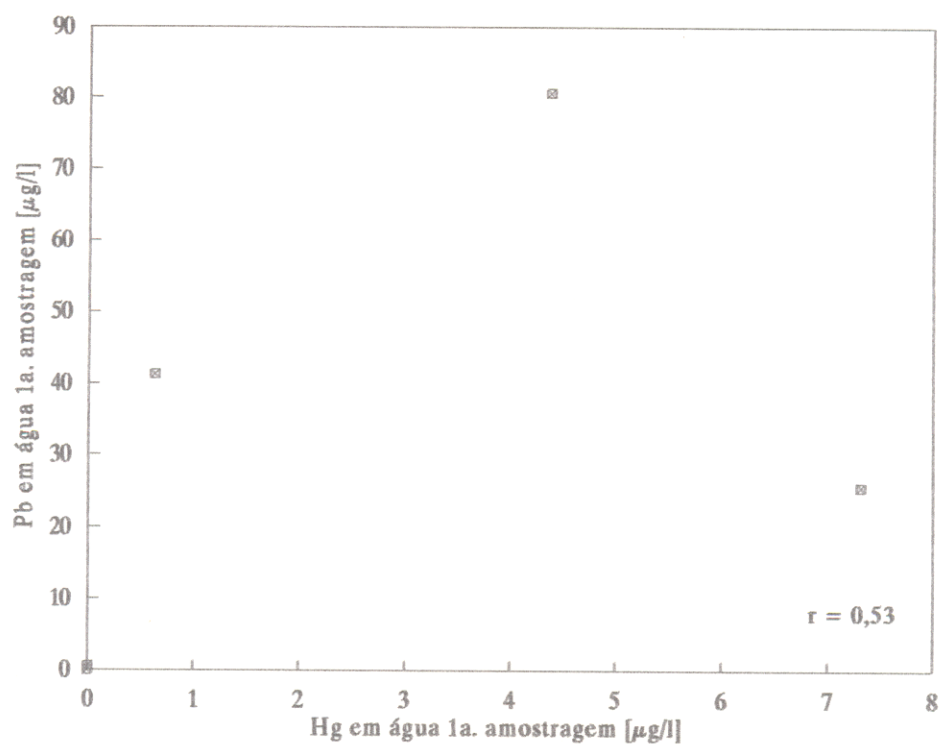


Figura 12. Diagrama de dispersão do Pb em água Vs. Hg em água 1a. amostragem
Área Santo Domingo (R. Sucio)

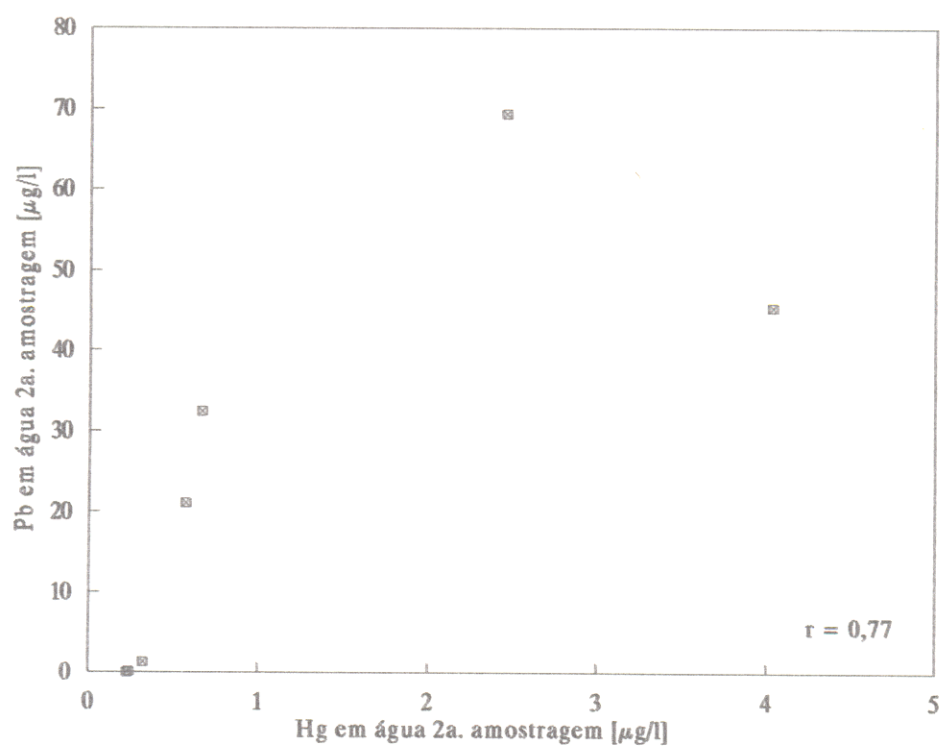


Figura 13. Diagrama de dispersão de Pb Vs. Hg em água, 2a. amostragem. Área Santo Domingo.

Chumbo em sedimentos

A adsorção do chumbo nos sedimentos está diretamente relacionada ao conteúdo de matéria orgânica e da granulometria. Na ausência de espécies complexantes solúveis, o chumbo é quase totalmente adsorvido como espécie precipitada a um $\text{pH} > 6$. As argilas parecem competir fortemente com humatos de chumbo solúveis na retenção da fase sólida (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Os valores do pH (6,77 e 7,54) que estimulam a formação de compostos do tipo carbonato e sulfato e a presença de uma grande quantidade de argilas explicam em parte os elevados teores de chumbo encontrados nos sedimentos analisados.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5. A concentração média é 380 $\mu\text{g Pb/g}$ (sem incluir os valores considerados anômalos M-03 e M-05). As concentrações variam de 4 (M-08) até 1136 $\mu\text{g Pb/g}$ (M-05, primeira amostragem).

Ao contrário do que acontece com o Hg em água e sedimento, cujas concentrações diminuíram na segunda amostragem, e com o Pb em águas, onde as concentrações não mudaram, o Pb em sedimento apresenta um aumento das concentrações na segunda amostragem. Este comportamento é interpretado como consequência da ausência de agentes complexantes solúveis, o que provocou uma maior adsorção do Pb por parte das argilas.

As concentrações de Hg e Pb em sedimento apenas tem relações na primeira amostragem demonstrado pelo coeficiente de correlação 0,76 e pelo diagrama de dispersão (Figura 14).

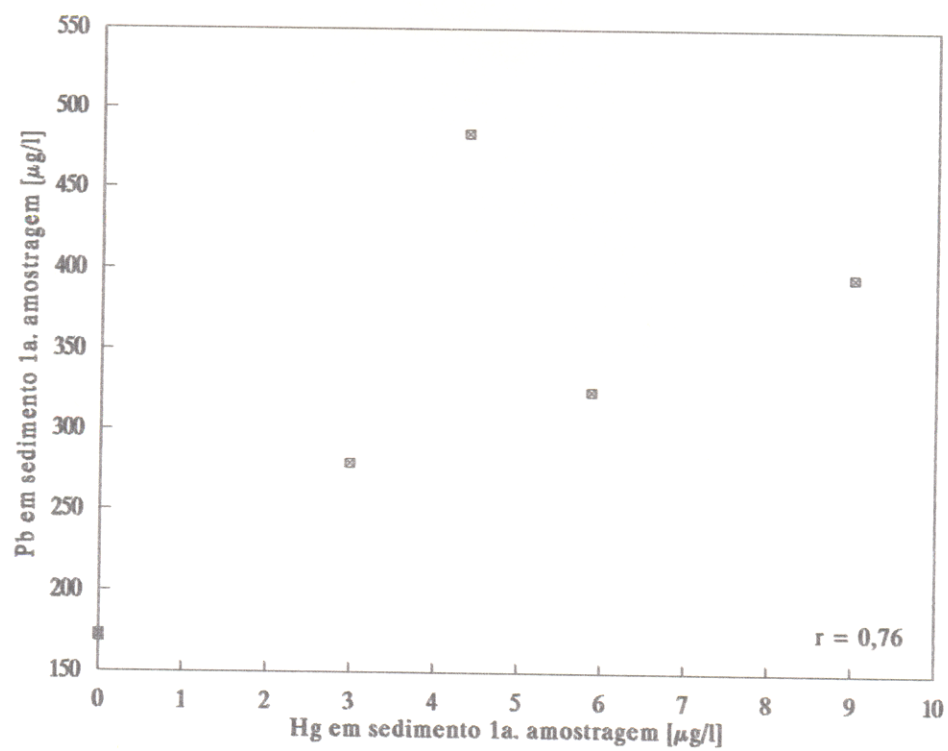


Figura 14. Diagrama de dispersão do Pb em sedimento Vs. Hg em sedimento 1a. amostragem
Área Santo Domingo (R. Sucio)

5.3 ÁREA DE LA LIBERTAD

5.3.1 Resultados de mercúrio

Mercúrio em água

Foram coletadas e analisadas 16 amostras em cada campanha de amostragem, abrangendo uma extensão de aproximadamente 30 km (amostras M-09 até M-25, Figura 15). Os resultados são apresentados na Tabela 8.

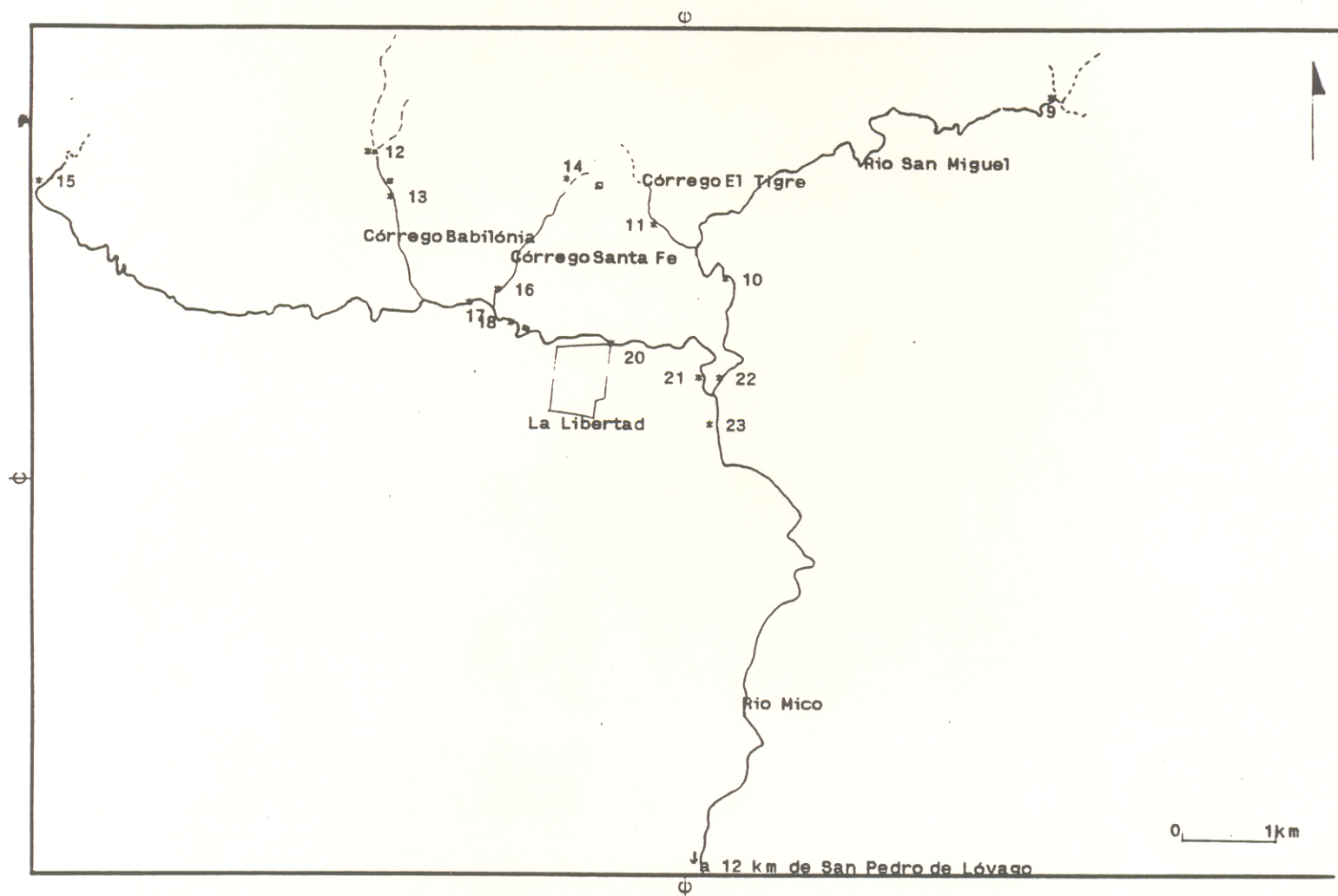
Da mesma forma que já foi explicado anteriormente, o valor de background foi deduzido da amostra M-15. As concentrações variam desde valores inferiores ao LD ($0,03 \mu\text{g Hg/l}$) até $0,81 \mu\text{g Hg/l}$ (M-17, primeira amostragem). A concentração média de Hg na área é $0,16 \mu\text{g Hg/l}$.

A concentração média na segunda amostragem ($0,18 \mu\text{g Hg/l}$) é superior à da primeira amostragem ($0,13 \mu\text{g Hg/l}$) talvez devido a remoção dos sedimentos pelas chuvas. Considera-se também, que no período chuvoso a atividade garimpeira aumenta.

As concentrações médias obtidas nas duas amostragens são inferiores ao limite estabelecido pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil) para águas da Classe 3 (águas naturais com concentração máxima de Hg de $2 \mu\text{g/l}$, ver anexo C), portanto, não há uma contaminação geral do rio Mico por mercúrio.

A Figura 16 mostra a distribuição das concentrações de Hg no rio Mico. Os resultados obtidos não assinalam qualquer tipo de correlação, indicado também pelos baixos coeficientes de correlação (Tabela 9).

A *espeiação química do mercúrio* em águas do rio Mico é apresentada pelo mesmo método utilizado no caso do rio Sucio na área de Santo Domingo e demonstra que provavelmente a principal espécie seja o Hg(OH)_2 (Figura 17). A Tabela 10 mostra os dados de pH e pCl usados nos gráficos da espeiação do Hg.



- * Ponto da amostragem
- 1 Número da amostra
- Povoado La Libertad
- Plantas de mineração

Figura 15. Localização dos pontos de amostragens no rio Mico (Área La Libertad)

Tabela 8. Concentrações de Hg e Pb em águas e sedimentos do rio Mico (La Libertad)

AMOSTRAS	Hg				Pb			
	a1 [µg/l]	a2 [µg/l]	s1 [µg/g]	s2 [µg/g]	a1 [µg/l]	a2 [µg/l]	s1 [µg/g]	s2 [µg/g]
M-09	0,23		0,15	0,263	m 0		m 0,99	32,24
M-10	0,11		0,26	0,627	0,00		38,35	119,50
M-11	0,27		0,31	0,523	0,00		30,18	93,65
M-12	0,14		M 0,43	1,473	0,00		4,62	139,77
M-13	0,52		0,21	0,974	0,00		34,96	83,39
M-14	0,00		m 0	0,000	0,00		36,48	137,15
M-15	m 0		0,02	m 0	1,23		39,54	m 14,27
M-16	0,00		0,02	0,393	M,E 88,56		29,97	M 173,78
M-17	M 0,81		0,25	0,569	1,83	M,E 33,63	58,79	61,33
M-18	0,00		0,36	0,743	0,87		42,59	142,73
M-20	0,01		0,29	0,452	1,71		29,94	119,50
M-21	0,00		0,06	0,497	1,14		26,65	44,60
M-22	0,00		0,05	0,722	0,72		M 63,62	36,58
M-23	0,00		0,06	1,069	1,86		32,32	75,84
M-24	0,00		0,20	0,693	0,87		29,57	66,64
M-25	0,01		0,30	M 3,02	0,00		14,66	56,77
Médias **	0,13		0,18	0,75	0,68		32,08	87,36
Médias *	0,16			1,01	0,91		59,72	
Médias *1	0,13		0,18	0,75	6,17		32,08	87,36

*1: Concentrações médias para todas as amostras

**: Concentrações médias para cada campanha (sem incluir os valores extraordinários)

*: Concentrações médias nas duas amostragens (sem incluir os valores extraordinários)

E: Valores considerados anômalos

a1: água, 1a. amostragem

s1: sedimento, 1a. amostragem

M: Valor máximo

a2: água, 2a. amostragem

s2: sedimento, 2a. amostragem

m: Valor mínimo

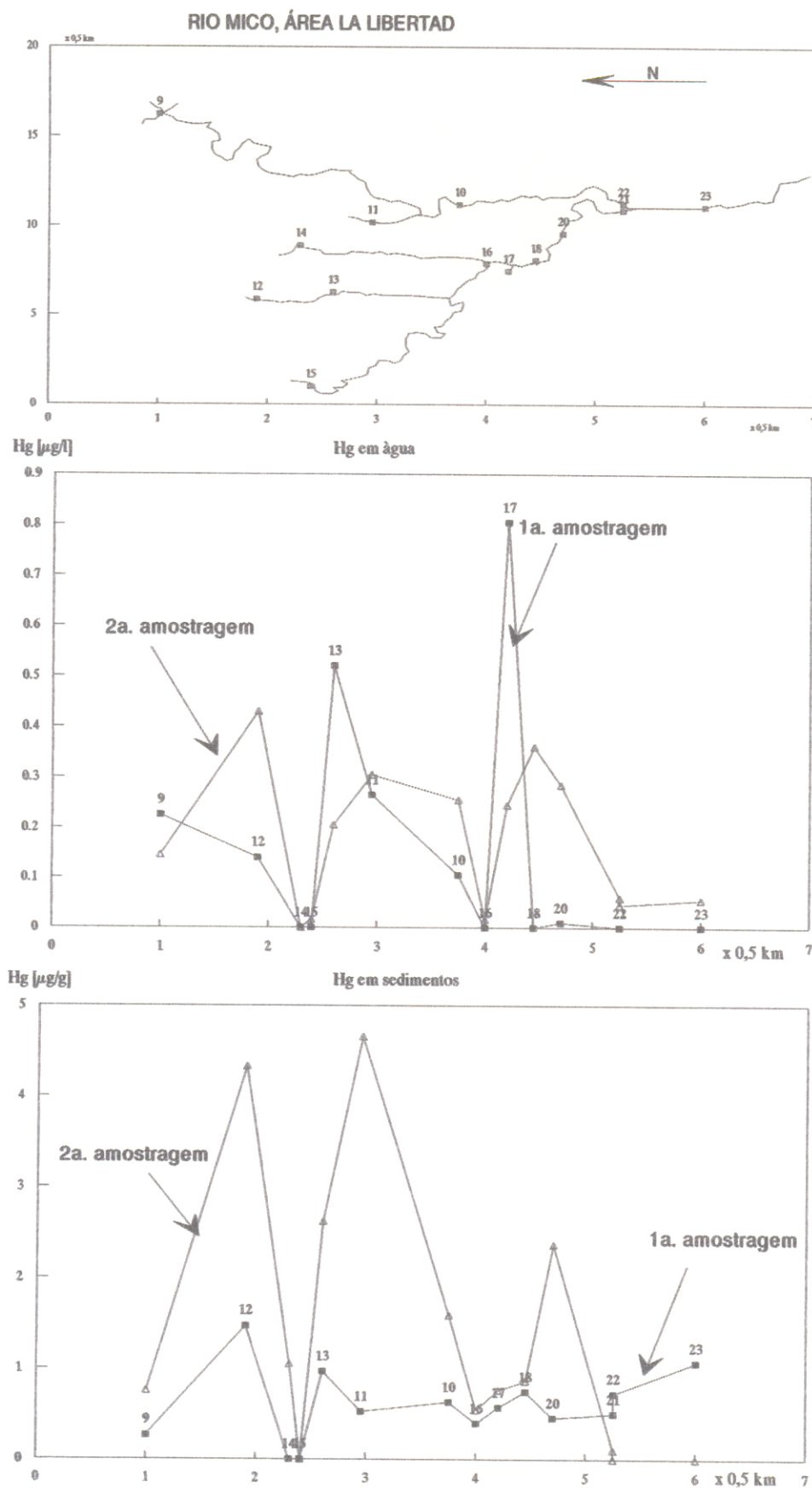


TABELA 9. COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO E SIGNIFICÂNCIA DA CORRELAÇÃO PARA Hg e Pb EM ÁGUA E SEDIMENTOS 1a. e 2a. AMOSTRAGEM. ÁREA DE LA LIBERTAD (R MICO).

	Hg a2	Hg s1	Hg s2	Pb a1	Pb a2	Pb s1	Pb s2
Hg a1	(1) 0,28	-0,04		-0,15			
	(2) 0,30	0,89		0,58			
Hg a2			0,65		0,15		
			0,01		0,57		
Hg s1			0,06			-0,32	
			0,82			0,23	
Hg s2							0,42
							0,11
Pb a1					-0,09	-0,02	
					0,75	0,94	
Pb a2							-0,13
							0,63
Pb s1							-0,09
							0,74

(1) Coeficiente de correlação Hg a1: mercúrio em água 1a. amostragem

Pb a1: chumbo em água 1a. amostragem

(2) Nível de significância

Hg a2: mercúrio em água 2a. amostragem

Pb a2: chumbo em água 2a. amostragem

Número de amostras =16

Tabela 10. pH e pCl das águas do rio Mico
Área La Libertad

AMOSTRAS	pH (1)	pH (2)	pCl (1)	pCl (2)
M-09	7,35	7,40	3,85	3,83
M-10	7,35	7,67	3,74	3,83
M-11	7,35	6,93	3,82	3,66
M-12	7,11	7,42	3,85	3,85
M-13	7,29	7,43	3,92	3,67
M-14	7,55	7,02	3,76	3,76
M-15	7,51	7,36	3,93	3,84
M-16	7,50	7,25	3,67	3,56
M-17	7,50	7,66	3,80	3,67
M-18	7,46	7,76	3,81	3,61
M-20	7,51	7,57	3,78	3,77
M-21	7,69	7,37	3,78	3,78
M-22	7,72	7,68	3,85	3,83
M-23	7,64	7,65	3,80	3,80
M-24	7,59	7,59	3,60	3,49
M-25	7,29	7,67	3,47	3,46

(1) : 1a. amostragem

(2): 2a. amostragem

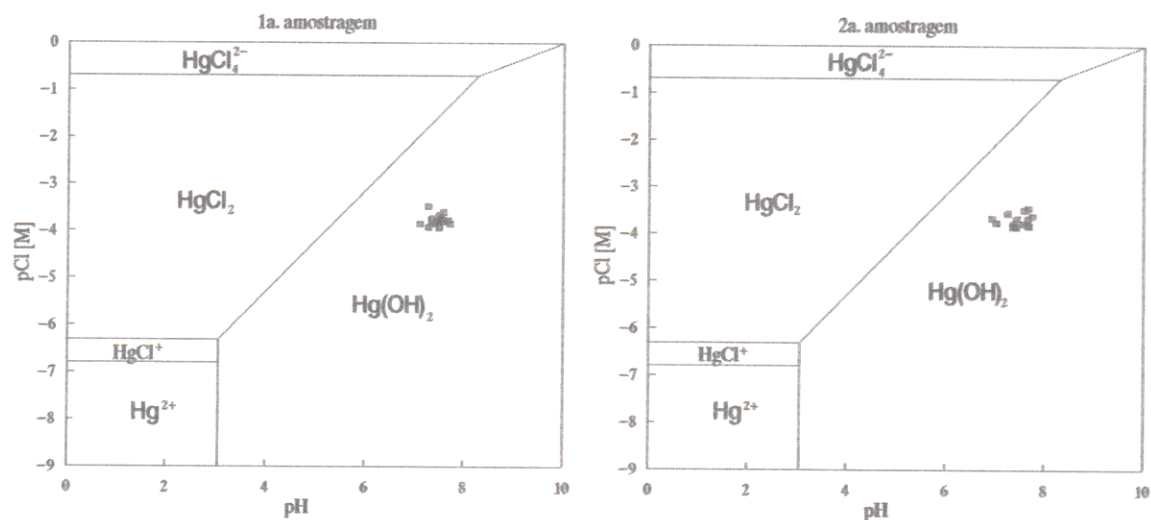


Figura 17. Especiação química do Hg, rio Mico

Mercúrio em sedimento

As concentrações de Hg são apresentadas na Tabela 8. O valor de background da área foi deduzido a partir da amostra M-15, de acordo com os critérios estabelecidos anteriormente. As concentrações variam desde valores inferiores ao LD até 4,7 $\mu\text{g Hg/l}$ (M-11, primeira amostragem). A concentração média na área é 1,0 $\mu\text{g Hg/l}$.

A concentração média de Hg na segunda amostragem foi superior à obtida na primeira amostragem em decorrência do aumento da atividade garimpeira na época chuvosa.

A Tabela 9 mostra que na segunda amostragem há uma correlação (coeficiente de correlação é 0,65) entre as concentrações de mercúrio em sedimentos e em água, evidenciando que os elevados conteúdos de Hg nas águas não filtradas provêm basicamente dos sedimentos em suspensão (Figura 18).

Mercúrio no poço: Para entender melhor a contaminação por Hg devido à atividade garimpeira na área de La Libertad foi construído um poço num antigo depósito de rejeitos de uma planta de amalgamação (Planta San Juan).

A Planta San Juan parou suas operações há mais de cinquenta anos e as partes superiores dos rejeitos estão hoje cobertos por uma camada de solo orgânico de unos cinco a dez centímetros, formada naturalmente após o encerramento da atividade garimpeira.

O poço com uma profundidade de 3,10 m chegou até o piso dos rejeitos. A coleta das amostras foi feita em intervalos de 0,25 m. Foram detectadas duas zonas de maior concentração do mercúrio; a mais importante entre 0,25 e 0,75 m e a outra a partir de 2,0 m até o fundo (Tabela 11 e Figura 19).

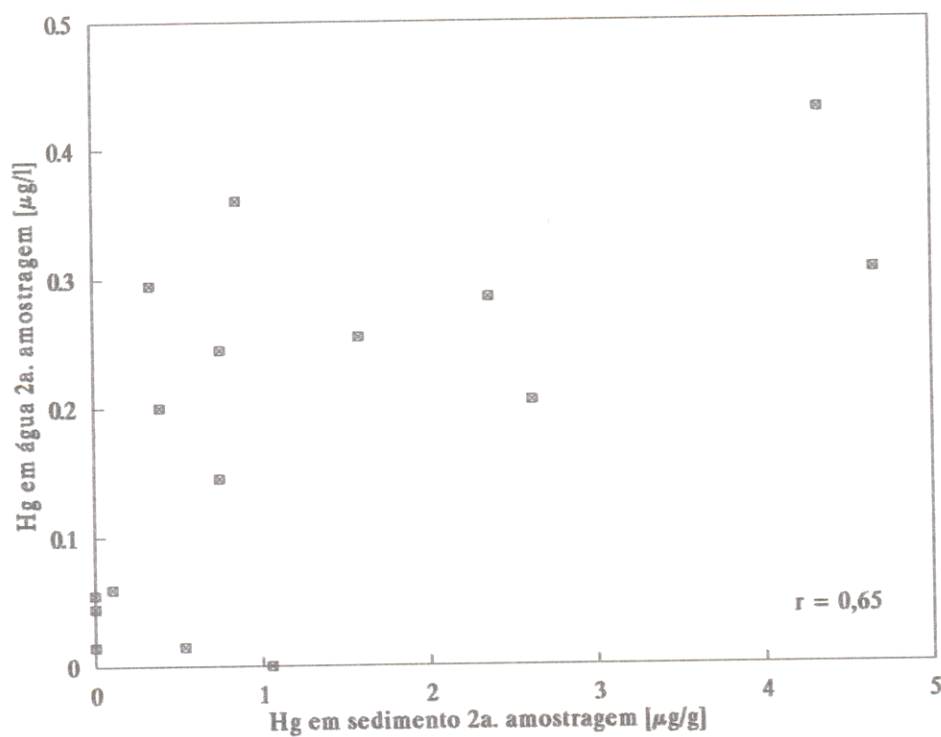


Figura 18. Diagrama de dispersão de Hg em água Vs Hg em sedimentos, 2a. amostragem
Rio Mico. Área La Libertad

Tabela 11. Concentração de Hg e Pb no poço em San Juan, área La Libertad

Profundidade [m]	Hg [$\mu\text{g/g}$]	Pb [$\mu\text{g/g}$]
0,00	0,07	197,34
0,25	0,18	325,84
0,50	0,38	31,52
0,75	0,30	17,48
1,00	0,06	13,89
1,25	0,06	18,29
1,50	0,06	10,00
1,75	0,09	8,91
2,00	0,11	4,99
2,25	0,12	5,63
2,50	0,13	4,66
2,75	0,12	5,66
2,85	0,19	4,29
3,10	0,21	4,99

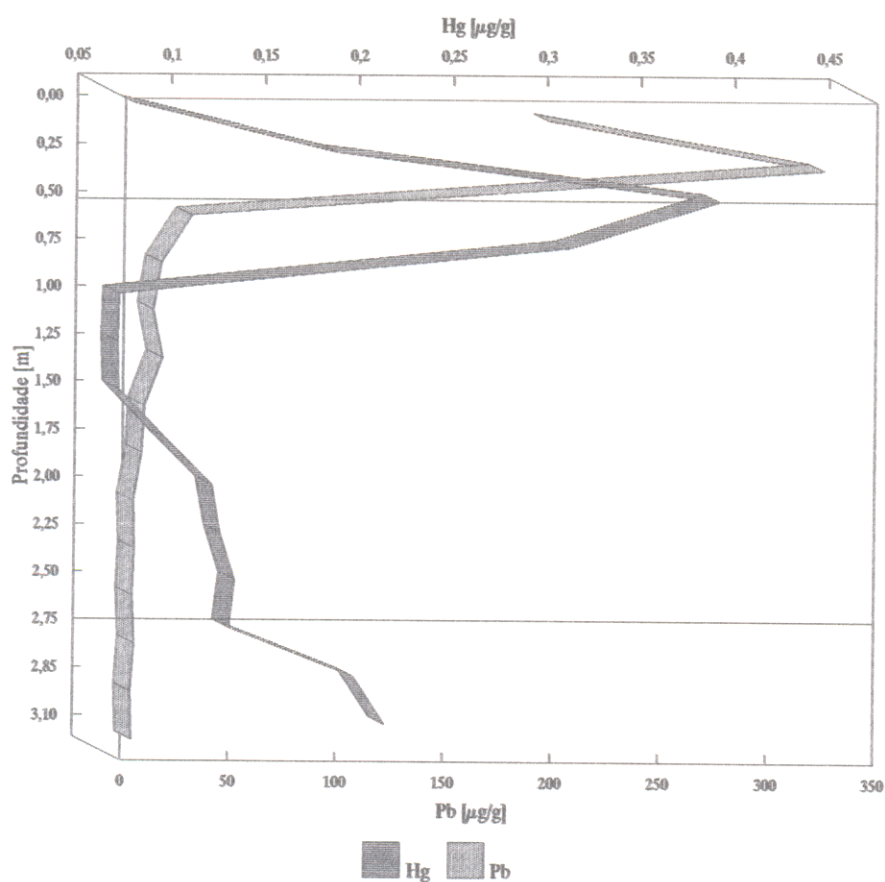


Figura 19. Distribuição espacial das concentrações de Hg e Pb no poço em San Juan (La Libertad)

A concentração média de Hg no poço é de $0,15 \mu\text{g Hg/g}$. No perfil do poço é possível identificar três zonas bem diferenciadas; acima se localiza uma zona de maior concentração, na parte central do perfil apresenta concentrações inferiores à média e uma terceira zona na base do perfil do poço com maiores concentrações. Este acamadamento pode ser explicado de duas formas:

a) é produto de variações na atividade garimpeira, ou seja, no início e no final da atividade garimpeira foi utilizada uma maior quantidade de mercúrio no processo de amalgamação, conseqüentemente os rejeitos refletem maiores concentrações de Hg e a parte média representa um menor consumo de mercúrio no processo de amalgamação.

b) na parte superior do perfil o Hg foi fixado por absorção pela matéria orgânica e por adsorção pelos sedimentos, na parte central do poço o mercúrio foi lixiviado para abaixo e acumulado na base dos rejeitos.

Entretanto, devido a que a camada de solo é muito pequena e os resultados nesta zona são pobres a parte do Hg absorvida pela matéria orgânica também deve ser pobre. Por outro lado, já que todo o perfil está constituído pelo mesmo material, argilas, é pouco provável que se formem zonas de acumulação e zonas de lixiviação dentro o mesmo material, desta forma a explicação deste acamadamento parece estar relacionada às variações na atividade garimpeira e não a um comportamento geoquímico diferenciado.

5.3.2 Resultados de chumbo

Chumbo em água

Os resultados são apresentados na Tabela 8. A concentração média é $1 \mu\text{g Pb/l}$ e os resultados variam entre valores inferiores ao LD e $88 \mu\text{g Pb/l}$ (M-16, primeira amostragem), considerado anômalo.

As concentrações de Pb na segunda amostragem apresentam um comportamento semelhante às obtidas para o Hg, ou seja, são superiores às da primeira amostragem (Figura 20).

Como as águas superficiais não contaminadas apresentam teores entre 1 e 10 $\mu\text{g Pb/l}$ (EWERS & SCHLIPKÖTER, 1991), os presentes resultados não indicam contaminação geral do rio Mico por chumbo. A amostra M-16 apresentou altas concentrações de Pb devido ao uso de acetato de chumbo no processo de separação do ouro na planta metalúrgica da Empresa Minera La Libertad e da existência de uma "rastra" próximo ao ponto de amostragem.

A *espeiação química* foi realizada usando o mesmo critério que para as águas do rio Sucio. A provável espécie química do chumbo predominante nas águas do rio Mico é PbCO_3 .

Chumbo em sedimentos

Os resultados analíticos de Pb em sedimentos são apresentados na Tabela 8, página 84. A concentração média é de 60 $\mu\text{g Pb/g}$, e a variação de 1,0 (M-09, primeira amostragem) até 174,0 $\mu\text{g Pb/g}$ (M-16, segunda amostragem).

A concentração média na segunda amostragem é superior à da primeira em decorrência do aumento da atividade garimpeira na época das chuvas (Figura 20).

As maiores concentrações do Pb foram encontradas nas proximidades das plantas de amalgamação e da Empresa Minera La Libertad (amostras M-12, M-13, M-14, M-16 e M-18), e tidos como consequência da baixa capacidade de migração do chumbo.

Os coeficientes de correlação (Tabela 9) mostram pouco ou nenhuma relação entre as concentrações de Pb em sedimentos com os outros resultados obtidos na mesma área.

Chumbo no poço: As concentrações de chumbo em solos não contaminados chegam no máximo a 25 $\mu\text{g Pb/g}$ (COREY & GALVÃO, 1989). No poço excavado na área de La Libertad as concentrações maiores foram encontradas nos primeiros 50 cm (Tabela 11) diminuindo gradativamente com o aumento da profundidade (Figura 19).

A média das concentrações obtida neste segmento é de 185 $\mu\text{g Pb/g}$, o valor máximo de 326 $\mu\text{g Pb/g}$ foi encontrado aos 25 cm de profundidade (Figura 19). A diferença na distribuição do Pb no poço é atribuída a variações na qualidade do Hg utilizado na amalgamação do ouro, ou seja, à quantidade de chumbo presente como impureza do mercúrio.

5.3.3 Resultados de cianeto

Na área de La Libertad o cianeto é utilizado pela Empresa Minera La Libertad (NaCN) e, segundo estudos realizados no Laboratório Central de INMINE, o minério beneficiado é relativamente pobre em sulfetos de ferro e/ou cobre (V. Spassov e H. Rodríguez, informação verbal).

Cianeto no rio Mico

O método de determinação das concentrações de CN^- tem um limite de detecção de 0,01 mg CN^-/l . A exatidão do método é estabelecido pela porcentagem de recuperação segundo o descrito na parte dos métodos analíticos. No caso a recuperação é 75 % a 130 % (Laboratório de Hidrogeoquímica do CIRA/UNAN). Os resultados obtidos estão dentro destes parâmetros (Tabela 12).

As concentrações médias de cianeto encontradas no rio Mico mostram que os valores estão dentro dos limites estabelecidos para água potável pela OMS e pelo CONAMA (0,1 e 0,2 mg CN^-/l , respectivamente).

Os resultados anômalos encontrados nos pontos 19 e 23 possivelmente se devem ao costume de alguns moradores do uso de cianeto para pescar.

Tabela 12. Concentração de CN- nas águas do R. Mico (área La Libertad).

AMOSTRAS	CN (1) [mg/l]	CN (2) [mg/l]	Recuperações (1) [%]	Recuperações (2) [%]
M-15	0,06	0,02		
M-14	0,03	0,12		
M-17	0,01	0,07		
M-16	0,28	0,23		
M-19	0,07	0,16		
M-18	0,15	0,09		
M-20	0,05	0,09		
M-21	0,00	0,02		
M-22	0,05	0,02		
M-23	0,14	0,00		
M-24	0,05	0,02		
M-25	0,00	0,02		
Recup. M-23	0,29	0,74	76,00	92,00
Média **	0,07	0,07		
Média *	0,07			

1 : 1a. amostragem (maio/93) **: Concentrações médias para cada amostragem
 2 : 2a. amostragem (dezembro/93). *: Concentrações médias para as duas amostragens

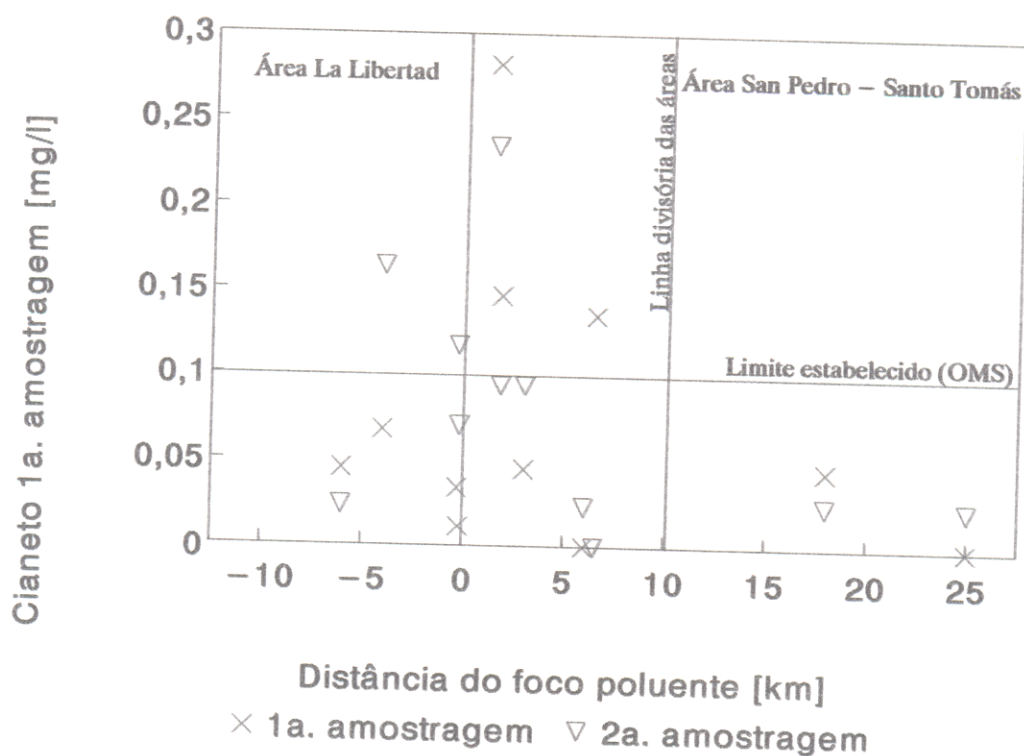


Figura 21. Distribuição de cianeto no rio Mico (Área La Libertad).

O valor de background para o cianeto foi deduzido da amostra M-15, distante uns 5 km à montante do ponto de encontro do tributário Santa Fe (portador das águas do efluente da Empresa Minera La Libertad) e o rio Mico.

O valor máximo encontrado (0,282 mg CN⁻/l) corresponde à amostra 16, coletada no córrego Santa Fe a aproximadamente 1,5 km do ponto de descarga do efluente da Empresa Minera La Libertad (Tabela 12).

As concentrações do CN⁻ no rio Mico diminuem na medida que aumenta a distância do foco poluente (Figura 21). A concentração média nas duas amostragens é de 0,07 mg CN⁻/l.

Considerando que erro analítico pode alcançar no máximo 30 % do resultado, a concentração máxima dos compostos de cianeto (calculado de forma estatística) nas amostras coletadas próximas aos povoados de San Pedro de Lóvago e Santo Tomás (M-24 e M-25) é de 0,06 mg CN⁻/l. Este resultado é inferior do valor máximo estabelecido pela OMS.

É importante destacar que os compostos de cianeto se encontram principalmente na forma de HCN (ácido cianídrico) que é rapidamente degradado pela ação de microorganismos e por fotólise.

É igualmente importante considerar as fases de diluição produto do aporte de água dos tributários ao rio Mico.

Para conhecer a diluição nas concentrações de cianeto no rio Mico, foram determinadas as vazões do rio próximo a La Libertad (ponto M-17) e próximo a Santo Tomás (ponto M-25) na mesma época (fev/94, época da estiagem). A vazão do rio Mico próximo a Santo Tomás foi de 8,7 m³/s, cinco vezes superior à vazão do mesmo rio próximo a La Libertad (1,7 m³/s).

De acordo com as vazões a diluição é da ordem de 500 %, ou seja, a concentração do cianeto no rio Mico próximo a Santo Tomás (M-25) deve ser cinco vezes menor que a concentração do cianeto próximo a La Libertad (M-16). Já que a

concentração média de CN^- no ponto M-16 é 0,25 mg/l, a concentração produto da diluição no ponto M-25 deve ser 0,05 mg CN^- /l. A concentração determinada analiticamente é 0,01 mg CN^- , a diferença entre valor estimado e o valor encontrado é interpretada como consequência da ação dos agentes naturais na degradação do cianeto.

Devido à concentração média ser igual ao limite de detecção do método (0,01 mg CN^- /l), que por sua vez é dez vezes menor que o limite permissível estabelecido pela OMS (0,1 mg CN^- /l), se considera que as águas do rio Mico nas redondezas de San Pedro de Lóvago e Santo Tomás não apresentam níveis significativos de contaminação por cianetos.

O coeficiente de correlação das duas amostragens de cianeto é 0,62. Este valor não evidencia uma boa correlação entre as amostragens, fato demonstrado no diagrama de dispersão (Figura 22).

Cianeto no efluente da Empresa Minera La Libertad

Como foi explicado anteriormente as amostragens foram realizadas em quatro sessões de 24 horas cada (E1-E4) e uma sessão de caracterização do efluente da Empresa Minera La Libertad composto por três amostragens, também de 24 horas cada, durante a mesma semana (C1-C3). Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Durante as amostragens foram determinadas as concentrações do CN^- no córrego Santa Fe com o objetivo de fazer as correções dos dados obtidos no monitoramento. As concentrações médias no córrego foram próximas ao limite de detecção e não incluídas nos cálculos. Também foram coletadas amostras diretamente do efluente da Empresa Minera La Libertad.

A concentração média das amostras coletadas no córrego (M-16, Tabela 12) é de 0,26 mg CN^- /l. A concentração média da amostragem feita durante a caracterização do efluente foi de 0,18 mg CN^- /l.

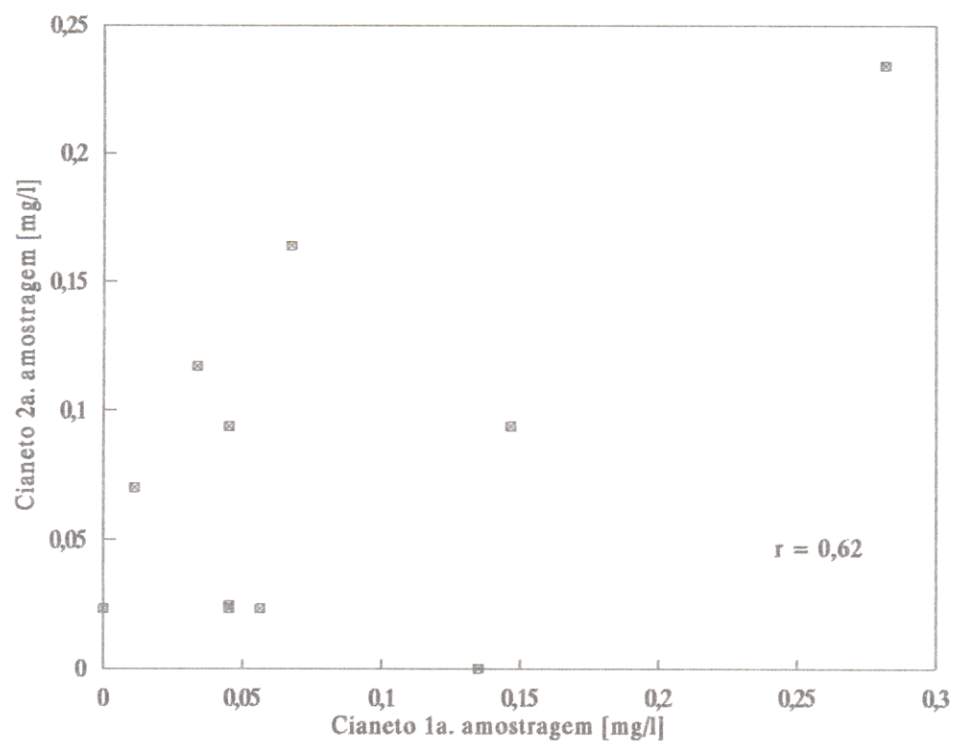


Figura 22. Diagrama de dispersão do CN- no rio Mico, Área La Libertad

Tabela 13. Concentrações de CN do efluente da Empresa Minera La Libertad

Amostras	CN- [mg/l]	Recuperações [%]	DATA
E1	0,20		Julho/1993
AR. E1	0,34	89	
E2	0,23		Agosto/1993
SF-2	0,12		
Emp-2	2,89		
AR. E2	1,23	108	
AR. SF-2	0,93	92	
E3	0,10		Outubro/1993
SF-3	0,05		
Emp-3	0,18		
AR Emp-3	0,90	80	
E4	0,16		Novembro/1993
SF-4	0,00		
Emp-4	0,28		
AR. SF-4	0,83	91	
C-1	0,17		Janeiro/1994
C-2	0,25		
C-3	0,14		
AR. C-2	1,10	85	

E : amostra de monitoramento C : amostra de caracterização

1, 2, 3 e 4 : número da sessão de monitoramento ou de caracterização

AR : Amostra utilizada para cálculo da recuperação

SF : amostras coletadas no córrego Santa Fe.

Emp : Amostras coletadas diretamente do efluente da empresa.

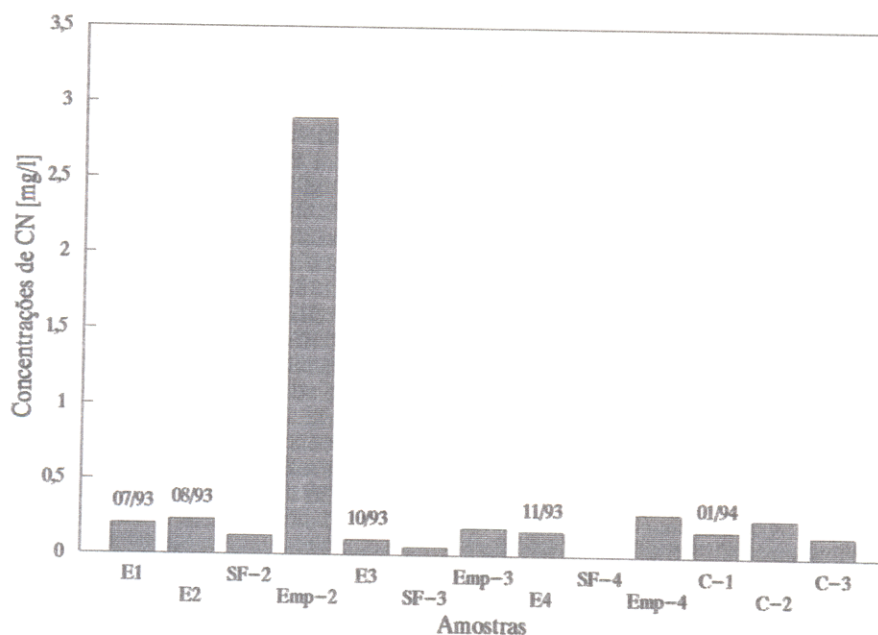


Figura 23. Distribuição de CN no monitoramento do efluente da Empresa Minera La Libertad

Os resultados das amostragens mensais do monitoramento e da caracterização são, entre si, semelhantes (Figura 23).

Esta semelhança é consequência da influência da Empresa Minera La Libertad na contaminação do córrego Santa Fe e do rio Mico por cianeto. Por outro lado, esta concentração se encontra no limite estabelecido para efluentes industriais (0,2 mg CN⁻/l) para empresas que desenvolvem atividades que implicam na eliminação de CN⁻ através dos seus efluentes (RODIER, 1981).

Durante a amostragem direta do efluente da Empresa era perceptível o cheiro do cianeto, principalmente na coleta da primeira amostra que apresentou o valor máximo de 2,89 mg CN⁻/l. A concentração média é de 1,12 mg CN⁻/l, incluindo o valor da primeira amostra considerada anômala, mas confiável estando dentro dos limites do método de determinação utilizado.

Considerando-se as vazões (Tabela 14) do efluente e do córrego é possível se calcular o fator de diluição "D" das concentrações do CN⁻ no efluente depois de unir-se ao córrego, utilizando-se a seguinte expressão:

$$D [\%] = Q_m/Q_e \times 100 \quad \text{equação (5.1)}$$

Q_m : vazão do córrego Santa Fe

Q_e : vazão do efluente da Empresa Minera La Libertad

A diluição média resultante é 373 %. Assim, foi possível se comparar os resultados da diluição na concentração de cianeto no efluente da Empresa e os resultados obtidos nas amostras do córrego Santa Fe:

$$CN^-_e [mg/l] = CN^-_E/D \quad \text{equação (5.2)}$$

CN^-_e : Concentração do CN⁻ no monitoramento

CN^-_E : Concentração do CN⁻ nas amostras coletadas na Empresa

Aplicando-se a equação (5.2) às médias do monitoramento, obtemos uma concentração de 0,30 mg CN⁻/l. A concentração determinada de forma analítica é de 0,21 mg CN⁻/l.

Tabela 14. Determinação das vazões [l/s] do Efluente da Empresa Minera La Libertad

Período	Pto de amost	Sta Fe	Efluente	Diluição
Jul/93*	263,52	159,42	104,10	1,53
Set/93*	247,78	167,03	80,75	2,07
Out/93	119,22	92,89	26,33	3,53
Nov/93	94,99	76,15	18,84	4,04
31/Jan/94	35,26	29,33	5,93	4,94
02/Fev/94	37,41	31,20	6,21	5,03
04/Fev/94	44,28	36,83	7,45	4,94

Diluição média calculada para todas as determinações [%]: 372,61

* : Provavelmente afetado pelas chuvas.

5.4 ÁREA DE SANTA ROSA DEL PEÑÓN

5.4.1 Resultados de mercúrio

Mercúrio em água

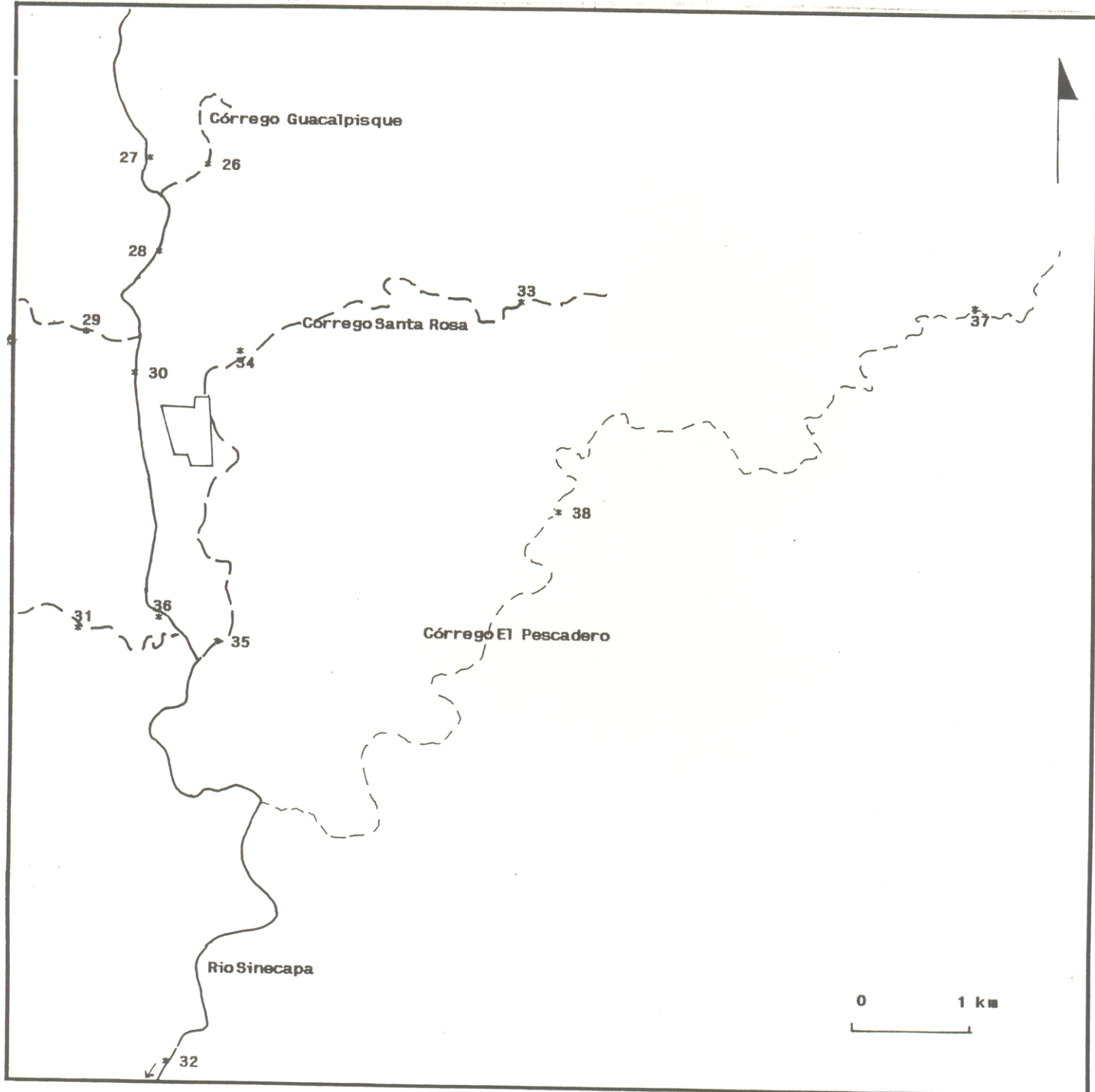
Foram coletadas e analisadas em duplicata 11 amostras (M-27 até M-38, Figura 24) na primeira amostragem e 9 na segunda, abrangendo uma extensão aproximada de 10 km. Os resultados são apresentados na Tabela 15. A amostra M-27 foi utilizada como referência do background para mercúrio na área. A concentração média de mercúrio é 0,07 (sem incluir o valor anômalo da amostra M-32, segunda amostragem). As concentrações variam desde inferiores ao LD até 1,6 $\mu\text{g Hg/l}$ (M-32).

As concentrações obtidas na primeira amostragem foram baixas, entretanto ainda assim superiores às obtidas na segunda amostragem.

A variação nas concentrações de Hg na área é provocada pela irregularidade da atividade garimpeira na área. De forma geral as concentrações não refletem uma contaminação geral da área, senão contaminações pontuais e sazonais (Figura 25).

Os coeficientes de correlação entre as diferentes amostragens (Tabela 16) não indicam nenhuma relação entre si, exceto para o Hg e o Pb nos sedimentos e das concentrações de Pb em águas e sedimentos da segunda amostragem.

A *determinação das prováveis espécies químicas do mercúrio* foi realizada segundo o mesmo procedimento empregado na especiação do Hg no rio Sucio (área Santo Domingo) e indica que provavelmente a espécie predominante seja o Hg(OH)_2 (Figura 26). A Tabela 17 mostra os valores do pH e pCl usados na especiação.



- * Ponto da amostragem
- 30 Número da amostra
-  Povoado Santa Rosa del Peñón

Figura 24. Localização dos pontos de amostragens no rio Sinecapa (Área Santa Rosa del Peñón)

Tabela 15. Concentrações de Hg e Pb em águas e sedimentos do rio Sinecapa (Santa Rosa del Peñón)

AMOSTRAS	Hg				Pb			
	a1 [µg/l]	a2 [µg/l]	s1 [µg/g]	s2 [µg/g]	a1 [µg/l]	a2 [µg/g]	s1 [µg/g]	s2 [µg/g]
M-26			m 0	0,00			24,16	m 17,79
M-27	0,08	0,01	1,054	m 0	0,87		8,29	19,32
M-28	m 0	m 0	1,057	0,000	1,02		4,00	19,22
M-29	0,01	0,04	1,637	0,000	2,04		7,60	21,09
M-30	0,00	0,00	M,E 43.77	0,000	M 3,36		0,00	25,14
M-31			0,19	0,00			0,00	21,47
M-32	0,10	M,E 1,6	2,145	E57,219	0,87	M,E 82,74	M,E 4896,21	M,E 6280,27
M-33	0,53	0,03	2,079	0,000	0,27		6,29	27,71
M-34	0,10	0,07	0,465	M,E 64,90	0,00		2,31	26,65
M-35	M 0,53	0,00	0,495	0,385	0,00		3,32	29,91
M-36	0,00	0,00	0,000	0,000	0,00		5,32	21,97
M-37	0,00	0,00	0,00	0,00	m 0		m 0	
M-38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	
Médias **	0,12	0,02	0,76	0,04	0,77		5,11	23,03
Médias *	0,07	0,40	0,40		1,51		14,07	
Médias *1	0,12	0,19	4,07	11,14	0,77		381,34	591,87

*1: Concentrações médias para todas as amostras

**: Concentrações médias para cada campanha (sem incluir os valores extraordinários)

*: Concentrações médias nas duas amostragens (sem incluir os valores extraordinários)

E: Valores considerados anômalos M: Valor máximo m: Valor mínimo

a1: água, 1a. amostragem

a2: água, 2a. amostragem

s1: sedimento, 1a. amostragem

s2: sedimento, 2a. amostragem

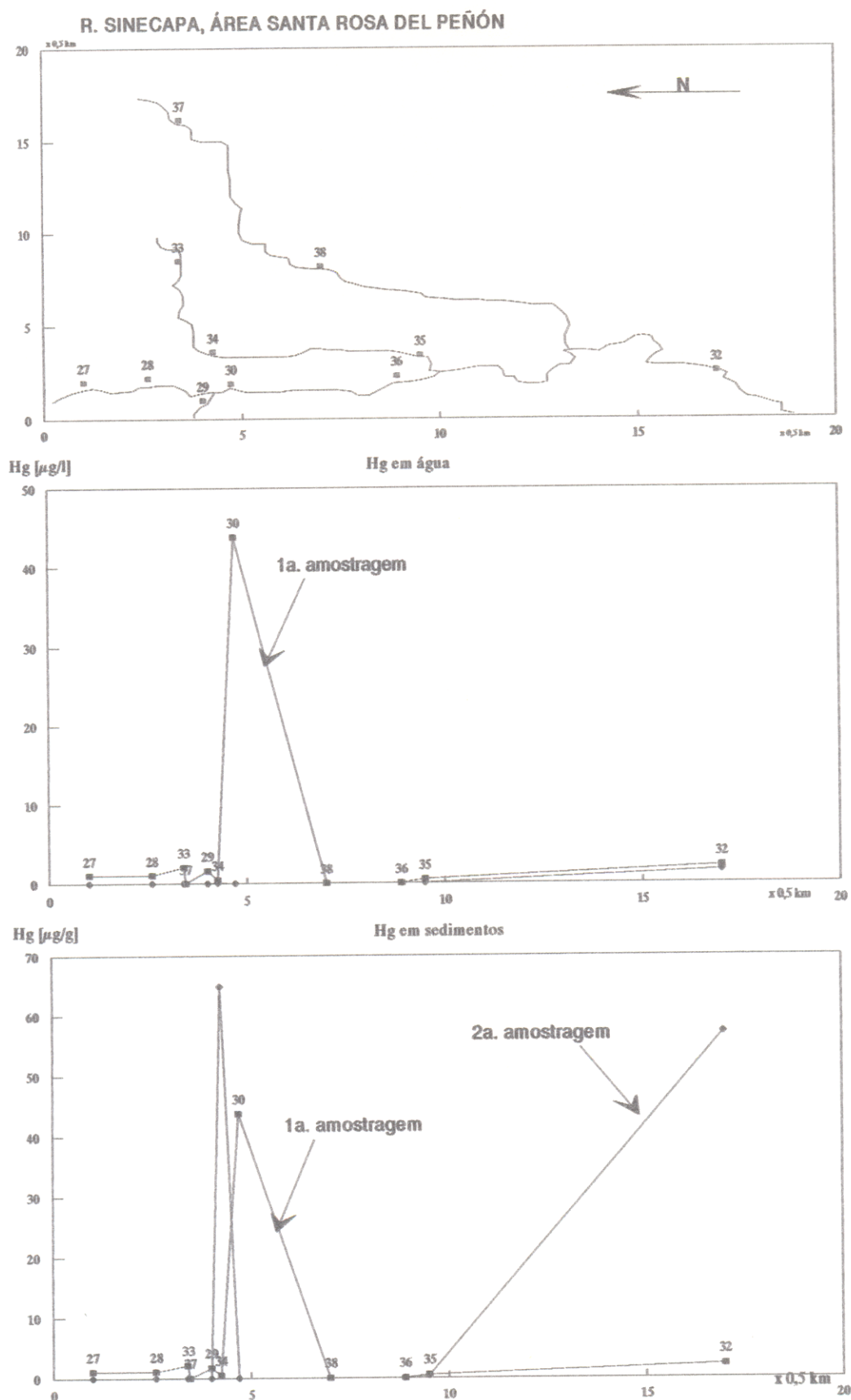


Figura 25. Distribuição espacial das concentrações de Hg no rio Sinecapa.

TABELA 16. COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO E SIGNIFICÂNCIA DA CORRELAÇÃO PARA Hg e Pb
EM ÁGUA E SEDIMENTOS 1a. e 2a. AMOSTRAGEM. ÁREA DE SANTA ROSA (RIO SINECAPA).

	Hg a2	Hg s1	Hg s2	Pb a1	Pb a2	Pb s1	Pb s2
Hg a1	(1) 0,03	0,26		-0,47			
	(2) 8	6		9			
	(3) 0,95	0,62		0,20			
Hg a2			-0,34		-0,25		
			6		8		
			0,50		0,55		
Hg s1			-0,37			0,47	
			6			6	
			0,48			0,35	
Hg s2							0,73
							6
							0,10
Pb a1					0,50	-0,28	
					8	8	
					0,20	0,50	
Pb a2							-0,66
							8
							0,08
Pb s1							-0,47
							8
							0,24

(1) Coeficiente de correlação Hg a1: mercúrio em água 1a. amostragem

(2) Número de amostras Hg a2: mercúrio em água 2a. amostragem

(3) Nível de significância Hg s1: mercúrio em sedimento 1a. amost.

Hg s2: mercúrio em sedimento 2a. amost.

Pb a1: chumbo em água 1a. amostragem

Pb a2: chumbo em água 2a. amostragem

Pb s1: chumbo em sedimento 1a. amost.

Pb s2: chumbo em sedimento 2a. amost.

Tabela 17. pH e pCl das águas do rio Sinecapa
Área Santa Rosa del Peñón

AMOSTRAS	pH (1)	pH (2)	pCl (1)	pCl (2)
M-27	7,70	7,91	3,85	3,88
M-28	7,91	8,14	3,81	3,87
M-29	7,92	8,32	3,69	3,82
M-30	7,92	8,29	3,81	3,85
M-32	7,41	8,05	3,75	3,75
M-33	7,81	7,96	3,96	4,04
M-34	7,83	8,21	3,93	4,06
M-35	7,46	7,50	3,85	3,69
M-36	7,77	7,87	3,96	3,75
M-37	8,49		3,69	
M-38	7,40		3,88	
M-39	7,21		3,61	
M-40	6,90		2,87	
M-41	7,00		3,49	
M-42	7,25		3,18	

(1) : 1a. amostragem

(2) : 2a. amostragem

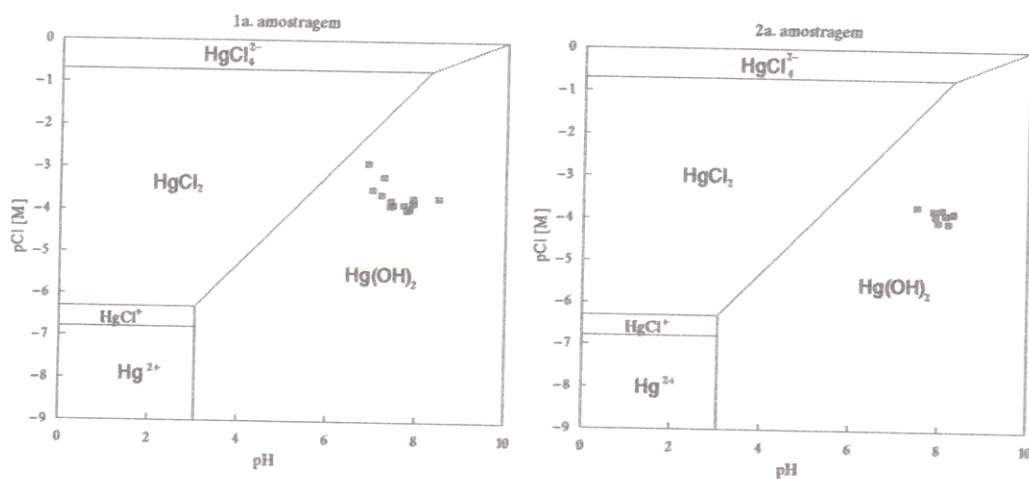


Figura 26. Especificação química do Hg. Rio Sinecapa

Mercúrio em sedimentos

Os resultados de Hg em sedimentos são apresentados na Tabela 15. O background é referido ao resultado obtido na amostra M-27 e as concentrações variam entre inferiores ao LD e 65 $\mu\text{g Hg/g}$ (M-34, segunda amostragem). A concentração média nas duas amostragens é 0,4 $\mu\text{g Hg/g}$ (sem incluir os resultados das amostras M-30, M-32 e M-34, considerados anômalos).

De forma geral as concentrações elevadas se localizam nas proximidades dos pontos onde se realizam atividades de garimpagem e são interpretadas como contaminações pontuais (Figura 25).

Os coeficientes de correlação calculados para o Hg (Tabela 16) não indicam a existência de relação entre as concentrações de Hg nas duas campanhas de amostragens nem entre os sedimentos e águas do rio Sinecapa.

Mercúrio em solos

Na área de Santa Rosa foram coletadas amostras dos solos nos quintais de duas casas. Os resultados encontrados (35 e 53 $\mu\text{g Hg/g}$) são superiores à média dos sedimentos da mesma área e semelhantes aos resultados obtidos nos sedimentos coletados nas proximidades dos garimpos.

Estes resultados se devem ao fato que uma grande parte dos garimpeiros desta zona transportam o minério até suas casas onde é feita a extração do ouro.

5.4.2 Resultados de chumbo

Chumbo em água

Foram coletadas e analisadas 11 amostras na primeira amostragem e 9 na segunda, os resultados são apresentados na Tabela 15 e o valor de referência do background é deduzido das concentrações de Pb da amostra M-27.

A concentração média é 1,5 $\mu\text{g Pb/l}$ (sem incluir valores anômalos) e as concentrações variam de valores inferiores ao LD até 83 $\mu\text{g Pb/l}$ (amostra M-32, segunda amostragem). Os resultados obtidos para Pb em água estão dentro da faixa

de valores considerados naturais para águas superficiais não contaminadas (1 a 10 mg Pb/l) (EWERS & SCHLIPKÖTER, 1991).

As concentrações médias do Pb na segunda amostragem foram superiores às da primeira amostragem (2,3 e 0,8 $\mu\text{g Pb/l}$, respectivamente, Tabela 15 e Figura 27). Este aumento é interpretado como consequência da remobilização dos sedimentos causada pelas chuvas. No entanto a distribuição das concentrações é irregular como mostra o coeficiente de correlação (0,5; Tabela 16) e o diagrama de dispersão (Figura 28) evidenciando a alta mobilidade da atividade garimpeira na área de Santa Rosa del Peñón.

Não foram feitas análises sobre a *espeiação química do chumbo*, porém de acordo com MOORE & RAMAMOORTHY (1984) em estudos relativos aos compostos de chumbo em água, a provável espécie química do chumbo dissolvido nas águas do rio Sinecapa é o PbCO_3 .

Chumbo em sedimentos

Foram coletadas 11 amostras na primeira campanha de amostragem e 9 na segunda. Os resultados são apresentados na Tabela 15 e o valor de background é referido a amostra M-27.

A concentração média é de 14 $\mu\text{g Pb/g}$, sem incluir os valores anômalos da amostra M-32. As concentrações variam de valores inferiores ao LD até 30 $\mu\text{g Pb/g}$ ou 6280 $\mu\text{g Pb/g}$, considerado anômalo (M-32, segunda amostragem). As concentrações médias na segunda campanha foram superiores às obtidas na primeira (23 e 11 $\mu\text{g Pb/g}$, respectivamente). Este aumento é interpretado como consequência da remoção de sedimentos contaminados e não como um aumento da atividade garimpeira nesta época.

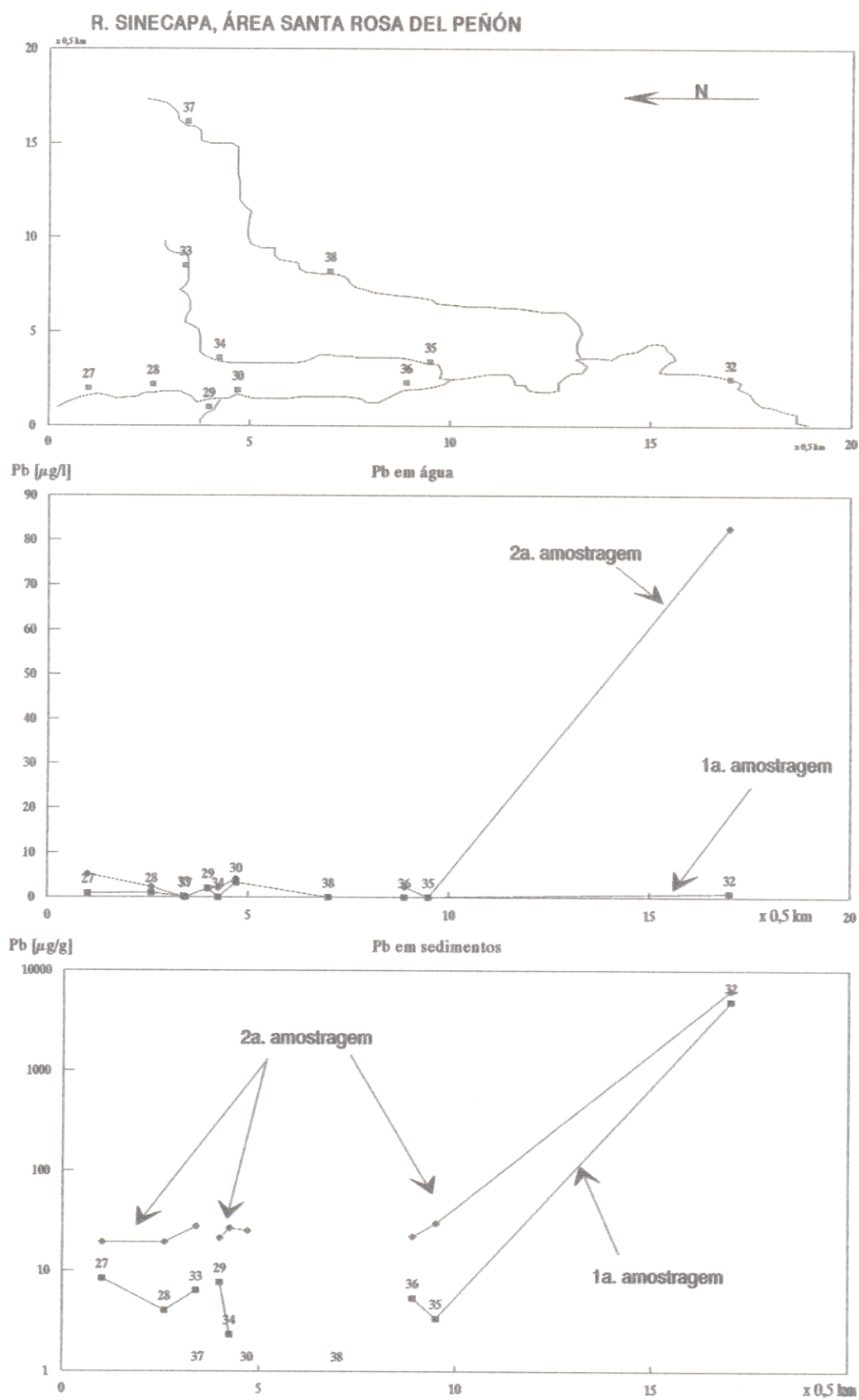


Figura 27. Distribuição espacial das concentrações de Pb no rio Sinecapa.

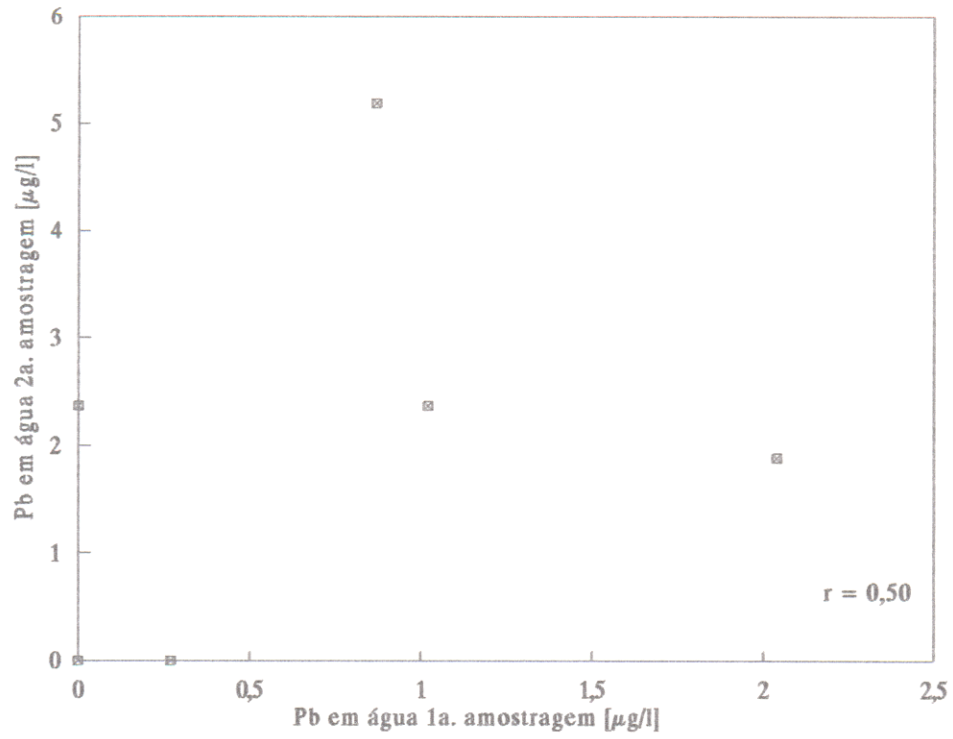


Figura 28. Diagrama de dispersão do Pb em água 2a. amostragem Vs. 1a. amostragem
Área Santa Rosa del Peñón

O diagrama de correlação dos resultados de Pb em águas e sedimentos na segunda amostragem (Figura 29) mostra uma relação inversa nas concentrações de Pb nestes dois ambientes e é interpretado como consequência da transformação de partes dos sedimentos de fundo em sedimentos em suspensão nas águas do rio Sinecapa. Este fenômeno ocorre na época da chuva quando as águas do rio remobilizam os sedimentos de fundo.

O diagrama de dispersão da correlação entre o Hg e o Pb nos sedimentos da segunda amostragem (Figura 30) indica pouca relação, devido às baixas concentrações de Hg (a maioria dos resultados têm concentrações inferiores ao limite de detecção).

5.5 MERCÚRIO EM CABELO HUMANO

A inalação dos vapores de mercúrio é uma forma importante de intoxicação, foram coletadas amostras de cabelos de pessoas em contato com o mercúrio, tomando em consideração um universo amplo, integrando ambos os sexos, distintas faixas etárias e pessoas sem contato com o mercúrio. Em geral as concentrações de Hg em cabelos são 250 vezes maiores que a concentração no sangue da mesma pessoa (GALVÃO & COREY, 1987).

Os resultados são apresentados na Tabela 18.

A exposição dos garimpeiros ao mercúrio é distinta em cada área estudada, em decorrência de vários fatores:

a) em Santo Domingo há uma cooperativa que opera com uma bateria de martelos e o processamento mineral é realizado de forma centralizada. Nesta área a queima de mercúrio é realizada em local fechado por três pessoas representadas pelas amostras 14, 20 e, 15;

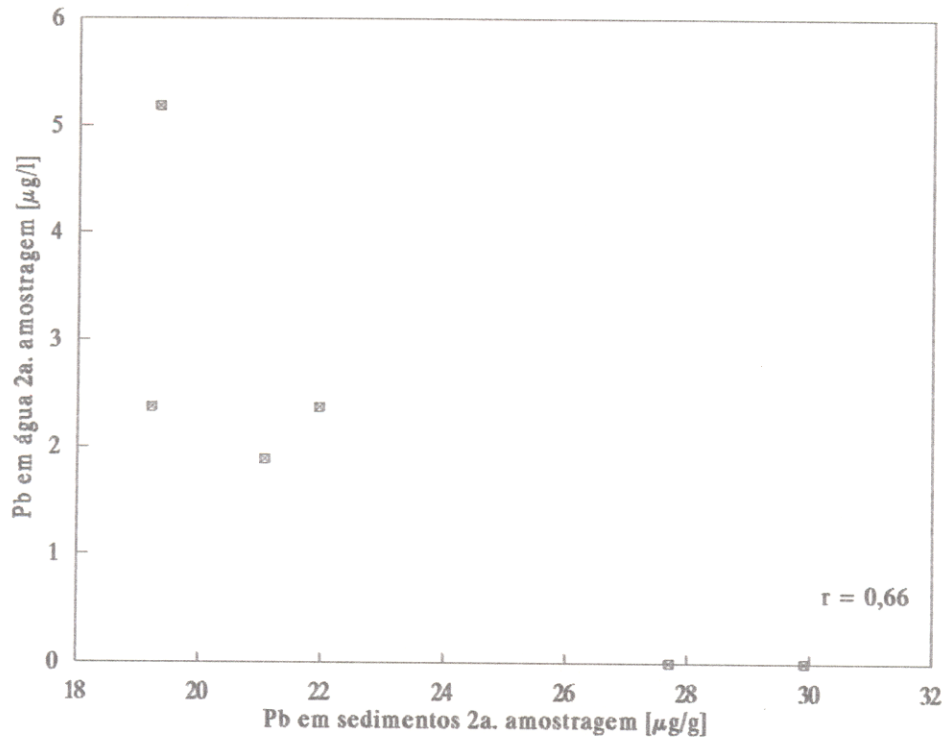


Figura 29. Diagrama de dispersão de Pb em água Vs. Pb em sedimentos. 2a. amostragem
Área Santa Rosa del Peñón

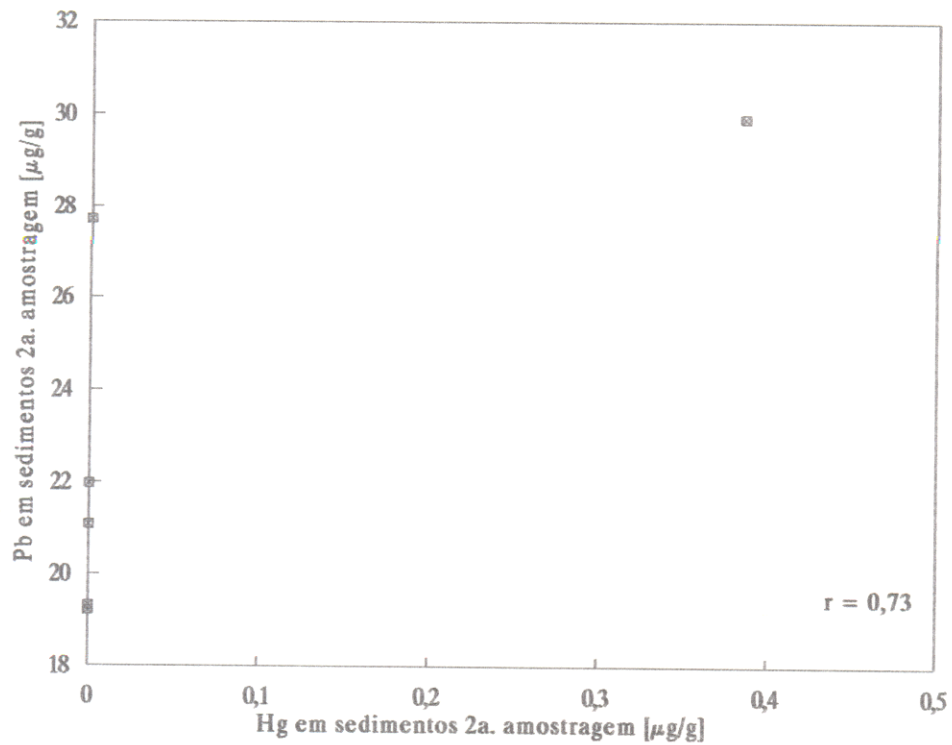


Figura 30. Diagrama de dispersão do Pb em sedimento Vs. Hg em sedimento. 2a. amostragem
Área Santa Rosa del Peñón

Tabela 18. CONCENTRAÇÕES DE Hg EM CABELO HUMANO
(MUNICÍPIOS DE Sta. ROSA DEL PEÑÓN, LA LIBERTAD E Sto. DOMINGO)

AMOSTRAS	Hg [$\mu\text{g/g}$]	Idade e tempo de contato com Hg	Atividade	LOCALIDADE
1	2,92	20 anos; 2 anos	e+m	Sta. Rosa
2	4,41	42 anos; 2 anos	e+m	Sta. Rosa
3	1,98	26 anos; 2 anos	e+m	Sta. Rosa
4	0,64	19 anos; 7 meses	e+m	Sta. Rosa
5	1,48	35 anos; 7 anos	e+m	Sta. Rosa
6	2,45	23 anos; 5 anos	e+m	Sta. Rosa
7	9,29	29 anos; 12 anos	e+m+q	Sta. Rosa
8	2,46	52 anos; 4 anos	e+m	Sta. Rosa
9	1,62	14 anos; 1 ano	e+m	Sta. Rosa
10	0,28	31 anos; sin contacto	c	Sta. Rosa
11	0,69	47 anos; 15 anos	e+m	Sta. Rosa
12	6,49	64 anos; 9 anos	e+m+q	Sta. Rosa
13	4,46	24 anos; 6 meses	c	Sta. Rosa
14	164,71	28 anos; 13 anos	q	Sto. Domingo
15	3,26	33 anos; 13 anos	e+m	Sto. Domingo
16	24,52	19 anos; 8 anos	e+m+q	Sto. Domingo
17	2,74	34 anos; 8 anos	e+m	Sto. Domingo
18	19,16	35 anos; 10 anos	e+m+q	Sto. Domingo
19	1,41	55 anos; inconstante	d	Sto. Domingo
20	15,65	73 anos; 40 anos	e+m+q	Sto. Domingo
21	5,03	39 anos, 1 ano	e+m	La Libertad
22	2,34	61 anos, 5 anos	e+m	La Libertad
23	1,04	49 anos, 6 anos	e+m	La Libertad
24	4,57	33 anos, 4 anos	e+m	La Libertad
25	13,78	31 anos, 5 anos	e+m+q	La Libertad

e: extração de minério
m: moagem do minério
q: queima do amálgama
c: comércio
d: atividades domésticas

b) em La Libertad há vários grupos pequenos associados ao redor de cada "rastra" ou "molinete". Aqui a atividade de queima é realizada ao ar livre e as pessoas alternam as diferentes atividades minerárias, quais sejam extração, trituração, moagem e queima;

c) na área de Santa Rosa del Peñón os garimpeiros trabalham em pequenos grupos de no máximo 8 pessoas. Muitas vezes o garimpeiro trabalha isoladamente ou seus parceiros são todos membros da família.

A média das concentrações de Hg em cabelos de pessoas não contaminadas é de 2 µg Hg/g (WHO, 1984).

Os valores máximos e a média mais elevada foram registrados em Santo Domingo, devido à pouca quantidade de pessoas responsáveis pela queima do mercúrio e do ambiente fechado em que se realiza esta atividade (quase 60 % das amostras apresentam concentrações acima do nível normal das concentrações estabelecido pela OMS (2 µg Hg/g).

A comparação da concentração de Hg em cabelo e o tempo de exposição a este contaminante não demonstra uma relação muito clara (Figura 31). Entretanto, esta relação se torna mais explícita se foram comparados os diversos tipos de contato dentro de um mesmo grupo de garimpeiros, com aproximadamente o mesmo tempo de contato. As amostras coletadas em Santo Domingo representam este universo, exceto a amostra 19. O responsável pela queima do mercúrio (amostra 14) e seu principal colaborador (amostra 20) apresentam teores superiores à média do grupo (Figura 32).

Nas outras áreas a concentração média foi ligeiramente superior à concentração considerada tolerável pela OMS (6 µg Hg/g).

A maioria das pessoas consideradas contaminadas por mercúrio são jovens (5 das 7 pessoas com teores superiores a 6 µg Hg/g). Entretanto, nenhuma delas apresenta qualquer sintoma característico da contaminação por mercúrio.

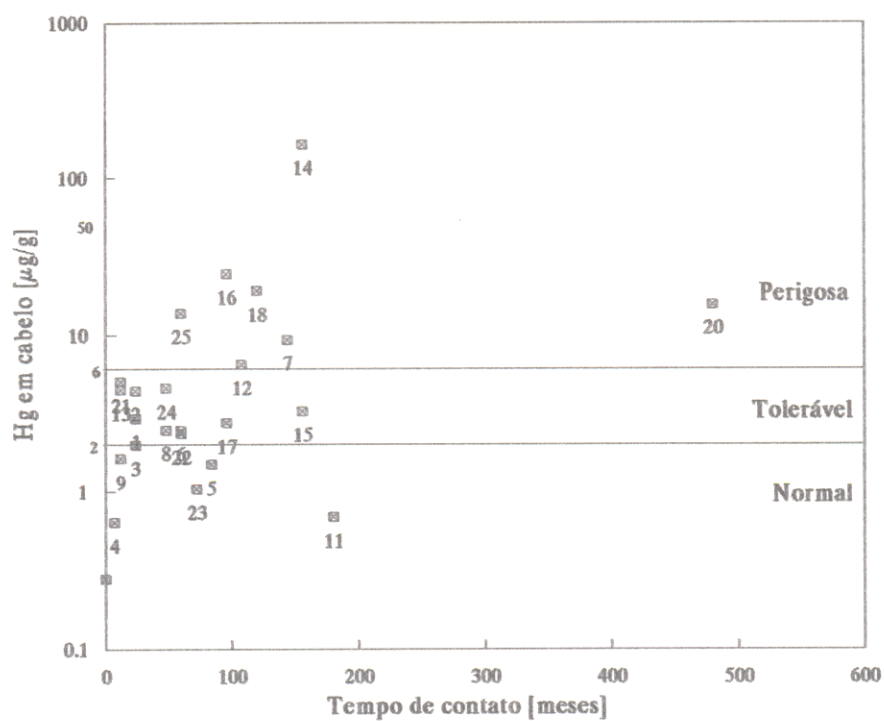


Figura 31. Comparação entre as concentrações de Hg em cabelo e tempo de contato

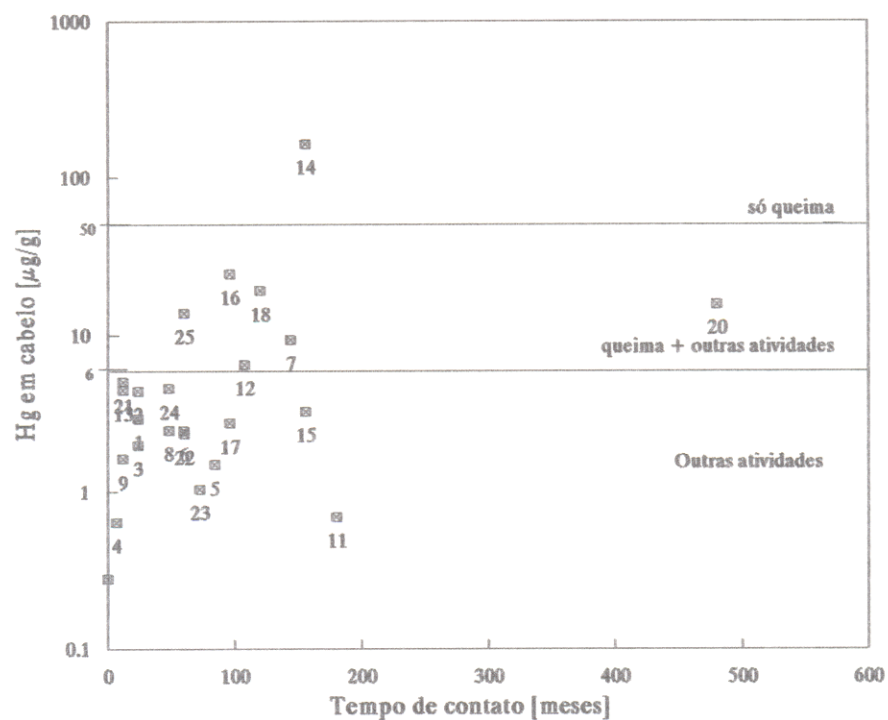


Figura 32. Comparação entre as concentrações do Hg e o tipo de atividade garimpeira

5.6 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS DOS RIOS SUCIO, MICO E SINECAPA.

A caracterização físico-química das águas fluviais é realizada para se conhecer sua qualidade em comparação com as normas da OMS e do CONAMA (Anexos B e C). Os resultados são apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21.

Pela classificação do CONAMA as águas podem ser consideradas de Classe 3 (Anexo B).

5.6.1 Rio Sucio

As águas do rio Sucio são utilizadas principalmente para abastecer os animais, enquanto a população é abastecida com águas subterrâneas extraídas de poços rasos ribeirinhos.

As águas apresentam um predomínio dos íons HCO_3^- , Ca e Na (Figura 33).

O pH e o oxigênio dissolvido são os únicos parâmetros aceitáveis para qualquer ponto amostrado, para esta classificação.

A elevada turbidez das águas é causada pela atividade garimpeira e a demanda bioquímica de oxigênio aumenta, consideravelmente, devido à inexistência de uma rede de esgotos.

Os resultados não apresentaram variações sazonais, com exceção da turbidez e da DBO₅. O incremento deste último parâmetro se deve, provavelmente, a presença de quantidades significativas de fezes de gado.

5.6.2 Rio Mico

Nas águas do rio Mico predominam os íons HCO_3^- , Na^+ e Ca^{++} (Figura 33).

O pH, o oxigênio dissolvido e a demanda bioquímica de oxigênio se encontram dentro dos parâmetros estabelecidos para águas da Classe 3. A turbidez das águas na área de La Libertad é elevada nos pontos próximos as atividades mineira, industrial e garimpeira.

Tabela 19. Propriedades físico-químicas das águas dos rios Sucio, Mico e Sinecapa (amostragem de Mai-Jun/93)

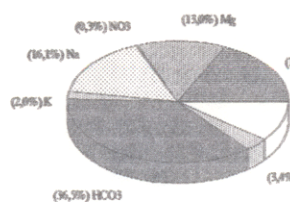
ÁREA	AMOSTRAS	pH	Conduct [μS/cm]	Turbidez [UNT]	Temp [°C]	O ₂ -diss. [mg/l]	DBO ₅ [mg/l]	DQO [mg/l]	DQO/DBO ₅
Santo Domingo	M-01	7,54	78	100	28,00	7,33	11,58	19,80	1,71
Santo Domingo	M-02	7,39	75	110	27,00	7,13	15,57	19,80	1,27
Santo Domingo	M-03	6,83	54	560	28,00	7,52	15,55	39,60	2,55
Santo Domingo	M-04	7,09	73	950	28,00	7,52	17,54	40,00	2,28
Santo Domingo	M-05	6,80	176	940	28,00	7,52	41,42	59,41	1,43
Santo Domingo	M-06	7,04	158	300	28,50	7,33	41,43	39,60	0,96
Santo Domingo	M-07	6,98	71	92	28,00	7,52	17,54	39,60	2,26
Santo Domingo	M-08	6,86	134	650	30,00	7,52	33,46	79,21	2,37
La Libertad	M-09	7,35	83	170	30,00	7,52	15,55	39,60	2,55
La Libertad	M-10	7,12	78	176	30,00	7,33	15,56	18,87	1,21
La Libertad	M-11	7,35	89	190	28,00	7,33	17,55	37,74	2,15
La Libertad	M-12	7,11	79	290	30,00	7,33	13,57	37,74	2,78
La Libertad	M-13	7,29	84	540	30,00	7,33	19,54	18,87	0,97
La Libertad	M-14	7,55	64	90	25,50	7,76	1,99	18,87	9,48
La Libertad	M-15	7,51	250	250	27,10	7,96	1,99	18,87	9,48
La Libertad	M-16	7,50	155	700	27,00	7,76	1,00	18,87	18,96
La Libertad	M-17	7,50	89	470	27,10	7,76	2,99	18,87	6,32
La Libertad	M-18	7,46	91	900	27,70	7,96	3,98	20,41	5,13
La Libertad	M-20	7,51	95	470	27,90	7,76	1,00	10,20	10,26
La Libertad	M-21	7,69	96	460	28,00	7,96	4,98	40,82	8,20
La Libertad	M-22	7,72	85	260	27,80	7,76	3,98	20,41	5,13
La Libertad	M-23	7,64	94	310	27,90	7,96	5,97	20,41	3,42
La Libertad	M-24	7,59	127	340	27,80	7,56	2,99	20,41	6,84
La Libertad	M-25	7,29	137	270	27,30	7,36	1,99	10,20	5,13
Santa Rosa	M-27	7,70	320	83	27,00	11,14	16,02	20,41	1,27
Santa Rosa	M-28	7,91	330	95	27,20	12,14	20,00	20,41	1,02
Santa Rosa	M-29	7,92	429	150	27,30	9,15	4,08	20,41	5,00
Santa Rosa	M-30	7,92	332	72	28,00	9,95	8,06	20,41	2,53
Santa Rosa	M-32	7,41	446	250	29,10	8,16	6,08	20,41	3,36
Santa Rosa	M-33	7,81	163	750	26,80	7,74	15,04	57,69	3,84
Santa Rosa	M-34	7,83	228	260	27,00	7,74	17,40	19,61	1,13
Santa Rosa	M-35	7,46	259	130	28,00	7,56	15,63	39,22	2,51
Santa Rosa	M-36	7,77	276	400	28,00	7,74	18,01	57,69	3,20
Santa Rosa	M-38	7,40	145	100	28,10	8,20	6,06	16,67	2,75
Santa Rosa	M-39	7,21	458	0,63	29,00	8,20	3,64	16,67	4,58
Santa Rosa	M-40	6,90	860	0,58	28,70	7,00	1,82	8,33	4,58
Santa Rosa	M-41	7,00	513	0,63	28,80	7,80	3,03	8,00	2,64
Santa Rosa	M-42	7,25	472	0,86	28,80	8,00	2,12		

Tabela 20. Propriedades físico-químicas das águas dos rios Sucio, Mico e Sinecapa (amostragem de Dez/93–Jan/94)

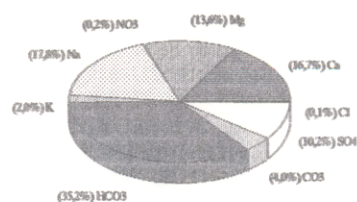
ÁREA	AMOSTRAS	pH	Condut [μS/cm]	Turbidez [UNT]	Temp [°C]	O ₂ –diss. [mg/l]	DBO ₅ [mg/l]	DQO [mg/l]	DQO/DBO ₅
Santo Domingo	M-01	7,30	71	0,81	26,80	7,88	8,39	14,63	1,74
Santo Domingo	M-02	7,45	65	0,70	26,10	7,88	5,39	14,63	2,71
Santo Domingo	M-03	7,02	60	760,00	27,30	7,47	6,37	78,05	12,25
Santo Domingo	M-04	6,97	65	450,00	27,30	7,47	6,87	29,27	4,26
Santo Domingo	M-05	7,10	82	500,00	27,30	7,27	10,36	45,92	4,43
Santo Domingo	M-06	7,35	103	90,00	27,60	8,00	13,00	19,51	1,50
Santo Domingo	M-07	7,02	62	0,76	27,00	7,68	6,88	19,51	2,83
Santo Domingo	M-08	6,77	84	130,00	27,30	7,27	13,86	29,27	2,11
La Libertad	M-09	7,40	64	90,00	28,60	7,90	6,00	9,76	1,63
La Libertad	M-10	7,67	75	150,00	29,20	7,47	6,37	29,27	4,59
La Libertad	M-11	6,93	92	160,00	30,30	7,27	6,36	35,35	5,56
La Libertad	M-12	7,42	64	600,00	30,00	7,80	15,00	27,78	1,85
La Libertad	M-13	7,43	79	500,00	29,80	7,40	5,00	9,26	1,85
La Libertad	M-14	7,02	52	0,76	27,00	7,60	3,50	9,26	2,65
La Libertad	M-15	7,36	70	60,00	26,90	8,16	5,97	24,75	4,15
La Libertad	M-16	7,25	83	350,00	29,70	7,60	4,00	18,52	4,63
La Libertad	M-17	7,66	80	120,00	28,10	7,40	3,50	15,31	4,37
La Libertad	M-18	7,76	77	130,00	28,10	7,50	3,00	10,20	3,40
La Libertad	M-20	7,57	77	120,00	27,50	7,60	3,00	20,30	6,77
La Libertad	M-21	7,37	92	120,00	27,10	7,96	4,98	29,70	5,97
La Libertad	M-22	7,68	79	90,00	27,20	7,96	4,98	19,80	3,98
La Libertad	M-23	7,65	86	100,00	27,10	7,96	4,98	19,80	3,98
La Libertad	M-24	7,59	95	60,00	27,60	7,20	2,00	5,10	2,55
La Libertad	M-25	7,67	140	55,00	27,00	7,40	2,50	5,10	2,04
Santa Rosa	M-27	7,91	364	0,68	27,00	8,04	4,77	10,15	2,13
Santa Rosa	M-28	8,14	364	0,75	27,20	8,04	2,35	10,15	4,31
Santa Rosa	M-29	8,32	408	130,00	27,80	8,54	3,88	15,15	3,91
Santa Rosa	M-30	8,29	368	110,00	28,60	8,54	2,67	15,15	5,68
Santa Rosa	M-32	8,05	475	200,00	28,90	7,54	8,37	35,35	4,22
Santa Rosa	M-33	7,96	430	8,87	27,70	7,74	2,95	10,10	3,43
Santa Rosa	M-34	8,21	435	0,66	27,80	8,14	3,26	20,20	6,20
Santa Rosa	M-35	7,50	544	0,90	28,00	8,04	1,75	29,70	16,97
Santa Rosa	M-36	7,87	327	100,00	28,00	8,74	2,98	39,60	13,30

Tabela 21. Íons predominantes nos rios Sucio, Mico e Sinecapa

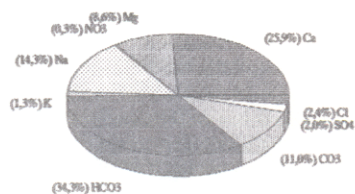
Conc. média [meq/l]	Ca	Mg	NO ₃	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	CO ₃
R. Sucio	0,324	0,234	0,005	0,289	0,036	0,656	0,061	0,193	0,000
R. Mico	0,309	0,250	0,003	0,329	0,038	0,651	0,074	0,189	0,002
R. Sinecapa	1,925	0,637	0,020	1,066	0,097	2,555	0,815	0,147	0,180



Rio Sucio (área Sto. Domingo)



Rio Mico (área La Libertad)



Rio Sinecapa (área Sta. Rosa)

Figura 33. Distribuição dos íons principais nos rios Sucio, Mico e Sinecapa

Entretanto a turbidez das águas mais afastadas destas atividades (aproximadamente a 6 quilômetros dos focos de poluição) apresentou valores próximos a aqueles aceitáveis pelas normas consultadas (100 UNT).

5.6.3 Rio Sinecapa

As águas do rio Sinecapa apresentaram uma qualidade melhor que as águas dos rios das outras áreas estudadas. Os íons predominantes são HCO_3^- e Ca^+ . Todos os parâmetros sobre a qualidade das águas são aceitáveis pelas normas consultadas, com exceção da turbidez nos pontos diretamente atingidos pela garimpagem.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

1) As concentrações médias de mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) nas águas do rio Sucio são 2,1 $\mu\text{g Hg/l}$ e 24 $\mu\text{g Pb/l}$, respectivamente. Na época das chuvas as concentrações diminuíram devido aos efeitos da diluição. Os rios Mico e Sinecapa não apresentaram, nos seus teores médios, valores superiores aos estabelecidos pela OMS (1 $\mu\text{g Hg/l}$ e 50 $\mu\text{g Pb/l}$).

2) As concentrações do mercúrio e chumbo em água, sendo afetadas pelo pH (a concentração aumenta com a diminuição do pH), são muito baixas se comparadas com os resultados obtidos nos sedimentos. De forma geral as concentrações de Hg e Pb estão dentro dos valores considerados normais para águas não contaminadas, exceto no caso das águas do rio Sucio onde a concentração média é duas vezes superior à concentração média natural.

3) Nas áreas estudadas os valores de background do Hg e Pb são próximos às concentrações naturais destes elementos na crosta terrestre (0,15 $\mu\text{g/g}$ e 25 mg/g , respectivamente), em decorrência da presença mínima ou ausência de sulfetos na composição do minério de ouro.

4) Na área de Santo Domingo nos sedimentos fluviais a concentração de mercúrio é 25 vezes e a concentração de chumbo é 15 vezes maior que as concentrações médias naturais.

5) Na área de La Libertad nos sedimentos fluviais a concentração de mercúrio é 7 vezes e de chumbo 2,4 vezes maiores que os teores naturais.

6) Na área de Santa del Peñón nos sedimentos fluviais a concentração de mercúrio é 3 vezes maior que a concentração média natural e a do chumbo é considerada dentro das naturais.

7) O poço construído encima dos depósitos dos rejeitos da amalgamação da Planta San Juan (La Libertad) demonstra uma aparente variação na utilização do mercúrio no processo de garimpagem, ou seja, as partes com maiores

concentrações de Hg assinalam uma maior utilização deste metal na amalgamação do ouro.

8) As análises de Hg em cabelos mostraram que a população das áreas estudadas está sendo exposta à intoxicação. Considerando como pessoas contaminadas aquelas que apresentaram concentrações superiores a $6 \mu\text{g Hg/g}$ (OMS), os resultados indicaram que 28 % da população dentro desta faixa.

Na área de Santo Domingo apenas uma pessoa apresentou o nível de contaminação considerado perigoso pela OMS ($50 \mu\text{g Hg/g}$), mais de três vezes acima ($164 \mu\text{g Hg/g}$).

9) As concentrações dos compostos de cianeto foram baixas em quase toda a área amostrada. Os resultados superiores às normas internacionais ($0,1 \text{ mg CN}^-/\text{l}$) estão localizados perto do efluente da Empresa Minera La Libertad.

10) A concentração média de cianeto nas proximidades da San Pedro de Lóvago e Santo Tomás é de $0,02 \text{ mg CN}^-/\text{l}$. Este valor é menor que o limite estabelecido pela OMS.

As baixas concentrações de cianeto nas proximidades dos povoados de San Pedro de Lóvago e Santo Tomás são consequência das diluições, e em menor medida, da rápida degradação dos compostos de cianeto.

11) Pelo nível de contaminação apresentado as águas do rio Sucio são classificadas como impróprias para o consumo humano e animal.

12) Os rios Mico e Sinecapa apresentaram características semelhantes na avaliação dos seus parâmetros físico-químicos e as suas águas são classificadas como pertencentes à Classe 3.

13) Com base em sua composição iônica as águas dos rios estudados são classificadas do tipo:

Rio Sucio: $(\text{HCO}_3^-) - (\text{Ca}^{++}) + (\text{Na}^+)$

Rio Mico: $(\text{HCO}_3^-) - (\text{Na}^+) + (\text{Ca}^{++})$

Rio Sinecapa: $(\text{HCO}_3^-) - (\text{Ca}^{++})$

14) O abastecimento de água potável das comunidades ribeirinhas do rio Mico pode ser garantido através de um tratamento convencional das águas. Por exemplo, o cianeto, embora presente em concentrações mínimas, pode ser eliminado através da cloração.

Por outro lado, o Pb apresenta a tendência de formar complexos pouco solúveis e o Hg se encontra maioritariamente adsorvido nos sedimentos em suspensão, estes metais poderão ser eliminados em grande parte por filtração.

15) Atualmente não existe nenhum plano global de recuperação do meio físico degradado pelas atividades mineiras. Nas áreas estudadas as alterações topográficas relacionadas às atividades de mineração são:

a) a alteração do relevo natural é comum porquê a mineração é a céu aberto e;

b) a erosão e o assoreamento dos rios, como consequência do desmatamento e da remoção de grandes volumes de solos e rochas, são muito comuns, principalmente nas áreas próximas dos antigos empreendimentos e da atual Empresa Minera La Libertad. O assoreamento estende-se hoje a vários quilômetros além das áreas de mineração.

7 SUGESTÕES

a) As autoridades municipais devem desenvolver uma campanha de educação entre os garimpeiros com o objetivo de mostrar os graves perigos associados ao uso abusivo do Hg, e mostrar alternativas de garimpagem menos agressivas.

b) A Empresa Minera La Libertad deve desenvolver uma represa com maior capacidade de armazenagem dos resíduos do processo de extração do ouro, para aumentar o tempo de permanência das soluções contendo cianetos e para permitir a maior degradação deste poluente. A utilização de compostos químicos que aceleram a degradação do cianeto também é recomendada.

c) As autoridades municipais, em conjunto com os garimpeiros e a Empresa Minera La Libertad, devem fazer um estudo econômico com o objetivo de manter a atividade garimpeira, eliminando, entretanto, a última fase (a recuperação do ouro), a mais poluidora pelo uso de mercúrio na amalgamação do ouro. O material extraído artesanalmente poderia ser vendido à Empresa Minera que o incorporaria ao seu processo metalúrgico convencional.

d) É necessário o estabelecimento de uma LEI DE PROTEÇÃO AMBIENTAL que defina com exatidão a responsabilidade que as pessoas físicas e jurídicas tem pela preservação do meio ambiente.

e) As alterações morfológicas e a subsidência do terreno natural poderão ser restauradas ou evitadas, segundo o caso, utilizando como material de aterro o rejeito, pilhas de material estéril ou a capa removida para a extração do minério. Neste caso é importante se fazer uma caracterização dos produtos químicos utilizados no beneficiamento do ouro, no rejeito ou estéril e determinar a sua periculosidade, antes de serem usados para preencher os espaços vazios.

f) A erosão e o conseqüente assoreamento dos rios pode ser diminuído em grande parte, utilizando-se técnicas de reconstituição da camada vegetal de áreas degradadas através de duas maneiras:

- do reflorestamento de áreas já degradadas pela lavra ou beneficiamento mineral. Neste caso é importante se considerar as áreas que não foram atingidas pela atividade mineira, as que poderão ser usadas como referência da vegetação nativa para a revegetação.

- do reflorestamento em áreas ainda não atingidas pelas atividades garimpeiras, porém degradadas pelas atividades agrícolas e pela intensiva extração de lenha.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDISON, R. 1991. **Programa de Control Ambiental en la Mina La Libertad (Protección del Río Mico)**. Managua, INMINE. 7p. (Relatório Técnico).
- ADUD, P. B.; NZARUEV, B. A.; SKORODELV, B. A.; TERCERO, A. J. 1991. **Informe sobre los resultados de los trabajos de prospección evaluativa realizados en el yacimiento aurífero La India. Mapa Geológico Regional**. Managua, INSTITUTO NICARAGUENSE DE MINERIA (INMINE). T.1, Anexo I, p.5-45. (Relatório Técnico).
- AGUIRRE, E. & MALDONADO N. 1990. **Proyecto expansión de la pequeña minería. "Evaluación, diagnóstico y estrategia de desarrollo de la minería artesanal"**. Managua. CORPORACIÓN NICARAGUENSE DE MINAS (INMINE). 107p. (Relatório Técnico).
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). 1992. **Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater**. 18ed. Washington D.C. p. irregular.
- BASTOS, C.R.A. 1991. Poluição das águas subterrâneas. In: SEMINÁRIO BRASIL-CANADÁ DE MINERAÇÃO E MEIO AMBIENTE, Brasília, 1991. **Anais**. Brasília, DNPM. p259-267.
- BELT, T. 1973. **El Naturalista en Nicaragua**. Managua, Banco Central de Nicaragua p...
- BERGSTROM, J. & ESPINOZA, I. E. 1990. **Establishment of an Enviromental Control Program at the Gold Mines of El Limón and La Libertad**. Managua. SERVICIO GEOLOGICO SUECO (SGAB); INSTITUTO NICARAGUENSE DE MINERIA (INMINE). 42p. (Relatório Técnico).
- BRABO, EDILSON da SILVA. 1992. **Contaminação por Mercúrio dos Rios Crepori e Marupá-Bacia do Tapajós-PA**. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 116p. Tese (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) - Curso de Pós-Graduação em Geociências, Centro de Geociências, UFPA, 1992.

- BRÉMOND, R. & PERRODON, C. 1979. **Paramètres de la qualité des eaux.** 2ed. MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DU CADRE DE VIE (Direction de la Prévention des Pollutions - Service des Problemes de L'eau) p.133-138.
- BURG, R. & GREENWOOD, M. 1991. Mercury. In: MERIAN & THOMAS CLARKSON. ed. **Metals and their compounds in the enviroment. Ocurrence, analysis and biological relevance.** Weinhein, VCH. p.971-1013.
- COREY, G.O. & GALVÃO, L. A. C. 1989. **Plomo.** México, OPS. 103p.
- DARCE, M. 1990. Mineralogic Alteration Patterns in Volcanic rocks of the La Libertad Gold Mining District and its Surrounding, Nicaragua. **Economic Geology** 85: 1059-1071.
- EWERS, U & SCHLIPKÖTER H. 1991. Lead. In: MERIAN & THOMAS CLARKSON. ed. **Metals and their compounds in the enviroment. Ocurrence, analysis and biological relevance.** Weinhein, VCH. p.971-1013.
- FAGERBERG, B.; CASTELLÓN N.; LILLJEQUIST R. 1983. **Estudios sobre diferentes métodos para aumentar la producción y la recuperación de oro en los centros mineros de PEMIN en Nicaragua.** Managua, SERVICIO GEOLOGICO SUECO (SGAB); INSTITUTO NICARAGUENSE DE MINERIA (INMINE). v.1 88p. (Relatório Técnico).
- FENZL, N. 1988. **NICARAGUA: GEOGRAFÍA, CLIMA, GEOLOGÍA E HIDROGEOLOGÍA.** Belém, UFPa/INETER/INAA. 62p.
- FÖRSTNER, U.W. & WITTMANN, G.T.W. 1983. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.** 2ed. Berlin, Springer-Verlag. 486p.
- GALVÃO, L. A. C. & COREY, G. O. 1987. **Mercurio.** México, OPS. 82p.
- GARCIA, A. E. 1987. **Guia de coleta e preservacao de amostras de água.** São Paulo, CETESB. 150p.
- GINET, C. & CARRANZA, G. 1987. **Prospección geoquímica semi-regional Santo Tomás V Región. Nicaragua.** Managua, SERVICIO GEOLOGICO SUECO (SGAB), INSTITUTO NICARAGUENSE DE MINERIA (INMINE). 22p. (Relatório Técnico).

- GUTIERREZ, S.M. 1994. **Contaminacion en el río Mico y el abastecimiento de agua en Santo Tomás**. Managua, INAA. 12p. (Relatório Técnico).
- HARRISON, R.M. & LAXEN, D.P.H. 1981. **Lead pollution. Causes and control**. New York, Chapman and Hall. 168p.
- HODGSON, V. GLEN. 1980. **Geología y anotaciones mineras del area La Libertad - Santo Domingo**. Managua, CORPORACION NICARAGUENSE DE MINAS (CONDEMINA). 29p. (Relatório Técnico)
- HUTTON, M. 1987. Human Health Concerns of Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic. In: HUTCHINSON T.C. & MEEMA K.M. ed. **Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment**. Chichester, John Wiley & Sons. p.53-68.
- IBAMA. 1990. **Manual de recuperação de áreas degradadas pela mineração: Técnicas de revegetação**. Brasília, IBAMA. 96p.
- KAISER, G. & TÖLG, G. 1980. Mercury In: HUTZINGER, O., ed **The Handbook of Environmental Geochemistry**. Anthropogenic Compounds. v3, Parte A. Berlin, Springer-Verlag. p.1-58.
- LACAYO, J. J.; CRUZ A.; FOMSGAARD I. 1992. **Contaminación de plomo y mercurio en el río Mico**. Managua, CIRA/UNAN. 20p. (Relatório Técnico).
- LEVY, P. 1973. **Características Geográficas y Económicas sobre la República de Nicaragua**. Managua, Banco Central de Nicaragua. p...
- LIBÂNIO, P. 1991. Processos de lixiviação com uso de soluções tóxicas ou perigosas. In: SEMINÁRIO BRASIL-CANADÁ DE MINERAÇÃO E MEIO AMBIENTE, Brasília, 1991. **Anais**. Brasília, DNPM. p251-258.
- MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY S. 1984. **Heavy Metals in Natural Waters. Applied monitoring and impact assessment**. New York, Springer-Verlag. p.100-160
- NEWLAND, L.W. & DAUM, K.A. 1982. Lead In: HUTZINGER, O.ed **The Handbook of Environmental Geochemistry** v.3 part B Anthropogenic Compounds. Berlin, Springer-Verlag. p.1-26.

- RICE, R. A. 1986. Gold Mining in Nicaragua. **RAW MATERIAL REPORT**. 5(1):....
- RODIER, J. 1981. **Análisis de las aguas (aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar)**. Barcelona, Ediciones Omega, p.541-547 e 814-815.
- RODRÍGUEZ, H. & SPASSOV, V. 1994. **Información Técnica sobre Contaminación en la Cuenca del río Mico**. La Libertad, Empresa Minera La Libertad 10p. (Relatório Técnico).
- SÁNCHEZ, S. M. & CÁCERES, P. 1983. **Informe Diagnóstico sobre la Mina de Flotación y Cianuración de la Mina La Libertad**. Managua, INMINE. 11p. (Relatório Técnico).
- SAWYER, C. N. & McCARTY, P. L. 1978. **Chemistry for Environment Engineering**. 3.ed. New York, McGraw Hill. p.164-215.
- SPASSOV, V. A. 1990. **Informe de Reservas Geológicas Auríferas del Distrito Minero La Libertad**. Managua, INMINE. p.9-18 (Relatório Técnico).
- TURNER, D. R. 1987. Speciation and Cycling of Arsenic, Cadmiun. Lead and Mercury in Natural Waters. In: HUTCHINSON T.C. & MEEMA K.M. ed. **Lead, Mercury, Cadmiun adn Arsenic in the Environment**. Chichester, John Wiley & Sons. p.175-186.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1984. **Guidelines for drinking - water quality**. Geneva, WHO. v.1 e v.2 p.47-102.

ANEXOS

ANEXO A DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Determinação de cianeto em água pelo método titrimétrico.

Reagentes

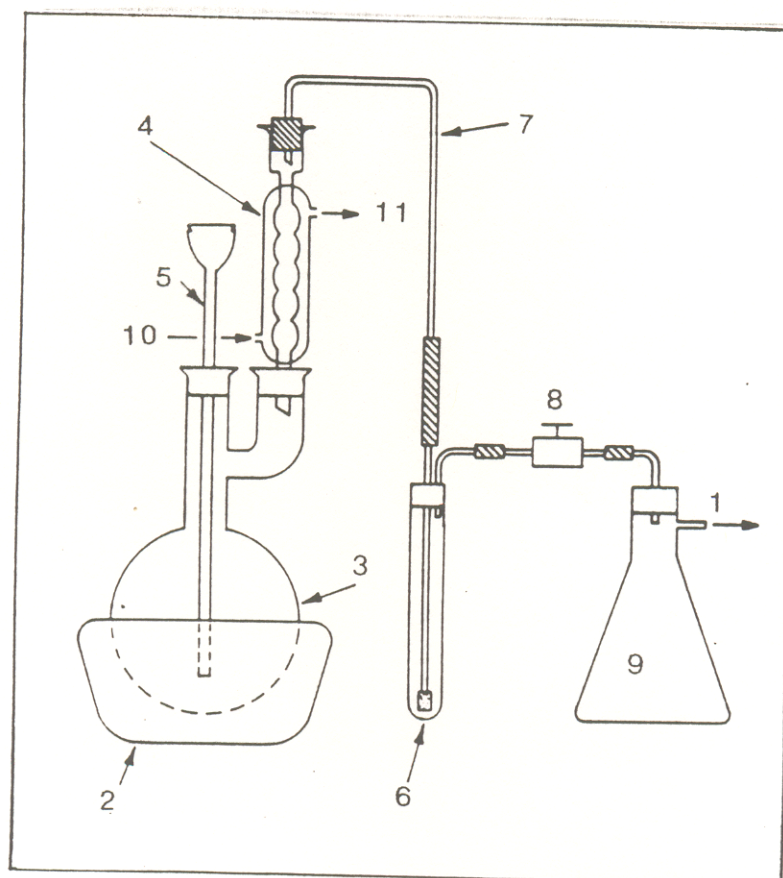
- AgNO_3 (Nitrato de prata)
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cloreto de Magnésio hexahidratado)
- $\text{NH}_2\text{NSO}_3\text{H}$ (Ácido Sulfâmico)
- NaOH (Hidróxido de sódio)
- H_2SO_4 (Ácido Sulfúrico)

Vidraria e equipamento (ver esquema do aparelho, Figura A-1)

- Bomba de sucção
- Aquecedor elétrico
- Balão Claissen modificado de 1000 ml para destilação
- Tubo de condensação
- Tubo Thistle
- Tubo Kjeldahl
- Tubo conector de 9 mm
- Válvula para regular o fluxo de ar
- Quitasato de 500 ml.

Procedimento (Figura A.1)

- Tomar 500 ml de amostra
- Agregar 10 ml de hidróxido de sódio (NaOH)
- Agregar 2 g de ácido sulfâmico
- Adicionar 50 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:1
- Misturar a amostra por 3 minutos
- Agregar 20 ml de cloreto de magnésio hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



- 1 Bomba de sucção
- 2 Aquecedor elétrico
- 3 Balão Claissen modificado de 1000 ml para destilação
- 4 Tubo de condensação
- 5 Tubo Thistle
- 6 Tubo Kjeldahl
- 7 Tubo conector de 9 mm
- 8 Válvula para regular o fluxo de ar
- 9 Quitasato de 500 ml
- 10 Entrada de água
- 11 Saída de água

Figura A-1. Esquema do aparelho para destilação

- No tubo Kjeldahl adicionar 10 ml de NaOH 1N mais 50 ml de água destilada (para evitar a formação de HCN e eventuais perigos de explosão).
- Aquecer a 40 °C até o início da destilação.
- Aumentar a temperatura até 50 °C e deixar durante 75 minutos.
- Desligar o aquecedor e deixar que resfrie por 15 minutos.
- Transferir o produto destilado a um balão volumétrico de 250 ml e aferir com água destilada.
- Tomar 200 ml da amostra destilada.
- Aos 200 ml de amostra se adicionam 2 ml de indicador rodamina.
- Titular com nitrato de prata (AgNO_3) 0,01925N
- O fim da titulação é estabelecido pela mudança de cor, de amarelo intenso a salmão.
- Medir o volume de AgNO_3 gasto na viragem.
- Calcular a concentração de CN^- segundo a expressão:

$$\text{CN}^- [\text{mg/l}] = V (\text{AgNO}_3) * F (\text{AgNO}_3) * 2,5 \quad \text{equação (4.7)}$$

$$V (\text{AgNO}_3): \text{Volume de nitrato de prata gasto na titulação.}$$

$$F (\text{AgNO}_3): \text{fator de concentração do nitrato de prata}$$

Determinação de mercúrio pelo método de absorção atômica no espectrômetro VARIAN SPECTRAA-20 utilizando a técnica de vapor frio, com gerador de vapor VGA-76

a) Determinação de mercúrio em água

Reagentes:

- Ácido Nítrico Concentrado (0,0000005 %)

Vidraria

- Erlenmeyer de vidro de 250 ml.
- Chapa

Procedimento:

-Homogeneizar aproximadamente 90 ml de amostra e transferí-la a um erlenmeyer de 100 ml.

-Adicionar 5 ml de ácido nítrico.

-Concentrar as amostras numa chapa até um volume de 15 ou 20 ml a uma temperatura de aproximadamente 60 °C.

-Resfriar as amostras a temperatura ambiente, transferí-las a um balão e aferí-las a 100 ml.

Preparar um branco e uma série de padrões com concentrações de 5, 10, 20 e 40 µg Hg/l seguindo o mesmo procedimento das amostras. O limite de detecção do método é de 0,03 µg/l.

b) Determinação de mercúrio total em cabelo**Reagentes:**

- Ácido sulfúrico (95 %), max. 0,0000005 % Hg.
- Peróxido de hidrógeno (37 %)
- Acetona
- Ácido nítrico (65 %), max. 0,0000005 % Hg
- Água deionizada (condutividade < 0,05 µS/cm).
- Ácido clorídrico 5 N.
- Borohidreto de sódio 0,3 %.
- Hidróxido de sódio 0,5 %.

Vidraria:

- Erlenmeyer de vidro de 125 ml.
- Beakers de vidro de 100 ml.
- Chapa
- Balões de 100, 250 e 500 ml.
- Pipetas de diferentes volumes.

Procedimento:

- Pesar 0,25 g de amostra seca de cabelos previamente lavados com acetona.
- Introduzir a amostra num erlenmeyer, adicionar 10 ml de ácido sulfúrico e colocar em refluxo aberto a uma temperatura de 70 °C.
- Adicionar gradativamente porções de 2 ml de peróxido de hidrogênio até a clarificação da solução.
- Resfriar as amostras a temperatura ambiente e aferí-las a 100 ml com água dionizada num balão volumétrico.
- Preparar um branco e uma padrões de 5, 10, 20 e 40 µg Hg/l, agregando as mesmas quantidades de reagente e sob as mesmas condições que as amostras. O limite de detecção do método é de 0,0082 µg Hg/g.
- A recuperação, que determina o grau de confiabilidade do método, é determinada através da adição de uma quantidde conhecida do elemento analisado a uma amostra.

A recuperação é calculada mediante a seguinte expressão:

$$\text{Rec amx. [\%]} = \frac{\text{Conc rec}}{\text{Concent ad} + \text{Concent amx}} * 100 \quad \text{equação (4.8)}$$

Conc ad : Concentração adicionada à amostra "x"

Conc amx : Concentração lida na amostra "x"

Conc rec : Concentração lida na amostra de recuperação

-Dosar as amostra logo após a digestão a um comprimento de onda de 253,7 nm com uma fenda de 0,5 nm.

c) Determinação de mercúrio em sedimentos e solos.

Reagentes:

- Água deionizada (Condutividade < 0,05 µS/cm)

- Ácido Nítrico concentrado (0,0000005 % Hg)
- Antiespumante Sigma A-5758.
- Dicromato de Potássio
- Mistura ácida: 100 ml de água deionizada + 100 ml ácido nítrico conc. + 0,2 g de dicromato de potássio.

Vidraria:

-A vidraria a utilizar é inicialmente mantida em solução de EDTA dissódio 1,2 % durante 24 horas, em ácido nítrico/água destilada (1:4) no mínimo durante 4 horas e posteriormente lavada com água deionizada.

Procedimento:

- Pesar 0,2 gramas de amostra seca num balão volumétrico de 100 ml.
- Agregar 10 ml da mistura ácida e deixar 30 min. em banho maria a 60 °C.
- Após o resfriamento adicionar duas gotas de antiespumante e aferir a 100 ml, e deixar precipitar.

-Preparar um branco e uma série de padrões com concentrações de 5, 10, 20, 30 e 40 µg Hg/l seguindo o mesmo procedimento das amostras. O limite de detecção do método é 0,002 µg Hg/g, com uma recuperação entre 70 -115 %.

Determinação de chumbo em sedimentos e solos pelo método de absorção atômica no espectrômetro VARIAN SPECTRAA-20 na chama ar/acetileno.

Reagentes:

HNO₃, Conc.

HCl, Conc.

Procedimento:

- Pesar 1,5000 g ± 0,0001 da amostra num erlenmeyer de 50 ml, e adicionadas algumas gotas de água.
- Agregar 1,5 ml de HNO₃ conc. e agitar.
- Adicionar 4,5 ml de HCl conc. e agitar novamente.

-Lavar o erlenmeyer com água destilada.

-Colocar as amostras numa chapa a 80 °C durante 1 hora, agitando constantemente.

-Resfriar as amostras a temperatura ambiente, aferir a 50 ml com água destilada, homogeneizar e enseguida dosar no espectrômetro de absorção atômica sob as seguintes condições:

Elemento:	Pb
Comprimento de onda:	283,3
Fenda (nm):	0,5
Altura do queimador:	8 (mm)
Corrente na lâmpada:	8 mA
Tipo de chama:	ar/acetileno

-Preparar um branco e uma série de padrões com concentrações de 1, 2 e 5 µg/l usando o mesmo procedimento das amostras.

A concentração é calculada segundo a expressão:

$$\text{ppm (amostra)} = \frac{\text{ppm em solução} \times \text{volume (ml)}}{\text{Peso da amostra (g)}} \quad \text{equação (4.9)}$$

Determinação de chumbo em água pelo método de absorção atômica usando a técnica do forno de grafite.

Reagentes:

- Acetato de Paládio
- Ácido ascórbico
- Ácido nítrico
- Solução padrão de nitrato de chumbo em água

Vidraria:

- Balões volumétricos de 100 ml
- Erlenmeyer de 100 ml
- Pipetas de 1 ml

Procedimento:

-Transferir a um balão de 100 ml aproximadamente 50 ml da amostra previamente homogeneizada.

-Adicionar 1 ml de ácido ascórbico 10 % e 1 ml de ácido nítrico concentrado.

-Aferir com a amostra, agitar e dosar usando o modificador de paládio/ácido ascórbico.

-Preparar um padrão de 20 µg Pb/l seguindo o procedimento das amostras.

-Para controlar a exactidão das análises realizar leituras de amostras certificadas (amostras comerciais com concentração comprovada) e para controlar a reprodutibilidade realizar as determinações em duplicatas.

Determinação da demanda bioquímica de oxigênio pelo método da diferença de oxigênio dissolvido antes e após a incubação por 5 dias a 20 °C.

-Colocar uma alíquota de 100 ml numa garrafa de 300 ml, aferir e incubar por 5 dias.

-Medir o oxigênio dissolvido no início e no final da incubação e calcular a DBO a partir da diferença entre o oxigênio dissolvido inicial e o oxigênio dissolvido final.

Determinação da demanda química de oxigênio pelo método de refluxo aberto.

Princípio: A maior parte da matéria orgânica é oxidada por uma mistura de ácidos crômico e sulfúrico.

Colocar 10 ml de amostra refluxo aberto durante 2 horas numa solução ácida forte com um excesso (5 ml) de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

-Depois da digestão, titular o $K_2Cr_2O_7$ não reduzido com sulfeto ferroso de amônio para determinar a quantidade de $K_2Cr_2O_7$ consumido e calcular matéria orgânica oxidável em termos do oxigênio equivalente.

Determinação de sulfato, nitrato e cloreto por cromatografia de íons

Este método recomenda uma filtração prévia para remover partículas maiores que $0,2 \mu m$.

Princípio: Basea-se na dosagem de íons que podem ser separados de uma solução aquosa por troca iônica. A amostra é injetada com uma solução eluente (carbonato e bicarbonato) e ao chegar à coluna separadora as espécies iônicas são separada por troca iônica. A solução do eluente entra na coluna supressora onde é neutralizada.

Os ânions de interesse são separados e dirigidos através de uma membrana de fibra oca trocadora de cátions (fibra supressora) ou uma micromembrana supressora banhada por uma solução fortemente ácida de fluxo contínuo (solução regenerante).

No supressor os ânions separados são convertidos em suas formas ácidas altamente condutoras e o eluente carbonato-bicarbonato é convertido em ácido carbônico fracamente condutor. Os ânions separados em suas formas ácidas são medidos por condutividade.

Eles são identificados na base do tempo de retenção comparado aos padrões. A quantificação é determinada pela medição da área ou a altura do pico. No caso foi utilizada a altura do pico. Se utilizou o equipamento DIONEX DX 100.

ANEXO B CRITÉRIOS RECOMENDADOS PELA ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS, 1984)

Parâmetros Potencialmente Tóxicos (mg/l)

Arsênio	0,05
Cádmio	0,005
Cromo	0,05
Cianeto	0,1
Fluoreto	1,5
Chumbo	0,05
Mercúrio	0,001
Nitrato	10
Selênio	0,01

Parâmetros que possuem Qualidade Estética (mg/l)

Alumínio	0,2	Cloreto	250
Cor	15	Dureza	500
Ferro	0,3	Manganês	0,1
Sódio	200	Sulfato	400
Sólidos totais	1000	Zinco	5,0
Cobre	1	pH	6,5-8,5
Turbidez	5 (< 1 para eficiência de desinfecção)		
Sabor e odor	Não objetáveis à maioria dos consumidores		
Sulfetos	Não detectável pelos consumidores		
Detergentes	Não há critério, mas não deve provocar espuma, gosto ou odor		

ANEXO C NORMAS BRASILEIRAS DE CONTAMINAÇÃO (GARCIA, 1987)

D.O.U. EXECUTIVO

30.07.86

Pág. 11.356

Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente

Conselho Nacional do Meio Ambiente

Resolucao N° 20, de 18 de Junho de 1986

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, no uso das atribuições que lhe confere o art. 7º, inciso IX, do Decreto 88.351 de 19 de junho de 1983, e o que estabelece a Resolução/CONAPA/N° 003, de 05 de junho de 1984;

Considerando ser a classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes;

Considerando que os custos do controle de poluição podem ser melhor adequados quando os níveis de qualidade exigidos para determinado corpo d'água ou seus diferentes trechos, estão de acordo com os usos que se pretende dar aos mesmos;

Considerando que o enquadramento dos corpos d'água deve estar baseados não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir para atender as necessidades da comunidade;

Considerando que a saúde e o bem-estar humano, bem com o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados como consequência da deterioração da qualidade das águas;

Considerando a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas, em relação aos níveis estabelecidos no enquadramento, de forma a facilitar a fixação e controle de metas visando atingir gradativamente os objetivos permanentes;

Considerando a necessidade de reformular a classificação existente, para melhor distribuir os usos, contemplar as águas salinas e salobras e melhor especificar os parâmetros e limites associados aos níveis de qualidade requeridos, sem prejuízo de posterior aperfeiçoamento;

RESOLVE estabelecer a seguinte classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional:

Art. 1º - São classificadas, segundo seus usos preponderantes, em nove classes, as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional:

AGUAS DOCES

I - CLASSE ESPECIAL - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção.
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - CLASSE 1 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas,
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

III - CLASSE 2 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IV - CLASSE 3 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à dessedentação de animais.

V - CLASSE 4 - águas destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

AGUAS SALINAS**VI - CLASSE 5 - águas destinadas:**

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

VI - CLASSE 6 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

AGUAS SALOBRAS**VII - CLASSE 7 - águas destinadas:**

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

VIII - CLASSE 8 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;

c) à recreação de contato secundário.

Art. 2º - Para efeito desta Resolução são adotadas as seguintes definições:

a) *CLASSIFICAÇÃO*: qualificação das águas doces, salinas e salobras com base nos usos preponderantes (sistema de classes de qualidade).

b) *ENQUADRAMENTO*: estabelecimento do nível de qualidade (classe) a ser alcançado e/ou mantido em um segmento de corpo d'água ao longo do tempo.

c) *CONDIÇÃO*: qualificação de nível de qualidade apresentado por um segmento de corpo d'água, num determinado momento, em termo dos usos possíveis com segurança adequada.

d) *EFETIVAÇÃO DO ENQUADRAMENTO*: conjunto de medidas necessárias para colocar e/ou manter a condição de um segmento de corpo d'água em correspondência com a sua classe.

e) *AGUAS DOCES*: água com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰.

f) *AGUAS SALOBRAS*: águas com salinidade variando entre 0,5 e 30 ‰.

g) *AGUAS SALINAS*: águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰.

Art. 6º - Para as águas de **Classe 3** são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

a) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;

c) substâncias que comuniquen gosto ou odor: virtualmente ausentes;

d) não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;

f) número de coliformes fecais até 4 000 por 100 ml em 80 % ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mes; no caso de não haver na

região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de 20 000 coliformes totais por 100 ml em 80 % ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mes.

g) DBO₅ a 20 °C até 10 mg/l O₂;

h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/l O₂

i) turbidez: até 100 unidades nefelométricas de turbidez (UNT);

j) cor: nível de cor natural do corpo d' água em mg Pt/l;

l) pH: 6,0 a 9,0;

m) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):

Alumínio:	0,1 mg/l Al
Arsênio:	0,05 mg/l As
Bário:	1,0 mg/l Ba
Berílio:	0,1 mg/l Be
Boro:	0,75 mg/l B
Benzeno:	0,01 mg/l
Benzo-a-pireno	0,00001 mg/l
Cádmio:	0,01 mg/l Cd
Cianetos:	0,2 mg/l CN
Chumbo:	0,05 mg/l Pb
Cloretos:	250 mg/l Cl
Cobalto:	0,2 mg/l Co
Cobre:	0,5 mg/l Cu
Cromo trivalente:	0,5 mg/l Cr
Cromo hexavalente:	0,05 mg/l Cr
1,1 dicloroetano:	0,0003 mg/l
1,2 dicloroetano	0,01 mg/l
Estanho:	2,0 mg/l Sn

Índice de fenóis:	0,3 mg/l C ₆ H ₅ OH
Ferro solúvel:	5,0 mg/l Fe
Fluoretos:	1,4 mg/l F
Fosfato total:	0,025 mg/l P
Lítio:	2,5 mg/l Li
Manganês:	0,5 mg/l Mn
Mercúrio:	0,002 mg/l Hg
Níquel:	0,025 mg/l Ni
Nitrato:	10 mg/l N
Nitrito:	1,0 mg/l N
Nitrogênio amoniacal	1,0 mg/l N
Prata:	0,05 mg/l Ag
Pentaclorofenol:	0,01 mg/l
Selênio:	0,01 mg/l Se
Sólidos Dissolvidos Totais:	500 mg/l
Substâncias tenso-ativas que reagem com o azul de metileno:	0,5 mg/l LAS
Sulfatos:	250 mg/l SO ₄
Sulfetos (como H ₂ S não dissociado):	0,3 mg/l S
Tetracloroetano:	0,01 mg/l
Tetracloroetano:	0,03 mg/l
Tetracloroeto de carbono:	0,003 mg/l
2,4,6 triclorofenol	0,01 mg/l
Urânio total:	0,02 mg/l U
Vanádio total:	0,1 mg/l V

Zinco:	5,0 mg/l Zn
Aldrín:	0,03 µg/l
Clordano:	0,3 µg/l
DDT:	1,0 µg/l
Dieldrin:	0,03 µg/l
Endrin:	0,2 µg/l
Endossulfan:	150 µg/l
Epóxido de heptacloro:	0,1 µg/l
Heptacloro:	0,1 µg/l
Lindano (gama-BHC):	3,0 µg/l
Metoxicloro:	30,0 µg/l
Dodecacloro + Nonacloro:	0,001 µg/l
Bifenilas policloradas (PCB's):	0,001 µg/l
Toxafeno:	5,0 µg/l
Demeton:	14,0 µg/l
Gution:	0,005 µg/l
Malation:	100,0 µg/l
Paration:	35,0 µg/l
Carbaril:	70,0 µg/l
Compostos organofosforados e carbamatos totais em	
Paration:	100,0 µg/l
2,4 --- D:	20,0 µg/l
2,4,5 --- TP:	10,0 µg/l
2,4,5 --- T:	2,0 µg/l