

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

AMANDA GARCIA DA SILVA

**ESTUDO DA OCORRÊNCIA DE ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO EM
DRENAGENS NA ÁREA DA MINA CERRO RICO EM LAVRAS DO SUL – RS -
BRASIL**

Caçapava do Sul

2017

AMANDA GARCIA DA SILVA

**ESTUDO DA OCORRÊNCIA DE ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO EM
DRENAGENS NA ÁREA DA MINA CERRO RICO EM LAVRAS DO SUL – RS -
BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *strictu senso* em Tecnologia Mineral, da Universidade Federal do Pampa, como parte da exigência para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Mineral.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Zilda Baratto Vendrame

Caçapava do Sul

2017

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

S581e Silva, Amanda Garcia da

Estudo da ocorrência de arsênio, cobre, chumbo e zinco
em drenagens na área da mina Cerro Rico em Lavras do Sul
- RS - Brasil / Amanda Garcia da Silva.

87 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM TECNOLOGIA MINERAL, 2017.

"Orientação: Zilda Baratto Vendrame".

1. Análise de metais. I. Título.

AMANDA GARCIA DA SILVA

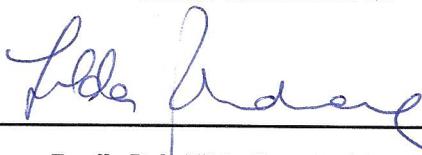
ESTUDO DA OCORRÊNCIA DE ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO EM
DRENAGENS NA ÁREA DA MINA CERRO RICO EM LAVRAS DO SUL – RS -
BRASIL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *strictu senso* em Tecnologia Mineral, da Universidade Federal do Pampa, como parte da exigência para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Mineral.

Área de concentração: Tecnologia Mineral.

Dissertação defendida e aprovada em: 02 de outubro de 2017.

Banca examinadora:



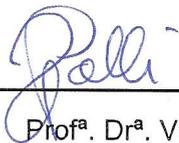
Prof^a. Dr^a. Zilda Baratto Vendrame
Orientadora
UNIPAMPA



Prof^a. Dr^a. Anelise Marlene Schmidt
UNIPAMPA



Prof^a. Dr^a. Maria Alice Santanna dos Santos
UFSM



Prof^a. Dr^a. Vania Regina Gabbi Polli
UFSM

Dedico este trabalho aos inofismáveis da
minha vida, sobretudo à minha família, por
todo o apoio, amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

O término de um curso de mestrado traz, ao concluí-lo, o dever de agradecer. Agradecer sim, pois às vezes esquecemo-nos de demonstrar gratidão, ainda que com simples palavras, a todos os que, contribuíram para concretização deste propósito.

Quero agradecer, sobretudo a Deus, por iluminar meu caminho nesta caminhada. Minha família, amigos que souberam entender e apoiar, mesmo nas horas em que sacrifiquei nosso convívio, e, em especial, à minha amada irmã, que se fez presente em todos os momentos e etapas deste trajeto percorrido até aqui.

À Professora Doutora Zilda Baratto Vendrame, minha orientadora, por ser a mentora do meu ingresso no campo da Geoquímica, também pelo incentivo ao aprofundamento dos estudos, pela dedicação e comprometimento constantes. A você Professora, só tenho a dizer muito obrigada por tudo!

Ao colega Inajé Indio Machado, pela grande colaboração, tanto em campo quanto nas teorias, também ao amigo Stener Camargo, pelo companheirismo e parceria ímpares, minha eterna gratidão e carinho!

À Universidade Federal do Pampa e Universidade Federal de Santa Maria, pelo acesso, facilitando e disponibilizado inúmeras ferramentas para que eu pudesse desenvolver e aprimorar este estudo.

A todos os mestres, colegas, e pessoas envolvidas nesta jornada, obrigada pelo acolhimento e por compartilhar sabedoria e ensinar-me a perseverar na busca de conhecimentos e a chegar até aqui, orgulhosa e com muita determinação.

RESUMO

A mineração é uma atividade básica da economia mundial, e em Lavras do Sul está presente desde meados do século XVIII. No entanto, as atividades de exploração e beneficiamento do ouro geraram muitos resíduos, sendo muitos deles tóxicos. Como a região foi uma área de intensa mineração e tendo em vista os riscos da contaminação de águas por metais pesados, este trabalho propõe-se a averiguar a contaminação por alguns metais que pode eventualmente afetar o bem-estar da população e a integridade do meio ambiente. Deste modo, foram realizadas análises para a determinação da presença e concentração de chumbo, cobre, zinco e arsênio devido aos efeitos tóxicos conhecidos destes metais no ambiente aquático, e sua relação direta com as atividades de mineração de ouro, nos mananciais e sedimentos na região da mina de ouro desativada Cerro Rico, para isto foi empregada a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES). Além disso, foram realizados testes físicos e químicos para categorizar as águas em relação a sua qualidade. Os dados obtidos pelas análises de águas foram tratados por meio de uma simulação computacional, para reações pertinentes ao meio, com o uso do software *Phreeqc*. Os resultados das análises de qualidade de água indicaram que a alcalinidade total e a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) apresentam valores inadequados para as águas doces de classe 3. Todos os resultados foram comparados aos limites estabelecidos pela FEPAM e CONAMA. Detectou-se a presença de Pb, Cu, Zn e As nas amostras de águas, representados, principalmente, pelas espécies $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$, HAsO_4^{2-} , Cu^{2+} , Cu^+ , CuOH^+ , Pb^{2+} , PbOH^+ , Zn^{2+} e ZnOH^+ , as quais apresentam-se em concentrações classificadas quimicamente como subsaturadas, exceto pelo CuOH^+ . Contudo, apenas o cobre excedeu os limites estabelecidos pela legislação. Outrossim, as análises realizadas nas amostras de sedimentos comprovaram a presença e concentrações acima dos valores de referência adotados pela FEPAM, para o cobre, para o chumbo e para o zinco, enquanto que o arsênio não foi detectado pelo método utilizado. As maiores acumulações de metal no sedimento foram de cobre, seguidos pelo chumbo e zinco. Conclui-se que há contaminação no entorno da Mina Cerro Rico, por cobre, chumbo e zinco, e que estes estão presentes no ambiente, principalmente, aderidos aos sedimentos.

Palavras-chave: Mineração. Contaminação. Concentrações. Metais. Águas.

ABSTRACT

A mining is a basic activity in the world economy, and in Lavras do Sul the activity has been present since century XVIII. However, as exploration and processing of gold, generated many wastes, many of them toxic. How the region was a intense mining area for a while, the risks of contaminated the water by heavy metals, it became necessary research about that, taking into account the well-being of the population and environmental integrity. That way, were made analysis to determinate the presence and concentration of lead, copper, zinc and arsenic for the fact that's elements are toxic in the aquatic environments, and their direct relationship with gold mining activities, in the springs and sediments in the Cerro Rico, for this was used the Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP OES). In addition, physical and chemical tests were performed to categorize the quality of the waters. The data obtained by the analysis are treated by a computer simulation, for relevant reactions to the environment, using the *Phreeqc* software. That's results indicated that total alkalinity and a Biochemical Oxygen Demand (BOD) presented inadequate results for a water class (3) analyzed. All the results were compared to the limits established by FEPAM and CONAMA. Were detected the presence of Pb, Cu, Zn and As in the water samples, mainly represented, by species $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$, HAsO_4^{2-} , Cu^{2+} , Cu^+ , CuOH^+ , Pb^{2+} , PbOH^+ , Zn^{2+} and ZnOH^+ , which present in concentrations classified chemically how subsaturated, except for CuOH^+ . However, only copper has exceeded the limits set by legislation. The sediment analysis showed the presence and concentrations above the reference values adopted by FEPAM, for copper, for lead and for zinc, while arsenic was not detected by the method used. The largest accumulations were of copper, followed by lead and zinc. Concludes that the verify area around the Cerro Rico's mine is contaminated, by copper, lead and zinc, and that these are present in the environment, mostly, on the sediments.

Keywords: Mining. Contamination. Concentrations. Metals. Waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pilhas de rejeitos na área da Mina Cerro Rico	15
Figura 2 - Mapa de localização e acesso da área de estudo	18
Figura 3 - Ruínas do engenho de beneficiamento de minério de ouro na área Mina Cerro Rico.	19
Figura 4 - Mapa Geológico da área de estudo	20
Figura 5 - Diagrama de Equilíbrio E_H x pH para o sistema água – chumbo, a 25°C. ...	37
Figura 6 - Diagrama de Equilíbrio E_H x pH para o sistema água – cobre, a 25°C.	37
Figura 7 – Diagrama de Equilíbrio E_H x pH para o sistema água – zinco, a 25°C	38
Figura 8 - Diagrama de Equilíbrio E_H x pH para o sistema água – arsênio, a 25°C. ...	38
Figura 9 – Mapa Planimétrico com os pontos georreferenciados.....	40
Figura 10 - Coleta de água.....	42
Figura 11 – Aferição do pH das amostras de água com eletrodo de vidro	43
Figura 12 - Adição do ácido nítrico <i>in situ</i> nas amostras de água	43
Figura 13 – Verificação de temperatura das amostras de água	44
Figura 14 - Equipamento utilizado para verificar a turbidez das amostras	45
Figura 15 – Sedimentação do precipitado	48
Figura 16 - Amostra de sedimento sendo peneirada em tela de nylon	51
Figura 17 - Pesagem das amostras de sedimento	52
Figura 18 - Preparação das amostras para digestão em micro-ondas.....	52
Figura 19 - Digestão das amostras em forno de micro-ondas.....	53
Figura 20 - Filtragem a vácuo das amostras de água após a digestão ácida	54
Figura 21 - Acondicionamento das amostras de água em recipientes próprios para a análise por ICP OES	54
Figura 22 – ICP OES utilizado nas análises.....	55
Figura 23 – Tela do <i>Phreeqc</i> onde são inseridas as condições iniciais	68
Figura 24 – Tela do <i>Phreeqc</i> onde são inseridos os elementos e suas concentrações	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de Qualidade da Água de acordo com a Resolução CONAMA nº 357.	26
Tabela 2 - Classificação granulométrica dos sedimentos de acordo com a Resolução CONAMA nº 344	31
Tabela 3 – VRQs adotados pela FEPAM para solos do grupo 2 - Rochas cristalinas do Escudo Sul-riograndense.	32
Tabela 4 – Valores orientadores para solos definidos pela Resolução CONAMA nº 420.	33
Tabela 5 – Posicionamento geográfico dos pontos amostrados	39
Tabela 6 – Temperatura e pH de cada amostra.....	57
Tabela 7 – Valores obtidos nas análises de águas	58
Tabela 8 – Limites de detecção dos elementos em estudo.....	60
Tabela 9 – Concentrações em mg/Kg de solo dos metais presentes nas amostras de sedimentos da primeira coleta.....	61
Tabela 10 - Concentrações em mg/Kg de solo dos metais presentes nas amostras de sedimentos da segunda coleta.....	61
Tabela 11 – Concentrações (em mg/L) dos metais presentes nas amostras de águas da primeira coleta.....	64
Tabela 12 - Concentrações (em mg/L) dos metais em estudo presentes nas amostras de águas da segunda coleta.	65
Tabela 13 - Distribuição das espécies e as respectivas concentrações (W) dos metais nas amostras de águas da primeira coleta.....	70
Tabela 14 - Fases minerais presentes e os respectivos índices de saturação em cada uma das amostras da primeira coleta de água.....	71
Tabela 15 - Distribuição das espécies e as respectivas concentrações (W) dos metais nas amostras de águas da segunda coleta.....	72
Tabela 16 - Fases minerais presentes e os respectivos índices de saturação em cada uma das amostras da segunda coleta de água.....	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.2 Objetivos	14
1.2.1 Objetivo Geral	14
1.2.2 Objetivos Específicos	14
1.3 Justificativa	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 A mineração em Lavras do Sul	16
2.2 Mina Cerro Rico	17
2.3 Contaminação de áreas	20
2.4 Metais pesados	21
2.4.2 Chumbo.....	22
2.4.3 Cobre.....	23
2.4.4 Zinco.....	23
2.4.5 Arsênio	24
2.5 Qualidade da Água.....	25
2.5.1 Temperatura.....	26
2.5.2 Turbidez	27
2.5.3 pH.....	28
2.5.4 Condutividade elétrica	28
2.5.5 Alcalinidade	29
2.5.6 Dureza.....	29
2.5.8 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	30
2.6 Presença de metais em Sedimentos.....	31
2.7 Métodos analíticos para estudo de metais em águas e sedimentos	33
2.8 Estudo da especiação química empregando programas de simulação	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Área de Estudo.....	39
3.2 Materiais.....	40
3.3 Coleta das amostras	41
3.3.1 Sedimentos	41
3.3.2 Água.....	41

3.4 Procedimentos para análise dos Parâmetros de Qualidade da Água	44
3.4.1 Temperatura.....	44
3.4.2. Turbidez	45
3.4.3 pH.....	45
3.4.4 Condutividade elétrica	46
3.4.5 Alcalinidade total	46
3.4.6 Dureza.....	46
3.4.7 DBO.....	47
3.4.8 DQO	48
3.5 Preparação das amostras para análise por ICP OES	49
3.5.1 Preparação das amostras de sedimento	50
3.5.2 Preparação das amostras de água	53
3.6 Análise por ICP OES	55
3.7 Simulação Computacional.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 Parâmetros de Qualidade da Água	57
4.2 Análise de Metais	60
4.3 Simulações hidrogeoquímicas.....	67
5 CONCLUSÃO.....	76
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
7 APÊNDICES.....	83
Apêndice A - Concentrações em mg/Kg de solo dos metais nas amostras de sedimentos da primeira coleta.....	84
Apêndice B - Concentrações em mg/Kg de solo dos metais nas amostras de sedimentos da segunda coleta.....	85
Apêndice C - Concentrações (em mg/L) dos metais nas amostras de águas da primeira coleta.....	86
Apêndice D - Concentrações (em mg/L) dos metais nas amostras de águas da segunda coleta.....	87

1 INTRODUÇÃO

A exploração de recursos minerais é essencial para a base econômica mundial e por ser uma prática antiga e bastante disseminada requer, a cada dia, a busca por novas áreas para extração de minérios. No entanto, tais atividades, podem gerar consequências negativas ao meio ambiente, à vida animal e vegetal, seja pela crescente degradação de áreas naturais, pela poluição da água e do ar ou mesmo pela geração de resíduos, os quais podem estar enriquecidos por metais tóxicos, que são depositados, muitas vezes, em locais inapropriados e sem o tratamento adequado (BOECHAT, 2014).

No município de Lavras do Sul, a atividade mineradora está presente desde meados do século XVIII, e para a extração do ouro era utilizada a amalgamação com o mercúrio (GRAZIA; PESTANA, 2008). Porém, estas atividades geraram resíduos, dentre os quais havia rejeitos tóxicos, tais como: mercúrio (Hg), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), prata (Ag), zinco (Zn), níquel (Ni), arsênio (As), entre outros (BOECHAT, 2014; GRAZIA; PESTANA, 2008).

Alguns metais, como o cobre, zinco, ferro (Fe) e manganês (Mn), em baixas concentrações, são essenciais ao desenvolvimento de certos organismos, enquanto outros, como mercúrio, prata, chumbo e cádmio são bastante tóxicos, mesmo em pequenas quantidades. Além da concentração, o tempo de exposição aos metais pode determinar o grau de toxicidade existente (LAYBAUER, 1998; BOECHAT, 2014; SILVANO, 2003).

Há muitos fatores que determinam a toxicidade de um metal, entre eles estão a concentração e disponibilidade no meio ambiente. Agravantes desta toxicidade são as interações químicas entre os elementos e a presença de compostos orgânicos que podem aumentar a biodisponibilidade das espécies e a sua disseminação.

De acordo com Silvano (2003), o homem pode ser levado a contaminações por intoxicações agudas ou crônicas, devido à exposição aos metais, principalmente os pesados, que podem estar presentes, sobretudo, em mananciais. Os mananciais são fontes de água, superficiais ou subterrâneas, que podem ser utilizadas para o consumo humano. Para tanto, estas fontes necessitam de cuidados especiais, com o principal objetivo de evitar a sua poluição (BRASIL, 2014a). É incontestável que a água é essencial e insubstituível, portanto verificar a sua qualidade é de suma

importância. Desta forma, alguns testes podem ser empregados, os quais determinam características físicas, químicas e biológicas da substância, e servem para classificar as águas conforme os parâmetros de qualidade estabelecidos pela Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 17 de março de 2005.

Amostras de sedimentos, assim como as de água são utilizadas para verificar a presença de espécies químicas, sejam elas tóxicas ou não. Os sedimentos são especialmente importantes, pois são o principal local onde os metais concentram-se. De acordo com Forstner (2004) e Forstner e Muller (1973) os sedimentos podem fornecer informações históricas sobre o meio onde está inserido, indicando possivelmente os níveis de contaminação do local.

Além de testes para verificação dos parâmetros de qualidade da água, técnicas analíticas instrumentais são empregadas para determinar a composição dos materiais. Neste estudo, a Espectroscopia de Emissão Atômica (ICP OES) foi empregada para determinar os metais presentes nas amostras de água e sedimentos.

Para a caracterização dos possíveis processos geoquímicos ocorrentes em um determinado ambiente é importante a adoção de programas de modelagem geoquímica. Estes programas servem para identificar as possíveis formas de interação dos metais com espécies químicas presentes no meio além de possibilitar a previsão de como os contaminantes, presentes em determinadas áreas, estão sendo mobilizados no ambiente. Em vista disso, foi utilizado o software *Phreeqc*, pois trata-se de um programa computacional livre (gratuito) capaz de determinar a especiação, realizar cálculos dos índices de saturação e transporte das espécies químicas aquosas (PARKHUST; APPELO, 1999).

Devido aos conhecidos efeitos tóxicos dos metais no ambiente aquático, e sua relação direta com as atividades locais de mineração de ouro, buscou-se neste trabalho determinar a presença e concentração de Pb, Cu, Zn e As nos mananciais e sedimentos da região da mina Cerro Rico. Embora se saiba que na região o mercúrio foi usado de forma intensa e sem nenhum controle, não tínhamos metodologia disponível para a sua análise. Desta forma, neste trabalho, não será investigada a presença deste metal na área de estudo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Verificar se há ocorrência de contaminação por chumbo, cobre, zinco e arsênio nos mananciais e em sedimentos de corrente na área da mina de ouro desativada Cerro Rico.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Identificar a presença dos metais Pb, Cu, Zn, e do metalóide As, remanescentes das atividades de mineração na região da Mina Cerro Rico em Lavras do Sul.
- Determinar a concentração das espécies químicas: Pb, Cu, Zn e As em mananciais e sedimentos de corrente na região da Mina Cerro Rico.
- Mapear as possíveis formas químicas das espécies, em estudo de ocorrências no local através da simulação computacional pelo uso do software *Phreeqc*.
- Divulgar os dados e resultados obtidos na forma de artigo científico, bem como de artigo de divulgação científica, para que possibilite o acesso público, principalmente a comunidade da região.

1.3 Justificativa

Tendo em vista que a área onde está situada a mina Cerro Rico vem sendo utilizada para a agricultura e pecuária há mais de três anos, e que nessa região houve intensa exploração de ouro, encontrando-se ainda hoje, pilhas de rejeitos desta mineração espalhadas no local, conforme apresentado na Figura 1, torna-se iminente os riscos do comprometimento de águas por metais tóxicos. Uma vez que, as duas drenagens que passam pela área fazem parte do arroio Hilário, as quais formam uma corrente de água que alimenta o Rio Camaquã, que é o principal

manancial da região centro-sul do estado do Rio Grande do Sul, torna-se necessário averiguar os níveis de contaminação, levando-se em conta o bem-estar da população e a integridade do meio ambiente.

Figura 1 – Pilhas de rejeitos na área da Mina Cerro Rico



Fonte: Acervo pessoal, 2016.

A proximidade entre a Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA e a região em estudo, a facilidade de acesso à área e a importância ambiental de reunir informações acerca da presença de metais pesados na Mina Cerro Rico foram fatores determinantes para a escolha do tema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A mineração em Lavras do Sul

O ouro ocorre na forma nativa, e comumente está associado à prata, ao cobre, ao ferro e a sulfetos. É encontrado basicamente em todos os continentes, geralmente em rochas arqueozoicas e proterozoicas, em depósitos formados, na maioria das vezes, por eventos vulcânicos e de alterações das rochas (MME, 2009). Lavras do Sul, popularmente conhecida pelo povo da região como Terra do Ouro, tem sua origem na extração deste metal. Por volta de 1796, exploradores europeus e canadenses já faziam a coleta de pepitas de ouro nessa região (CÁLOGERAS, 1938 apud BOECHAT, 2014, p. 3).

A área de mineração do município é de aproximadamente 60 km², onde situa-se diversas minas. No entanto, a maior parte delas está desativada ou com suas reservas auríferas esgotadas. Dentre as diversas minas, as que tiveram mais destaque foram a de Arroio do Jaques, a de São José da Itaoca, a de Vista Alegre, a de Cerrito, e a de Volta Grande, e a de Cerro Rico. Nesta última, por exemplo, ocorreram diversas estruturas mineralizadas de ouro e prata, associadas às rochas vulcânicas (GRAZIA; PESTANA, 2008).

A maior parte dos minérios extraídos das minas localizadas no município de Lavras do Sul, até a primeira metade do século XX, era levado até um dos moinhos de beneficiamento Chiapetta, Paredão ou Cerro Rico, onde era realizada a amalgamação com mercúrio. No final da década de 1980, a Companhia Rio Grandense de Mineração (CRM) é quem passou a exercer tal atividade (GRAZIA; PESTANA, 2008).

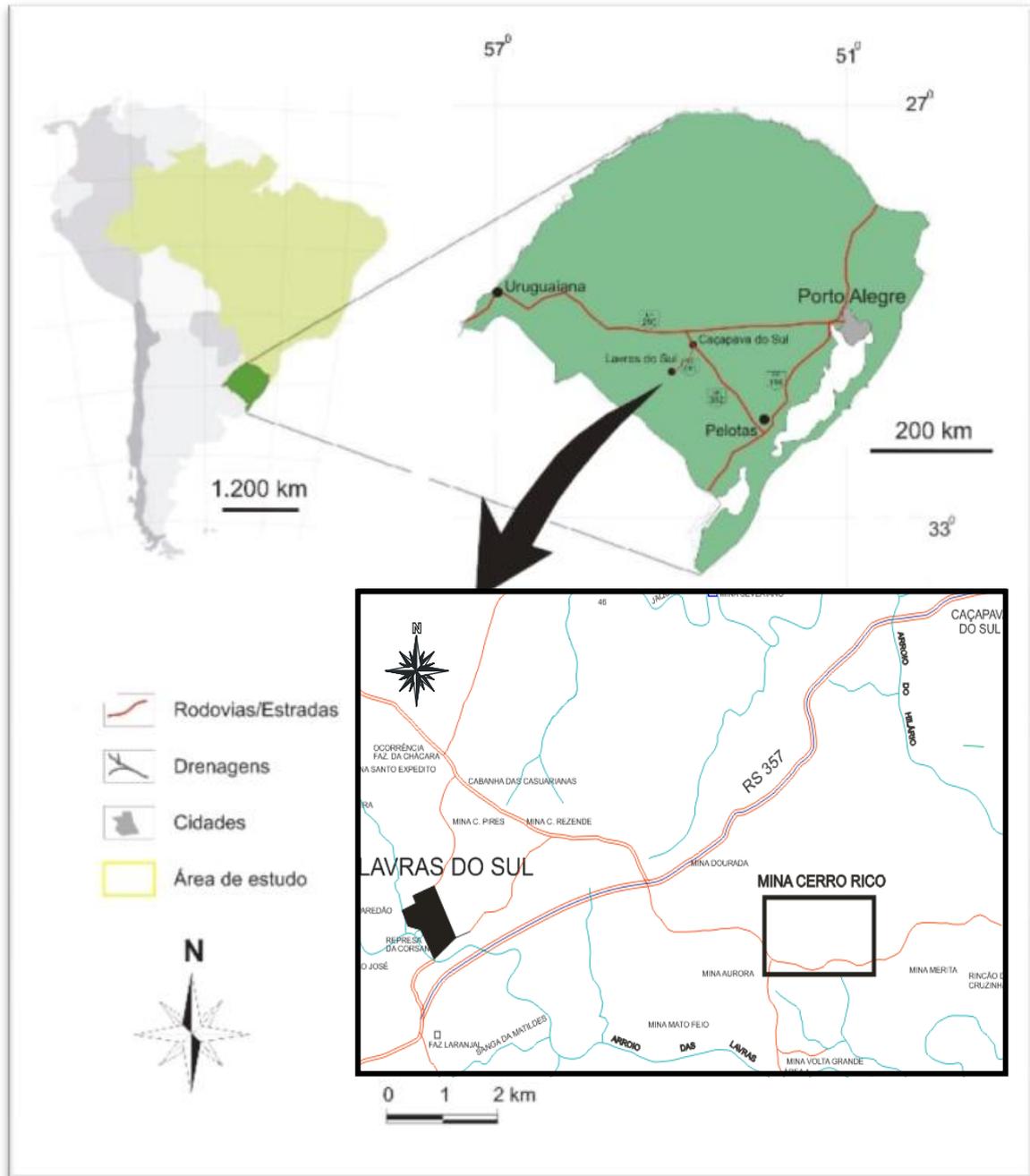
No município de Lavras do Sul existem muitas ocorrências e depósitos metálicos, oriundos de formações vulcânicas e sedimentares, de ouro, cobre, ferro, cromo, zinco, prata e chumbo, relacionados a filões de quartzo e de rochas de alteração hidrotermal, com mineralizações auríferas associadas principalmente a granitos e andesitos de idade Cambriano-Ordoviciano. Os sulfetos mais comuns na região são a galena (PbS), a esfalerita (ZnS), a pirita (FeS₂) e a calcopirita (CuFeS₂) (PESTANA; FORMOSO, 2003; FRIES et. al., 2009).

Atualmente, no município, jazidas já conhecidas e novas áreas com potencial estão sendo alvo de trabalho de pesquisa de empresas como Amarillo Gold, Águia Metais e Ibaré Mineral, para detectar pontos promissores, ampliar reservas existentes e tornar rentável a exploração da riqueza que repousa no subsolo. Conforme o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), uma das áreas tem reserva comprovada de 12 toneladas de ouro. Porém, para tornar-se viável a abertura de uma mina é necessária a constatação de pelo menos 20 toneladas do metal (Panorama Lavrense, 2015).

2.2 Mina Cerro Rico

A área de estudo, Mina Cerro Rico (mina de Au e Ag), localiza-se no município de Lavras do Sul, em uma região denominada Vista Alegre (KAUL; RHEINHEIMER, 1974), na porção centro-meridional do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, à 300 km da cidade de Porto Alegre e 58 km de Caçapava do Sul / RS. O acesso dá-se pelas rodovias federais BR 290 e BR 392 e pela rodovia interestadual ERS 357: percorre-se nesta aproximadamente 55 km, para então adentrar à esquerda na rótula, e andar nesta última cerca de 4,5 km até atingir a localidade da Mina (Figura 2).

Figura 2 - Mapa de localização e acesso da área de estudo



Fonte: FRIES et. al., 2009

De acordo com Kaul e Rheinheimer (1974) a Mina Cerro foi descoberta no início do século XX pela empresa Brazilian Gold Field Ltd, que passou a explorar a área até meados de 1915. A partir de 1932 a Companhia Estrada de Ferro e Minas São Jerônimo é que passou a pesquisar a região. Entre 1938 e 1942, a Companhia de José Hipólito de Souza adquiriu a área e a equipou com um moinho krupp, tornando a estação mais bem equipada da região, de acordo com Grazia e Pestana (2008). Restos destas instalações ainda existem no local, conforme Figura 4. A

seguir a área foi adquirida pela empresa Minesul, e por volta da década de 80, a área foi motivo de análises do Serviço Geológico do Brasil (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM). Atualmente, a Amarillo Gold Corporation, é detentora do direito de pesquisa e exploração de minérios em várias áreas do município de Lavras do Sul, incluindo a Mina Cerro Rico.

Figura 3 - Ruínas do engenho de beneficiamento de minério de ouro na área Mina Cerro Rico.

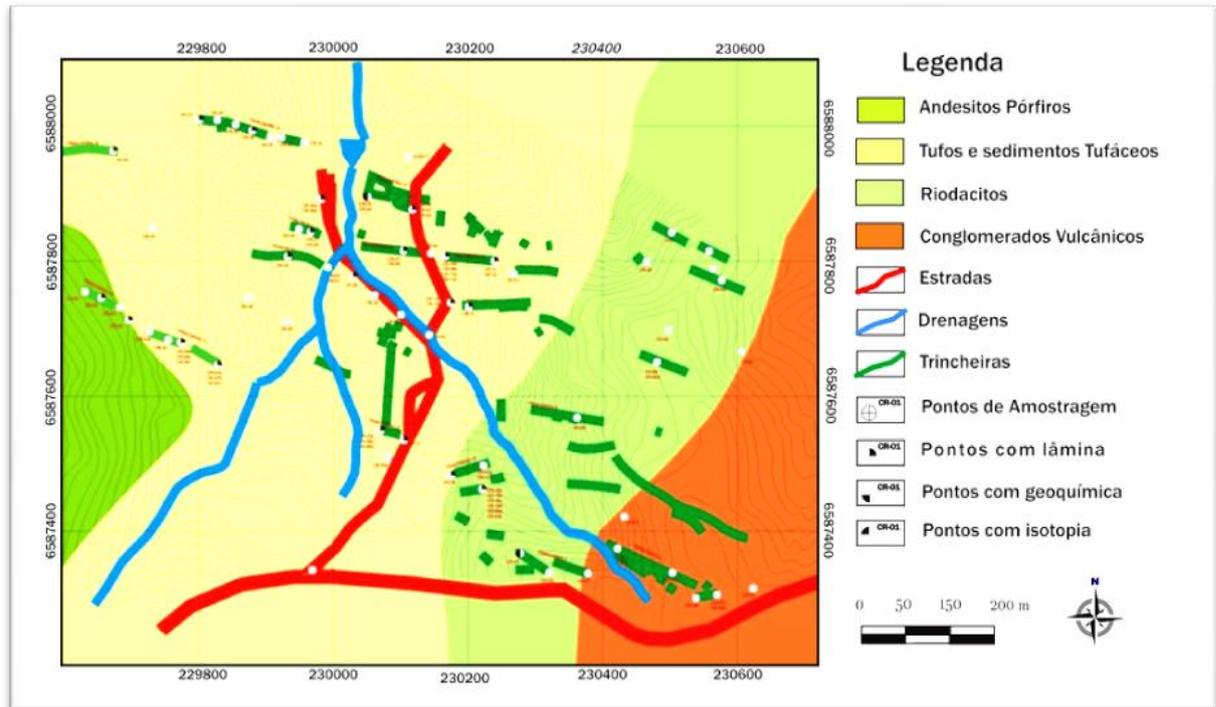


Fonte: Acervo pessoal da autora (setembro, 2015).

No passado, os filões existentes chegavam a conter grandes teores de ouro (132 ppm) e prata (1370 ppm). Comumente, os filões apresentavam quartzo, óxidos de ferro, pirita, epidotos, calcopirita, malaquita, bornita, azurita, clorita, arsenopirita e ouro (Kaul; Rheinheimer, 1974).

A Mina Cerro Rico possui aproximadamente 62 hectares e cerca de 130 escavações antigas. A região faz parte da Formação Hilário. Assim, as rochas predominantes no local são vulcânicas, de composição intermediária a básica com ocorrências de tufos vulcânicos. Na Figura 4 o Mapa Geológico da área de estudo pode ser visualizado.

Figura 4 - Mapa Geológico da área de estudo



Fonte: FRIES et. al., 2009 (Modificado).

2.3 Contaminação de áreas

De acordo com Pestana e Formoso (2003), a amalgamação realizada nos moinhos utilizados em Lavras do Sul resultou em uma contaminação por Hg e outros metais no entorno das estações de beneficiamento. As áreas com passivos ambientais originaram-se, principalmente, devido à persistência de contaminantes no ambiente derivados de rejeitos do beneficiamento do minério, dos desmontes mineiros e de perdas por garimpeiros durante a amalgamação de concentrados auríferos. Tal fato foi comprovado por análises de solo realizadas por Pestana e Formoso na área da CRM e no moinho Chiapetta, e em análise de amostra de sedimento coletada por Pestana e colaboradores na lagoa de tratamento do Moinho Cerro Rico. Na região, foi detectada também, contaminação de origem geológica, oriunda de sulfetos polimetálicos (PESTANA et al., 2000 apud GRAZIA; PESTANA, 2008).

Grazia e Pestana (2005) ao realizarem pesquisas acerca dos níveis de contaminação do solo, nas regiões de beneficiamento de ouro em Lavras do Sul,

comprovaram que na área da CRM foi constatada contaminação por arsênio e chumbo no moinho Chiapetta sendo que no moinho Cerro Rico a maior contaminação foi por cobre. Segundo este estudo, em Lavras do Sul, a principal via de exposição de metais pesados para a saúde humana é o solo. Além disso, foram comparados os dados obtidos com os valores de referência adotados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), o que indicou que as concentrações de cobre e arsênio superaram os limites aceitáveis para solos de uso residencial em 100% das amostras, as de chumbo em 75% e as amostras de zinco em 50%, o que indica risco potencial à saúde humana (GRAZIA; PESTANA, 2005).

De acordo com o Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, até o ano de 1981, o estéril e o rejeito da Companhia Brasileira do Cobre (CBC) eram depositados em locais impróprios, nas depressões circunvizinhas às minas e nas margens do Arroio João Dias, afluente do rio Camaquã, o que contribui para a ocorrência de contaminações, principalmente, aos moradores ribeirinhos do arroio (FERNANDES; ALAMINO; ARAUJO, 2014).

2.4 Metais pesados

O termo metais pesados é empregado, pela literatura científica, para designar um grupo de elementos altamente tóxicos associados a contaminações e poluições. Mais especificamente, é utilizado para mencionar os elementos de densidade maior que 5 g.cm^{-3} e número atômico maior que 20. Alguns metaloides como o arsênio, o telúrio e o selênio incluem-se também nesta categoria, devido a sua alta toxicidade (BOECHAT, 2014).

A ocorrência de metais na natureza é essencial para uma gama de atividades e funções, seja nas indústrias, na composição de equipamentos e, em quantidades adequadas alguns metais são vitais até mesmo para o pleno funcionamento do corpo humano. Por outro lado, os metais pesados possuem altos níveis de reatividade e bioacumulação. Portanto, podem permanecer cumulativamente na cadeia alimentar, podendo causar diversas consequências ao meio ambiente e à saúde dos seres humanos, mesmo que o contato ocorra com pequenas doses destes contaminantes.

De acordo com Salomons (1995), os depósitos de rejeitos e resíduos da mineração são as principais fontes de contaminação por metais pesados. Ocorre que muitas vezes o material é lixiviado até os rios, proporcionando assim uma ampla dispersão no ambiente, seja em solução ou em forma de partículas que aderem aos sedimentos. Os fragmentos aderidos podem estar presentes em tão pequena quantidade, muitas vezes na ordem de partes por milhão (ppm), que podem ser chamados de metais traço.

Em vista das particularidades da região da Mina Cerro Rico, neste trabalho foram abordados alguns metais, quais sejam: chumbo, cobre, zinco e o metaloide arsênio. Inicialmente, pretendia-se estudar também o mercúrio, visto a utilização do mesmo nas atividades de amalgamação, a contaminação verificada por Grazia e Pestana (2008) e a elevada toxicidade do elemento. Porém isso não foi possível devido aos equipamentos disponíveis e a metodologia utilizada neste trabalho não serem adequados ao estudo deste metal.

2.4.2 Chumbo

O Chumbo é um metal pesado, de densidade $11,34 \text{ g.cm}^{-3}$. Possui como principal minério a galena (PbS), de coloração preta, brilhante e bastante densa. Em Lavras do Sul é encontrado, principalmente, na área da Mina Cerro Rico, em ocorrências de PbS, geralmente associada à esfarelita (ZnS) e a fluorita (CaF₂).

Os compostos orgânicos de chumbo, como chumbo tetraetila (Pb(C₂H₅)₄) e tetrametila (Pb(CH₃)₄), comportam-se como gases no trato respiratório e são mais absorvidos do que as partículas de chumbo inorgânico, sendo absorvidos também através da pele (LEE, 1999).

Os efeitos tóxicos do chumbo geralmente estão associados aos sistemas nervoso, hematológico, cardiovascular e renal. Os principais efeitos são: anemia, cólica, infertilidade em homens, irritabilidade, perda da atenção, vômitos, convulsões e até mortes, que dependem do grau de intoxicação e do tempo de exposição ao metal. Além disso, por razões neurológicas, metabólicas e comportamentais, as crianças são mais suscetíveis à contaminação pelo chumbo (BOECHAT, 2014).

2.4.3 Cobre

O cobre é um metal de transição de cor avermelhada, com densidade $8,93 \text{ g.cm}^{-3}$, apresenta alta condutibilidade elétrica e térmica. É encontrado na maioria das vezes associado a sulfetos, o seu minério mais comum é a calcopirita (CuFeS_2). Além deste, podemos citar a calcocita (Cu_2S), o carbonato básico de cobre - malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), o óxido cuproso - cuprita (Cu_2O) e a bornita (Cu_5FeS_4).

Na região de Lavras do Sul, a ocorrência do metal, em vista das demais espécies em estudo, é a mais frequente. Sua origem dá-se, principalmente, por meio da calcopirita, seguido da bornita, azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), cuprita e malaquita.

O cobre é um elemento essencial à vida em pequenas quantidades, porém em quantidades maiores é tóxico (LEE, 1999). Para os animais, principalmente os aquáticos, o elemento demonstra ser altamente nocivo, tanto que, muitas vezes é utilizado para extinguir algas, fungos e moluscos. De fato, o cobre é um dos metais mais tóxicos para os organismos aquáticos e ecossistemas. Por esse motivo, as atividades de mineração são tão perigosas para os ecossistemas aquáticos (SOLOMONS, 2009).

A forma mais biodisponível e, portanto, mais tóxica do cobre é o íon cúprico (Cu^{+2}). Este íon é moderadamente solúvel, liga-se facilmente à matéria orgânica, e sua concentração é particularmente elevada em animais encontrados em sedimentos do fundo de mananciais e em moluscos.

2.4.4 Zinco

O zinco tem densidade de $7,13 \text{ g.cm}^{-3}$, e geralmente está associado a sulfetos. Os minerais mais comuns são o sulfeto de zinco (ZnS), também conhecido por esfarelita e blenda, e o carbonato de zinco (ZnCO_3), igualmente conhecido como smithsonita e calamina (LEE, 1999).

O corpo humano necessita de zinco para o bom funcionamento do metabolismo e dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso. Porém, em quantidades acima de 100 mg por dia, pode se tornar tóxico. O acúmulo de zinco no

organismo não provoca deficiências profundas, mas pode causar distúrbios gastrointestinais e diarreia (BOECHAT, 2014).

2.4.5 Arsênio

O arsênio, cuja densidade é $5,78 \text{ g.cm}^{-3}$, é um ametal que possui muitas características de metais e toxicidade elevada assim como os metais pesados.

O As possui afinidade com os sulfetos e é obtido na forma de trióxido de arsênio (As_2O_3) a partir das poeiras de exaustão liberadas na calcinação de sulfeto de cobre (CuS), sulfeto de chumbo (PbS), sulfeto de ferro (FeS), sulfeto de cobalto (CoS) e sulfeto de níquel (NiS) na presença de ar. O minério mais comum deste elemento é a arsenopirita (FeAsS) (LEE, 1999).

Nas águas, o arsênio está presente principalmente na forma de compostos inorgânicos, o arsênio inorgânico trivalente (As^{3+}) e arsênio inorgânico pentavalente (As^{5+}). O íon As^{3+} interage fortemente com grupos sulfidrilas de moléculas orgânicas. Diversas enzimas são afetadas com isso, ocasionando danos em vários sistemas celulares. No ciclo biológico do arsênio, os seus compostos são reduzidos e metilados por bactérias anaeróbicas existentes no sedimento, com formação de produtos voláteis, que depois de oxidados são liberados no ar atmosférico na forma de ácido dimetilarsínico ($\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$) (LARINI, 1997).

O grau de toxicidade do arsênio depende, principalmente, da forma do composto. Geralmente os compostos inorgânicos são mais tóxicos do que os orgânicos. Assim como, as formas As^{3+} são mais tóxicas do que as formas As^{5+} , sendo uma dose de 140 miligramas de As^{3+} suficiente para causar a morte de um ser humano. Diversos órgãos são afetados pelo As, incluindo a pele, e os sistemas respiratório, cardiovascular, gastrointestinal, imunológico, reprodutivo e nervoso (BOECHAT, 2014).

2.5 Qualidade da Água

A água é vital para qualquer atividade, seja esta biológica, industrial, agrícola, de lazer, ou outras. Portanto, verificar a sua qualidade é significativamente importante. Analisar as propriedades físico-químicas da água permite verificar a presença de substâncias presentes nos corpos hídricos, ajudando assim a controlar impactos provenientes da ação de contaminantes.

Neste sentido, existem legislações a fim de estabelecer as normativas essenciais. A Portaria nº. 518 do Ministério da Saúde (MS) de 25 de março de 2004 (BRASIL, 2004) estabelece as responsabilidades referentes ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, bem como os parâmetros de potabilidade e limites permitidos. A Resolução nº. 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) de 17 de março de 2005, instituiu diretrizes para classificar corpos de água e medidas ambientais, condições, padrões de lançamento de efluentes e outras providências, além do que, ademais, estabeleceu padrões orgânicos e inorgânicos, como os teores de metais presentes na água.

Fazendo um comparativo com as especificações elencadas na Resolução 357 do CONAMA (2005), conclui-se que as águas da área da Mina Cerro Rico, classificam-se em águas doces da classe 3, visto que as mesmas são muito utilizadas para a dessedentação de animais. Neste sentido, a mesma Resolução indica as condições e padrões toleráveis para tal categoria, quais sejam: necessidade de comprovar cientificamente a ausência de efeitos tóxicos aos organismos aquáticos, evidenciar a presença de coliformes termotolerantes e cianobactérias dentro dos limites aceitáveis para cada uso, além de verificar a ausência de materiais flutuantes, espumas, óleos, graxas, resíduos sólidos objetáveis, substâncias que remetam gosto ou odor e corantes que não sejam removíveis por processos convencionais. Além de que, outros padrões são elencados na Tabela 1.

Tabela 1 – Padrões de Qualidade da Água de acordo com a Resolução CONAMA nº 357.

Parâmetro	Valor
DBO 5 dias a 20°C	10 mg/L O ₂
Oxigênio Dissolvido	não inferior a 4 mg/L O ₂
Turbidez	Até 100 UNT
Cor	Até 75 mg/ Pt/L
pH	6,0 a 9,0
Arsênio	0,033 mg/L As
Bário	1,0 mg/L Ba
Chumbo	0,033 mg/L Pb
Cobre dissolvido	0,013 mg/L Cu
Lítio	2,5 mg/L Li
Manganês	0,5 mg/L Mn
Níquel	0,025 mg/L Ni
Zinco	5 mg/L Zn

Fonte: Brasil, 2005 (Modificado).

De acordo com Sperling (1995) a qualidade da água depende das condições naturais e da interferência humana, visto que as atividades antrópicas aumentam e cada vez agravam mais as condições deste recurso natural. Portanto, verificar a qualidade da mesma é fundamental para se determinar as consequências das atividades poluidoras.

2.5.1 Temperatura

A especificação da temperatura expressa a energia cinética das moléculas presentes na amostra. De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 2006) alterações deste parâmetro podem indicar a influência de fatores naturais, como a energia solar, ou ações antropogênicas, como despejos e descartes inadequados no local.

De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 2006) as temperaturas nos ambientes aquáticos no Brasil variam entre 20°C e 30°C, podendo ser mais baixas,

entre 5°C e 15°C nas regiões de clima mais frio, podendo chegar a 0°C nas camadas mais superficiais da água em períodos de frio acentuado.

Elevações na temperatura aumentam as velocidades das transformações físicas, e das reações químicas e biológicas, influenciando consideravelmente as atividades metabólicas e as solubilidades das substâncias. Além de diminuir a solubilidade dos gases, altas temperaturas aumentam a taxa de transferência dos mesmos (SPERLING, 1995).

Neste sentido, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2016) salienta que, à medida que a temperatura aumenta, a viscosidade, a tensão superficial, a compressibilidade, a constante de ionização, o calor específico e o calor latente de vaporização diminuem, enquanto a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam. Os seres aquáticos, por possuírem limites de tolerância térmica, também são influenciados pelas alterações de temperaturas, o que pode interferir nas suas migrações, desovas, crescimento, reprodução, entre outros fatores.

2.5.2 Turbidez

A medida da turbidez refere-se à atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar a amostra líquida, assim é possível identificar a presença de partículas em suspensão, sendo expressa por unidades de turbidez (NTU) (BRASIL, 2006).

De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 2006), a turbidez é mais elevada em solos erodidos, pois a ação pluviométrica carrega partículas para os rios. Porém em locais de baixa velocidade de escoamento a medida pode ser menor, devido a sedimentação das mesmas. Além disso, atividades industriais e de mineração contribuem consideravelmente para o aumento da turbidez.

Em águas naturais, as medidas geralmente compreendem a faixa de 3 a 500 NTU, as águas em estudo classificam-se como águas doces da classe 3, e conforme a tabela 1, verifica-se que o limite para a mesma é de 100 NTU. Contudo, para que seja considerada potável é necessário que a medida seja inferior a 1 NTU (BRASIL, 2017).

2.5.3 pH

O pH representa a acidez, alcalinidade ou neutralidade de uma substância em meio líquido através da medição da concentração de íons hidrogênio (H^+). Segundo a Portaria 36 do Ministério da Saúde (BRASIL, 1990), o padrão de potabilidade das águas para abastecimento público deve apresentar valores de pH entre 6,5 e 8,5. A resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) estabelece as restrições de faixas de pH para as diversas classes de águas naturais. Sendo entre 6 e 9 os valores permitidos aos ambientes classificados como águas doces de classe 3 (BRASIL, 2005).

O valor do pH influi na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, além exercer efeitos para um maior ou menor grau de solubilidade de nutrientes das substâncias e de determinar o potencial de toxicidade de vários elementos. Condições em que o pH se mostra elevado, contribuem para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados (SPERLING, 1995).

2.5.4 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica representa a capacidade da água conduzir a corrente elétrica, isto ocorre devido à dissociação em cátions e ânions das substâncias presentes na amostra. O aumento da capacidade eletrolítica é afetado pela elevada concentração de íons. Assim, quanto maior a quantidade de íons, maior é a capacidade de ação eletrolítica. É expressa em siemens (S) por unidade de comprimento (geralmente cm ou m).

De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 2006), a condutividade pode sugerir a presença de contaminantes, pois quanto maior a concentração destes, mais elevada torna-se a condutividade. Em geral, níveis superiores a 1000 $\mu S/cm$ indicam ambientes impactados.

2.5.5 Alcalinidade

A alcalinidade indica a capacidade da água em neutralizar os ácidos, ou seja, a quantidade de íons que reagem para neutralizar os íons hidrogênio. Tal parâmetro expressa então a capacidade de tamponamento da água, isto é, a habilidade de resistir as mudanças de pH. Os principais constituintes da alcalinidade são os bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-) (SPERLING, 1995).

De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 2006) altos valores de alcalinidade estão associados a processos de decomposição da matéria orgânica e à alta taxa respiratória de micro-organismos, devido a liberação e dissolução do gás carbônico (CO_2) na água. Normalmente, em águas naturais, os valores de alcalinidade são de 30 a 500 mg/L de CaCO_3 .

2.5.6 Dureza

A dureza de uma amostra de água era considerada a medida da sua capacidade de precipitar sabão, isto é, de reduzir a formação de espuma, devido a concentração de íons dissolvidos na água. Atualmente a dureza é dada pela soma das concentrações de cálcio e magnésio. Os cátions geralmente envolvidos são os de cálcio e magnésio (Ca^{2+} , Mg^{2+}) e, em menor escala, ferro (Fe^{2+}), manganês (Mn^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}) e alumínio (Al^{3+}), geralmente associados com ânions carbonato.

A dureza das águas pode ocorrer de forma natural, devido à dissolução de rochas calcárias, ricas em cálcio e magnésio, por exemplo, ou proveniente de ações antropogênicas (lançamento de efluentes industriais). A dureza é expressa em mg/L de equivalente em carbonato de cálcio (CaCO_3) e pode ser classificada em: mole ou branda (< 50 mg/L de CaCO_3); moderada (entre 50 mg/L e 150 mg/L de CaCO_3); dura (entre 150 mg/L e 300 mg/L de CaCO_3); e muito dura (> 300 mg/L de CaCO_3). Os níveis de dureza da água podem indicar a presença de substâncias tóxicas, pois a toxicidade é inversamente proporcional a medida da dureza, assim, em águas que apresentam este parâmetro bastante baixo é possível que haja contaminação no local. Em razão de potabilidade, para o consumo, é estabelecido o limite de 500 mg/L CaCO_3 (BRASIL, 2006).

2.5.7 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO indica a quantidade necessária de oxigênio para oxidar a matéria orgânica presente em um corpo de água, pela ação das bactérias, sob condições aeróbicas controladas. Geralmente, é considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo e em uma temperatura específica. Indiretamente, indica ainda a quantidade de matéria orgânica biodegradável presente no local.

A DBO é medida, em geral, em miligramas por litro (mg/L). Em ambientes não poluídos, a concentração de DBO é de 1 mg/L a 10 mg/L. De acordo com a Agência Nacional de Águas (BRASIL, 2017), valores elevados, são provocados, muitas vezes, pelo lançamento de cargas orgânicas, principalmente esgotos domésticos e/ou industrial. De acordo com a tabela 1, o limite tolerável para as águas em estudo é de 10 mg/L.

2.5.8 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica através de um agente químico. Assim como a DBO, a DQO também evidencia a presença de matéria orgânica, além de demonstrar a estabilização ocorrida por processos químicos.

De acordo com Rocha e Fukuda (1942) e Parron *et. al.* (2011), para estabelecer uma relação entre DBO e DQO é necessário que a amostra seja caracterizada por ambos os parâmetros, sendo esta passível de oxidação pelos dois processos. Nos casos em que há na amostra predominância de matéria oxidável quimicamente, os valores de DQO serão maiores do que a DBO visto que, o poder de oxidação dos agentes químicos utilizados, como por exemplo, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), é bem mais elevado do que a oxidação resultante da ação microbiológica (CETESB, 2016). Contudo, em amostras onde ocorre somente ação oxidativa biológica, a DBO é maior do que a DQO.

A DQO é expressa em mg/L, sendo os despejos de origem industrial, os principais responsáveis pelo aumento dos níveis deste parâmetro (BRASIL, 2006).

2.6 Presença de metais em Sedimentos

Os metais podem permanecer no ambiente por muito tempo, especialmente nos sedimentos. Portanto, consistem em importantes instrumentos para a verificação de ocorrências de contaminação ambiental e detecção de contaminantes que permanecem insolúveis nos meios aquáticos. Além de refletirem o acúmulo de elementos-traço, os sedimentos podem agir como carreadores dos contaminantes adsorvidos a ele (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006; BOSTELMANN, 2006).

De acordo com Salomons (1998), cerca de 99% do material particulado presente em mananciais fica aderido aos sedimentos, e menos de 0,1% fica solúvel em água. Nesse sentido, Bostelmann (2006) destaca que quanto menor é o tamanho do sedimento, maior é a concentração dos contaminantes, isto porque, partículas pequenas apresentam grandes superfícies de adsorção.

A utilização dos sedimentos, assim como a biota, é indicada na Resolução 357 do CONAMA (2005) para verificar a concentração de poluentes no ambiente aquático, nas ocasiões em que a metodologia analítica não é suficiente para quantificar as concentrações das substâncias nas águas. O tamanho dos sedimentos é classificado de acordo com o que consta na Resolução CONAMA nº 344 (2004), como segue na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação granulométrica dos sedimentos de acordo com a Resolução CONAMA nº 344

Classificação	(mm)
Areia muito grossa	2 a 1
Areia grossa	1 a 0,5
Areia média	0,5 a 0,25
Areia fina	0,25 a 0,125
Areia muito fina	0,125 a 0,062
Silte	0,062 a 0,00394
Argila	0,00394 a 0,0002

Fonte: CONAMA, 2004 *apud* Wentworth, 1922 (modificado).

Neste sentido, Forstner (1982) afirma que as menores frações de sedimentos apresentam elevados teores de metais. Contudo, salienta algumas considerações

quanto aos possíveis tamanhos das partículas, quais sejam: por serem menos móveis, as frações maiores podem ser utilizadas para verificar a distribuição de metais pesados por longos períodos em determinado local. As frações médias (aproximadamente 0,02 a 0,20 mm) podem ser utilizadas para diferenciar o transporte de metais, pois apresentam a maior parte do sedimento e apresentar boa representatividade dos contaminantes. Por último, afirma que as frações mais finas caracterizam-se como principais transportadores de compostos metálicos naturais e antropogênicos, sendo amplamente distribuídos nas bacias sedimentares.

Considerando a importância de conhecer as concentrações de determinadas substâncias e realizar o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS (FEPAM), por meio da Portaria nº 85 de 2014 estabelece Valores de Referência de Qualidade dos solos (VRQs) para nove elementos químicos, distinguindo cinco grupos de solos no Estado. O município de Lavras do Sul enquadra-se no grupo 2 - Rochas cristalinas do Escudo Sul-riograndense, por tratar-se de área cujas rochas são predominantemente graníticas do Complexo Granítico de Lavras e vulcano-sedimentar da Bacia do Camaquã. Sendo assim, na Tabela 3 são apresentados os VRQs, cujo percentil é 90, indicados para os solos da região.

Tabela 3 – VRQs adotados pela FEPAM para solos do grupo 2 - Rochas cristalinas do Escudo Sul-riograndense.

Elemento	mg/Kg
Zinco	31
Cobre	9
Cromo	40
Níquel	12
Chumbo	18
Cádmio	0,40
Cobalto	13
Vanádio	48
Mercúrio	0.034

Fonte: FEPAM, 2014.

Conforme artigo 6º da resolução 85/2014 da FEPAM, a vigência dos VRQs estabelecidos é fixada pelo prazo de 04 (quatro) anos, coordenado pela FEPAM, e observados todos os procedimentos definidos na Resolução CONAMA nº 420/2009. Esta resolução dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas, alguns dos valores orientadores para solos constam na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores orientadores para solos definidos pela Resolução CONAMA nº 420.

Elemento	Valores em mg/Kg			
	Prevenção	Investigação		
		Agrícola	Residencial	Industrial
Arsênio	15	35	55	150
Bário	150	300	500	750
Chumbo	72	180	300	900
Cobre	60	200	400	600
Níquel	30	70	100	130
Zinco	300	450	1000	2000

Fonte: Brasil, 2009 (Modificado).

Na tabela 4 são mencionados os valores de referência para prevenção de solos, além do mais, são apresentados os índices, para os quais torna-se necessária a investigação em solos de uso agrícola, residencial e industrial.

2.7 Métodos analíticos para estudo de metais em águas e sedimentos

São diversas as metodologias analíticas que podem ser utilizadas para a análise de metais. Contudo, a espectroscopia atômica é a que apresenta maior sensibilidade e baixos limites de detecção. Destes métodos podemos destacar a Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado de Emissão Óptica (ICP-OES), a Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) e Espectroscopia por Plasma Indutivamente Acoplado de Massa (ICP-MS). Tais métodos baseiam-se na medida

da absorção ou da emissão de radiação, em determinados comprimentos de onda, característicos dos elementos.

A técnica empregada neste estudo, para a identificação de metais, é a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP OES. O equipamento permite a identificação e quantificação de elementos traço em diversas amostras, incluindo amostras de água e de sedimento. Por ser uma técnica multielementar, de alta sensibilidade e baixos limites de detecção, o método é comumente utilizado em análises ambientais. O funcionamento do equipamento baseia-se na emissão ótica de átomos excitados da amostra estudada. Como o comprimento de onda é característico para cada elemento, a emissão de fótons e sua intensidade determinam o elemento e a quantidade existente na amostra (QUINÁGLIA, 2006).

Como fonte de excitação dos átomos, é utilizado o plasma de argônio, que consiste em um gás parcialmente ionizado de alta energia, que por produzir elevadas temperaturas (5.500 a 10.000 K) e altas densidades eletrônicas (1 a 3×10^{15} e/cm³) pode romper ligações e ionizar muitos elementos metálicos e alguns não metálicos (KRUG, 2005; BOSTELMANN, 2006; SOARES, 2012).

As análises por ICP OES são realizadas pela introdução da amostra em solução, exceto em alguns casos. Além disso, devem passar pelo processo de digestão ácida assistida por aquecimento, a fim de se remover os elementos e compostos orgânicos extraíveis. (BOSTELMANN, 2006; QUINÁGLIA, 2006).

A digestão ácida consiste na adição de ácidos minerais fortes, como o ácido nítrico (HNO₃), ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF) ou misturas destes à amostra, seguida de aquecimento, que pode ser realizado por chapa ou manta de aquecimento, blocos digestores, fornos de micro-ondas, entre outros. As digestões que utilizam a energia das micro-ondas para o aquecimento geram calor de dentro para fora da solução, e podem ser realizadas em sistemas abertos e fechados, sendo o sistema fechado o mais utilizado por proporcionar maior velocidade na digestão, minimizar as fontes de contaminação, aumento do poder oxidante e complexante. Estes fatos se devem às temperaturas de ebulição serem mais altas e a diminuição de perdas de elementos voláteis no sistema fechado (QUINÁGLIA, 2006; SOARES, 2012).

2.8 Estudo da especiação química empregando programas de simulação

A especiação química é definida como um processo de identificação e quantificação das espécies de determinado elemento presentes em uma amostra. Além do mais, indica as formas, fases e estados de oxidação que se encontram as espécies, além de evidenciar como as substâncias interagem com os compostos presentes no ambiente. A especiação pode ser determinada por meio de programas computacionais, sendo os mais comuns o *WATEQ 4F*, o *MINTEQ A2*, o *EQ 3/6* e o *Phreeqc*. Em vista das amplas aplicações a que este último proporciona e por tratar-se de um software de domínio público neste trabalho foi utilizado o *Phreeqc*.

O *Phreeqc* é um software projetado para executar uma ampla variedade de cálculos geoquímicos aquosos de baixa temperatura. O programa tem capacidade para realizar as seguintes tarefas: (1) especiação e saturação por índices de cálculos; (2) cálculos de transporte com reações reversíveis e irreversíveis, que incluem aquosa, mineral, gás, sólido-solução, de trocas iônicas e reações de complexação em superfície; e (3) modelagem inversa, na qual são calculadas as transferências minerais e de gases que respondem às diferenças entre as águas, considerando algumas restrições (PARKHURST; APPELO, 1999; CARNEIRO, 2013).

De acordo com Carneiro (2013), muitos pesquisadores têm utilizado o *Phreeqc* para produzir simulações hidrogeoquímicas, seja para a especiação, para a determinação dos índices de saturação, ou para a abordagem direta ou indireta.

Em uma investigação hidrogeoquímica no aquífero Adamantina, na Urânia – SP, por meio do software, Marcolan (2009) obteve a especiação do cromo. Além disso, pode explicar a passagem do elemento da fase sólida para a água. Nascimento e Alves (2011), em um estudo realizado na região do Polo Industrial de Camaçari – BA efetuaram cálculos de saturação e especiação química. Pela modelagem, verificaram que o ferro (Fe) e, em alguns locais, a sílica (SiO₂) encontravam-se saturados na solução.

Desta forma, a modelagem pelo *Phreeqc*, auxilia no entendimento de modelos hidrogeoquímicos e no prognóstico de como o meio reagiria se as condições químicas fossem alteradas. O software conta com um banco de dados, que possui um grande volume de informações relativas às formas de interações das espécies em função da variação das condições de pH e potencial redutor (E_H). Neste sentido,

a exatidão dos dados e a extensão das informações são condições essenciais para a precisão do método (GUTIERREZ, 2003).

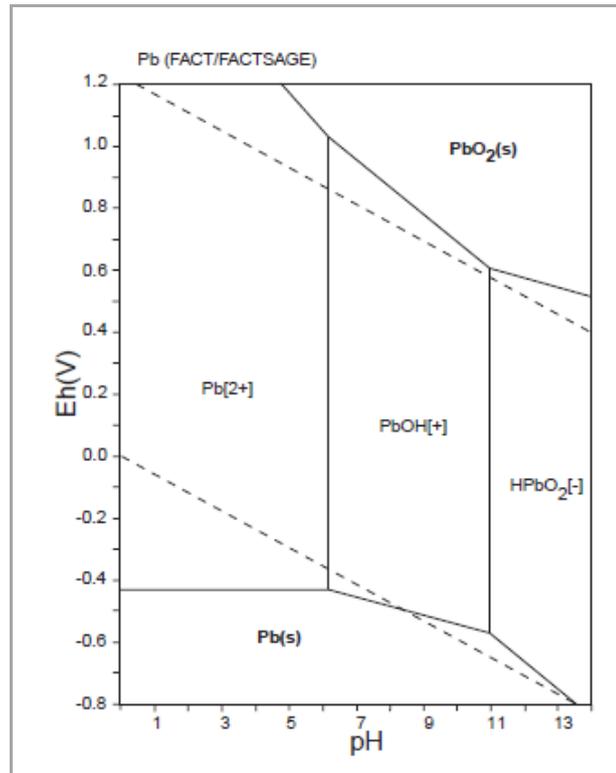
Portanto, as determinações do pH e o potencial redutor (E_H) são importantes instrumentos para a compreensão dos processos de especiação química, pois estas informações são especialmente úteis para a identificação das espécies por meio de modelagens computacionais.

Para estimar o destino e transporte de contaminantes em águas é importante o conhecimento dos processos de oxidação e redução envolvidos, onde o pH e E_H controlam as reações de muitos compostos orgânicos e inorgânicos, e podem variar significativamente, já que dependem da quantidade de elementos presentes na solução e da sua profundidade. Tais variações podem gerar produtos com diferentes comportamentos em relação à solubilidade, toxicidade, reatividade e mobilidade (tratando-se de metais pesados, o pH e o E_H são considerados as principais variáveis dos processos geoquímicos) (TEIXEIRA et. al., 1999).

Neste sentido, os Diagramas descritos por Pourbaix proporcionam a identificação das possíveis formas em que se encontram as espécies químicas no ambiente. Por meio de uma representação gráfica, indica fases de equilíbrio estáveis de uma sistema eletroquímico, levando em conta o pH e o E_H dos elementos envolvidos. Os diagramas têm sido bastante utilizados em bancos de dados dos programas de simulações geoquímicas, como no caso do *Phreeqc* (TAKENO, 2005).

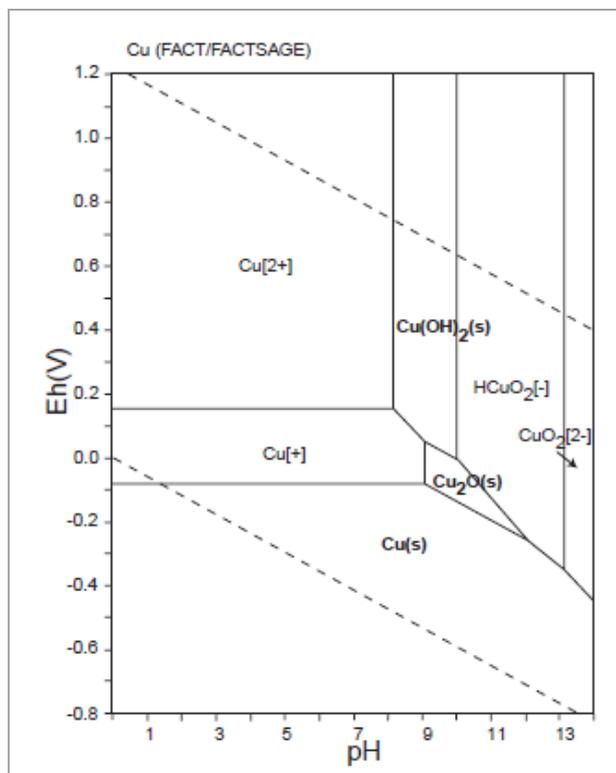
De acordo com Takena (2005) estes diagramas descrevem as espécies aquosas dominantes e as fases sólidas estáveis em um plano definido pelo E_H x pH, relacionando a estabilidade das fases com as condições de saturação. Tendo em vista as espécies Pb, Cu, Zn e As, objeto de análise deste trabalho, apresentamos os diagramas de cada um destes nas Figuras 5, 6, 7 e 8, respectivamente.

Figura 5 - Diagrama de Equilíbrio E_H x pH para o sistema água – chumbo, a 25°C.



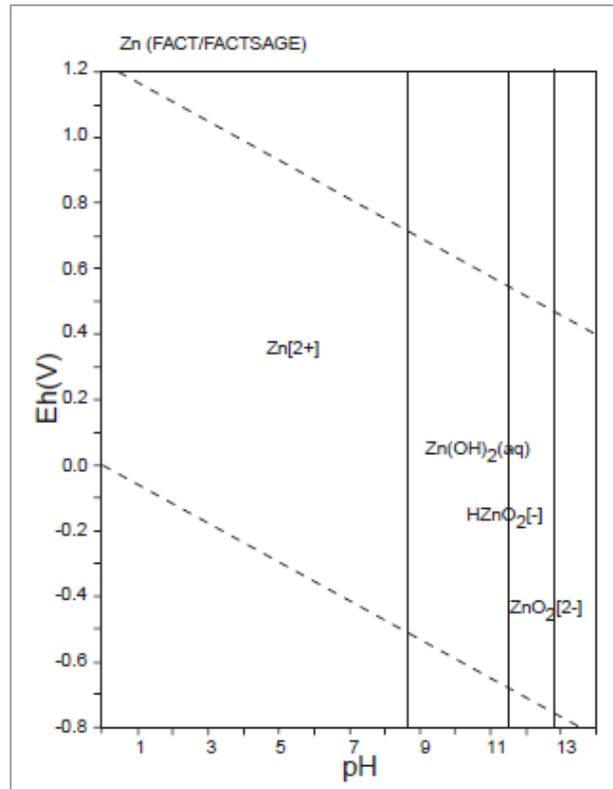
Fonte: Takeno, 2005.

Figura 6 - Diagrama de Equilíbrio E_H x pH para o sistema água – cobre, a 25°C.



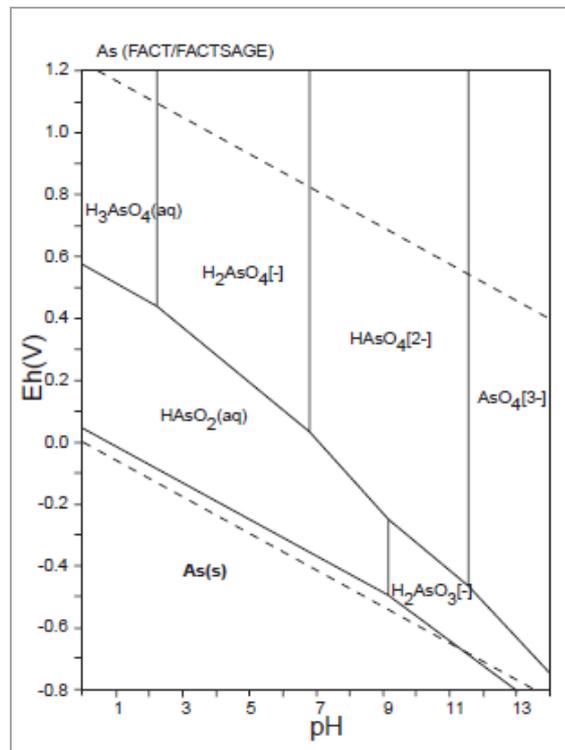
Fonte: Takeno, 2005.

Figura 7 – Diagrama de Equilíbrio E_H x pH para o sistema água – zinco, a 25°C



Fonte: Takeno, 2005.

Figura 8 - Diagrama de Equilíbrio E_H x pH para o sistema água – arsênio, a 25°C.



Fonte: Takeno, 2005.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

A área de estudo, de onde foram coletadas amostras de sedimentos e águas, compreende as duas drenagens principais do entorno da mina Cerro Rico, cujas nascentes, oriundas do lençol freático, encontram-se dentro da região.

Inicialmente, foi realizado o reconhecimento da área e planejamento dos locais a serem amostrados. Foram escolhidos dez pontos, três em cada uma das drenagens, um onde elas se encontram e três no seguimento de ambas, além de um ponto para coleta do branco (controle).

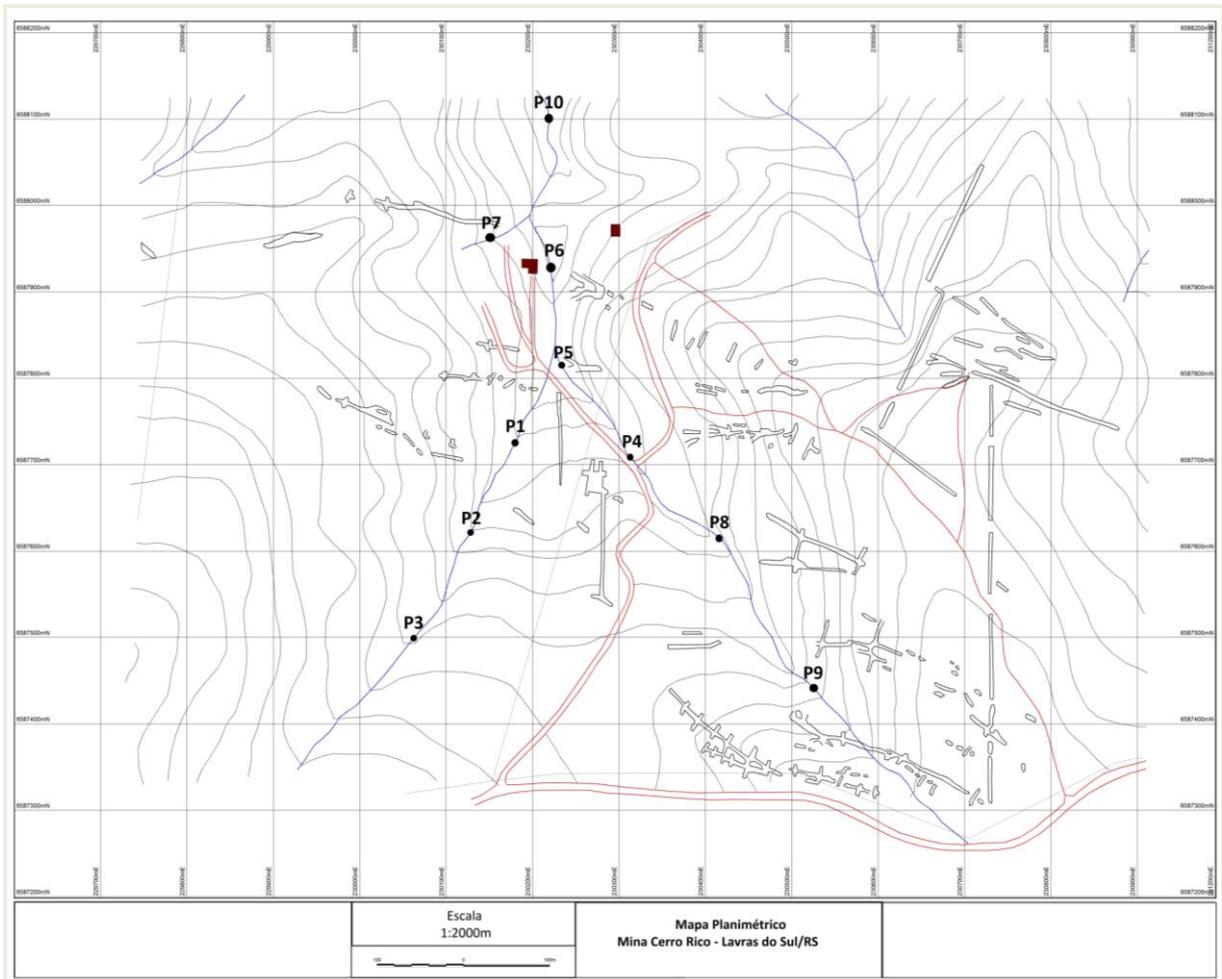
No momento das coletas foram identificados os pontos, por meio das respectivas coordenadas geográficas, as quais foram denominados por P1 a P10 e PBr, para a amostra de referência (branco) e estão descritas na Tabela 5. Da mesma forma, pode-se visualizar na Figura 9, os pontos georreferenciados no mapa da região, exceto pelo ponto PBr, que não consta na figura, pois a sua localização é incompatível com a escala do mapa.

Tabela 5 – Posicionamento geográfico dos pontos amostrados

	N	E
P1	6587720,51	230178,51
P2	6587622,72	230128,92
P3	6587500,00	230064,04
P4	6587706,19	230316,52
P5	6587816,52	230233,05
P6	6587930,16	230220,66
P7	6587965,28	230153,71
P8	6587612,39	230422,72
P9	6587443,80	230524,79
P10	6588100,00	230216,62
PBr	6587300,00	229500,00

Fonte: Dados obtidos pela autora (data).

Figura 9 – Mapa Planimétrico com os pontos georreferenciados.



Fonte: Amarillo Mineração do Brasil Ltda. (Modificado).

3.2 Materiais

Para este estudo foram utilizados frascos e instrumentos de manipulação de polietileno, pois este material não reage com os metais. Para aferição de temperatura e pH, em campo, utilizamos termômetro de mercúrio (na 1ª coleta), termômetro digital (na 2ª coleta) e o medidor de pH portátil *Lucadema modelo Luca – 210P*. Os pontos amostrados foram georreferenciados por dois GPS (*Global Positioning System*), ambos *Garmin Trex* (WGS 84). Para as análises de metais foi utilizado o Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado da *Perkin Elmer*. Os reagentes utilizados foram de grau analítico e água destilada ultrapura pelo sistema de osmose reversa.

Os utensílios e frascos utilizados para a coleta e manuseio das amostras foram limpos com detergente e para descontaminação foram submersos em solução contendo ácido nítrico (HNO_3) 10% (v/v) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), sendo mantidos nestas condições por sete dias. Em seguida, o material foi enxaguado com água ultrapura.

3.3 Coleta das amostras

As amostras foram coletadas em períodos distintos, época de estiagem e de volumes maiores de chuvas. Portanto, a primeira coleta foi realizada em setembro de 2015 e a segunda realizada em junho de 2016. Em cada ponto foram recolhidas três amostras de água (triplicata) para análise de metais, uma amostra de água para verificação dos parâmetros de qualidade, e uma de sedimento. No momento da coleta, foram realizadas medidas de temperatura e pH de cada amostra.

Na primeira coleta, em um dos pontos escolhidos não foi possível a coleta de água, pois a drenagem estava seca. Portanto, as amostras de água foram coletadas em nove pontos e as de sedimentos em dez.

3.3.1 Sedimentos

As amostras de sedimento foram recolhidas e armazenadas manualmente com o uso de sacos de polietileno, uma em cada um dos pontos. A seguir, acondicionadas em caixas térmicas com gelo.

3.3.2 Água

As amostras de água, para a análise de metais, foram coletadas em triplicata em nove pontos, e armazenadas em frascos de polietileno previamente descontaminados (Figura 10). Após a coleta, ainda no campo, foram verificados o pH (Figura 11) e a temperatura. Além disso, em cada um dos frascos foram adicionados 2,5 ml de HNO_3 65% (*Merck*) em um volume de 250 ml da amostra, propiciando a diminuição do pH para valores menores que 1 (Figura 12). A seguir, os

recipientes foram conservados sob refrigeração. As amostras para verificação dos parâmetros de qualidade foram coletadas e imediatamente refrigeradas.

Figura 10 - Coleta de água



Fonte: Acervo pessoal do autor (setembro, 2015)

Figura 11 – Aferição do pH das amostras de água com eletrodo de vidro



Fonte: Acervo pessoal do autor (setembro, 2015)

Figura 12 - Adição do ácido nítrico *in situ* nas amostras de água



Fonte: Acervo pessoal do autor (setembro, 2015)

3.4 Procedimentos para análise dos Parâmetros de Qualidade da Água

Os parâmetros físicos e químicos realizados neste estudo foram analisados no Laboratório de Química da UNIPAMPA, campus de Caçapava do Sul, quais sejam: temperatura, turbidez, pH, condutividade elétrica, alcalinidade, dureza, demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio.

3.4.1 Temperatura

A temperatura foi obtida ainda em campo por meio de termômetro digital (Figura 13). Em laboratório, foi verificada novamente no momento anterior as medidas de pH e condutividade elétrica, por meio dos aparelhos usados para este fim.

Figura 13 – Verificação de temperatura das amostras de água



Fonte: Acervo pessoal do autor (setembro, 2015)

3.4.2. Turbidez

A leitura da turbidez foi realizada em um turbidímetro modelo 2100N da *HACH* (Figura 14). O turbidímetro foi calibrado com os devidos padrões e após, feita a leitura das amostras. Para cada nova amostra foi feita uma lavagem do frasco de leitura com água destilada.

Figura 14 - Equipamento utilizado para verificar a turbidez das amostras



Fonte: Acervo pessoal do autor (julho, 2015)

3.4.3 pH

Para estas análises foi utilizado o medidor de pH da marca *Hanna*, modelo HI 2221. O equipamento foi calibrado previamente com soluções-tampão padrão de pH apropriadas (4,0; 7,0 e 10,0). O pH das amostras foi obtido pela introdução do eletrodo diretamente nas amostras de água. Entre cada leitura, o eletrodo foi lavado com água destilada.

3.4.4 Condutividade elétrica

A condutividade foi verificada por meio de um condutivímetro, marca *Bel*, modelo W120. Após a calibração do equipamento com solução padrão de KCl (1.413,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ +/- 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, equivalente a 745 ppm de KCl), foram feitas as leituras da condutividade elétrica das amostras lavando a célula de condutividade entre uma amostra e outra com água destilada.

3.4.5 Alcalinidade total

A alcalinidade foi aferida por meio de titulação volumétrica. As vidrarias e reagentes utilizados foram: bureta e pipeta volumétrica de 50 ml e 25 ml respectivamente, suporte universal, erlenmeyer de 250 ml, pipetador, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,01M (*Vetec*) e alaranjado de metila (*Êxodo Científica*).

Para a determinação da alcalinidade total foi utilizada uma alíquota de 100 ml de cada amostra de água. As amostras foram tituladas com solução de H_2SO_4 na presença do indicador alaranjado de metila.

O cálculo das alcalinidades foi dado por:

$$\text{Alcalinidade (mg/L CaCO}_3) = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{amostra}}} \times 100.000$$

Onde 100,000 representa a massa molar do CaCO_3 expresso em mg/mol.

3.4.6 Dureza

Para determinar a dureza total utilizamos o método titulométrico de complexometria com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) Os materiais e reagentes utilizados foram: bureta e pipeta volumétrica de 50 ml e 25 ml respectivamente, suporte universal, erlenmeyer de 250 ml, pipetador, solução padrão de EDTA 0,025M (*Dinâmica*), solução tampão de hidróxido de amônio (NH_4OH), (pH 10, *Neon*) e indicador Negro de Eriocromo T (*Vetec*).

A verificação da dureza foi realizada com uma alíquota de 100 ml de cada amostra na presença de 2,0 ml de solução tampão e uma pitada do indicador e titulada com EDTA. Todas as titulações foram feitas em triplicata.

O resultado da dureza é expresso em mg/L CaCO₃, através da relação:

$$\text{Dureza (mg/L CaCO}_3) = \frac{M_{EDTA} \times V_{EDTA}}{V_{amostra}} \times 100.000$$

3.4.7 DBO

Para determinar a DBO foi utilizado o método de Winkler, que consiste na aferição da concentração do oxigênio dissolvido nas amostras antes e após o período de incubação de 5 dias a 20 °C. Portanto, especialmente, para estas análises foram coletadas amostras em cinco frascos (de vidro) previamente esterilizados à 120°C para cada ponto.

Os materiais e reagentes utilizados foram: Frascos de vidro com tampa esmerilhada de 250 ml, Incubadora (termo-regulável), bureta e pipeta volumétrica de 50 ml e 25 ml respectivamente, suporte universal, erlenmeyer de 250 ml, balões volumétricos de 50 ml, pipetador, solução de Sulfato de Manganês (MnSO₄) 50% (Vetec), solução alcalina de azida/iodeto (Dinâmica), solução de Tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,0125 mol/L (Vetec), amido 1% (Dinâmica) e ácido sulfúrico p.a. (Vetec).

O procedimento para a obtenção da DBO consistia em adicionar 1ml da solução de MnSO₄ mais 1 ml de solução de iodeto de azida em cada frasco de amostra. Após, o frasco era hermeticamente fechado, agitado e deixado em repouso por aproximadamente 15 minutos para sedimentação do precipitado (Figura 15). Na sequência foi adicionado mais 2 ml de H₂SO₄, sob agitação, para dissolução do precipitado. Em seguida, 100 ml de cada amostra foi titulada com solução de Na₂S₂O₃ até a coloração amarelo pálido. Feito isto, foi adicionado 2 ml de amido, para seguir com a titulação até a mudança completa de cor (cinza pálido/incolor) no ponto de viragem. Todas as titulações foram feitas em triplicata.

O resultado da DBO é expresso em mg/L de O₂, através da relação:

$$\text{DBO (mg/L O}_2) = \frac{M_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}}{V_{amostra}} \times 80.000$$

Figura 15 – Sedimentação do precipitado



Fonte: Acervo pessoal da autora (julho, 2016)

3.4.8 DQO

Para determinar a DQO, utilizamos o Método de Refluxo com Dicromato. Os materiais e reagentes utilizados foram: condensador de refluxo de bolas; balão de fundo redondo de 500 mL; manta aquecedora; balões volumétricos; pipetas volumétricas, bureta de 50 mL, pérolas de vidro, sulfato de mercúrio (HgSO_4) (Vetec), ácido sulfúrico concentrado (Vetec), solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,125 M (Vetec), Solução de ácido sulfúrico/sulfato de prata ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$) (Vetec), indicador ferroin (Dinâmica) e solução de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$) 0,25 M, (Vetec).

Para a análise da DQO foi montado um sistema de refluxo, na capela, em que foi utilizado 200 ml de amostra na presença de 1 g de HgSO_4 , 25 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e 50 ml de solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$. O tempo de refluxo foi de 2 horas a contar a partir do início da ebulição. Após, a solução à temperatura ambiente, foi adicionado 100 ml de água destilada.

A solução obtida no refluxo foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal na presença do indicador ferroin. Repetimos os procedimentos para obtermos o branco, porém utilizando água destilada no lugar da amostra.

O resultado da DQO é expresso em mg/L de O₂, através da relação:

$$DQO \text{ (mg/L O}_2\text{)} = \frac{(V_a - V_b)M \times 8000}{V_{amostra}}$$

Onde, V_a e V_b referem-se ao volume de sulfato ferroso amoniacal gastos na titulação do branco e da amostra respectivamente.

3.5 Preparação das amostras para análise por ICP OES

As preparações das amostras seguiram os métodos recomendados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency – U.S. EPA*) (USEPA 2007) e procedimentos adotados por Quinágua (2006) e Soares (2012).

Os métodos para digestão ácida de amostras de sedimentos, solos, lodos e óleos, por aquecimento com micro-ondas, recomendados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency – U.S. EPA*) são os métodos U.S. EPA 3051 (2007), que revisado em 1998, foi renomeado como U.S. EPA 3051a e 3052, os quais são descritos a seguir:

Método U.S. EPA 3051a: A digestão das amostras é realizada com HNO₃. Neste método, é possível a extração de metais ligados aos sulfetos, hidróxidos, óxidos, entre outros. Porém, alguns compostos como quartzo, silicatos, dióxido de titânio, alumina e alguns tipos de óxidos não são completamente solubilizados. (U.S. EPA, 2007).

Alternativamente, as amostras podem ser digeridas com HNO₃ concentrado e HCl concentrado. Contudo, digestores com vasos de alta pressão poderão ser necessários, pois a mistura pode atingir altas temperaturas em matrizes com altas concentrações de matéria orgânica. Além disso, o uso do HCl pode limitar ou dificultar o uso de algumas técnicas e sistemas de detecção. A detecção de mercúrio, por exemplo, pode ser limitada devido ao cloro livre na solução, visto que, este elemento absorve no mesmo comprimento de onda do mercúrio (253,7 nm).

Neste caso, sistemas de amalgamação podem ser uma opção para a minimização da interferência (QUINAGLIA, 2006).

Método U.S. EPA 3052: A digestão das amostras é realizada com HNO_3 , HCl e HF , todos concentrados. Neste método a amostra é totalmente solubilizada pelo aquecimento em digestores de micro-ondas. Por meio desta técnica, é possível extrair metais ligados aos sulfetos, hidróxidos, alguns óxidos, precipitados e silicatos (U.S. EPA, 1996 apud QUINÁGLIA, 2006).

3.5.1 Preparação das amostras de sedimento

Para as determinações de metais por ICP OES em sedimentos, foram utilizados os seguintes reagentes e equipamentos: HCl , (37%) e HNO_3 (65%) ambos da *Merck*; água ultrapura obtida por Osmose Reversa, solução padrão *Perkin Elmer*, balança analítica *Bel* modelo *M214A*, Forno de micro-ondas da *Mars*, modelo *Multiwave 3000* e Espectrômetro *Perkin Elmer*, modelo *Optima 7000DV*.

Primeiramente os sedimentos foram acondicionados em bandejas de polietileno e mantidos em local arejado para a secagem à temperatura ambiente, ficando nestas condições por trinta dias. A seguir, as amostras foram maceradas com almofariz e pistilo de ágata para então serem peneiradas em telas de malha de nylon de abertura de $0,63 \mu\text{m}$, conforme a Figura 16. Após, as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno para a etapa de digestão ácida.

Figura 16 - Amostra de sedimento sendo peneirada em tela de nylon



Fonte: Acervo pessoal da autora (julho, 2016)

A digestão foi realizada seguindo o método U.S. EPA 3051a, que trata da digestão ácida de solos para aquisição da fração extraível dos metais. O método consistiu na adição de 1 mL HNO_3 (concentrado) e 3 mL de HCl (concentrado) em 0,50 g de amostras, acondicionando-as em tubos de digestão (Figuras 17 e 18). Os tubos foram fechados e levados à digestão assistida por micro-ondas a 182°C por 20 minutos. A seguir, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL, completando os volumes com água ultrapura. Após, foi feita a filtração a vácuo em filtro $0,45\ \mu\text{m}$. As soluções digeridas e filtradas foram armazenadas a 4°C , em frasco previamente descontaminado com solução de HNO_3 10%, até o momento da análise em ICP OES. Todos os procedimentos de abertura das amostras, filtração a vácuo e a análise dos metais por ICP OES foram realizados no laboratório de química do solo da UFSM.

Figura 17 - Pesagem das amostras de sedimento



Fonte: Acervo pessoal da autora (julho, 2016)

Figura 18 - Preparação das amostras para digestão em micro-ondas



Fonte: Acervo pessoal da autora (julho, 2016).

3.5.2 Preparação das amostras de água

Para as determinações de metais por ICP OES em águas, foram utilizados os seguintes reagentes e equipamentos: HCl, (37%) e HNO₃ (65%) ambos da *Merck*; água ultrapura obtida por Osmose Reversa, solução padrão *Perkin Elmer*, Forno de micro-ondas da *Mars*, modelo *Multiwave 3000*, filtros de membrana 0,45 µm *MF-Millipore*, bomba a vácuo *Tecnal* modelo *TE 058*, Espectrômetro *Perkin Elmer*, modelo *Optima 7000 DV*.

Em laboratório, as amostras de água foram preparadas de acordo com o método 3051 adaptado, adicionando aos 20 mL de amostras, contidos nos tubos de digestão, 1 mL de HNO₃ e 0,5 mL de HCl. A seguir, os tubos foram fechados e levados à digestão assistida por micro-ondas a 182°C por 9:30 minutos (Figura 19). Após, as amostras foram elevadas a volume de 50 ml em balão volumétrico, filtradas a vácuo em membrana de 0,45 µm por meio de bomba a vácuo (Figura 20), para então serem acondicionadas em recipientes adequados à análise por ICP OES, e mantidos sob refrigeração até o momento da análise (Figura 21). Da mesma forma que os sedimentos, os procedimentos para as amostras de água (digestão ácida, filtração a vácuo e análise no ICP) foram feitos no Laboratório de Química do Solo da UFSM.

Figura 19 - Digestão das amostras em forno de micro-ondas



Fonte: Acervo pessoal da autora (maio, 2016)

Figura 20 - Filtragem a vácuo das amostras de água após a digestão ácida



Fonte: Acervo pessoal da autora (junho, 2017)

Figura 21 - Acondicionamento das amostras de água em recipientes próprios para a análise por ICP OES



Fonte: Acervo pessoal da autora (junho, 2017)

3.6 Análise por ICP OES

Tendo em vista que a espectrofotometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado é um método multielementar e o padrão de calibração do equipamento, disponível no laboratório de solos da UFSM, continha mais seis elementos químicos (bário (Ba), lantânio (La), lítio (Li), manganês (Mn), níquel (Ni) e estrôncio (Sr)) além daqueles objeto deste estudo (As, Pb, Cu e Zn), as análises por ICP OES (Figura 22) foram feitas para um total de dez diferentes espécies químicas.

Figura 22 – ICP OES utilizado nas análises



Fonte: Acervo pessoal da autora (junho, 2017)

3.7 Simulação Computacional

Os dados obtidos pela análise por ICP OES, das amostras de água, alimentaram o software *Phreeqc* para a simulação computacional, e consequente

identificação da especiação química dos metais estudados, isto é, das possíveis formas químicas em que os metais podem se apresentar nesse meio. O banco de dados utilizado foi o llnl.dat (PARKHURST; APPELO, 1999) e o software foi o *Phreeqc Interactive 3.3.12-12704*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parâmetros de Qualidade da Água

Em ambas as coletas das amostras e no momento em que eram registradas as coordenadas geográficas foram também medidas as temperaturas e pH de cada uma das amostras de água, as quais estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Temperatura e pH de cada amostra

Ponto	1ª Coleta		2ª Coleta	
	T (°C)	pH	T (°C)	pH
P1	12,2	6,710	17,4	6,51
P2	13,9	7,113	16,5	6,40
P3	15,0	6,837	17,2	6,10
P4	16,7	5,927	17,1	6,70
P5	15,8	6,653	16,0	6,44
P6	16,9	6,847	17,8	6,04
P7	22,0	7,257	17,5	6,89
P8	16,8	6,280	16,5	6,85
P9	16,9	6,320	18,7	6,14
P10	-	-	18,3	6,75
PBr	22,6	8,290	21,8	6,55

Fonte: Dados obtidos pela autora (set 2015 e jun 2016).

As diferenças das temperaturas verificadas entre cada uma das amostras, nas duas coletas, podem ter sido influenciadas pelas oscilações de temperatura no decorrer do dia, conforme é descrito pelo Ministério da saúde (BRASIL, 2006), considerando que ambas as coletas iniciaram de manhã pelo ponto 01. Verificou-se que as mesmas apresentaram valores em conformidade com os previstos na Portaria 518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) referentes aos ambientes aquáticos no Brasil.

Os demais resultados das análises físicas e químicas, referentes aos Parâmetros de Qualidade das águas, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores obtidos nas análises de águas

Parâmetros de qualidade de águas							
Amostra	Turbidez (NTU)	pH (20°C)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	DBO (mgO_2/L)	DQO (mgO_2/L)	Alcalinidade (mgCaCO_3/L)	Dureza (mgCaCO_3/L)
P1	32,3	6,51	63,70	10,58	85	12,50	34,37
P2	47,9	6,40	15,75	11,00	00	08,50	21,25
P3	46,8	6,10	39,20	01,00	80	14,00	16,87
P4	47,2	6,70	37,60	13,67	78	13,50	18,12
P5	56,4	6,44	35,50	00,67	00	10,50	75,00
P6	54,5	6,04	06,15	04,50	00	13,00	32,50
P7	83,1	6,89	55,20	02,67	79	08,50	58,75
P8	48,2	6,85	35,40	11,33	77	09,50	27,50
P9	45,6	6,14	17,71	03,00	00	08,00	27,50
P10	75,2	6,75	47,80	00,83	00	05,50	100,00
PBr	41,7	6,55	18,68	14,33	69	03,00	30,00
VRQs	100	6 a 9	100	10	20 a 200	30 a 500	Até 500

Fonte: Dados obtidos pela autora (julho 2016).

Conforme a Resolução 357 do CONAMA (2005), as águas aqui estudadas incluem-se na categoria de águas doces de classe 3. Desta forma, os parâmetros norteadores para uma boa qualidade destas águas constam na tabela 1.

Os testes para quantificar a turbidez indicaram que todas as amostras estão dentro dos níveis exigidos para as águas da classe em estudo, já que as mesmas apresentaram valores entre 32,3 NTU e 83,1 NTU, sendo o valor máximo permitido 100 NTU.

Os valores de pH obtidos, exceto pelo ponto de coleta do branco, que sugere um local de pH levemente básico, indicam um ambiente de pH neutro à levemente ácido. Variações significativas, ou seja, pH muito elevado ou muito baixo, influenciam diretamente no ambiente, por exemplo, valores elevados contribuem para a precipitação de metais pesados, enquanto que valores baixos promovem a redução de alguns metais, como o cromo hexavalente à forma trivalente (CETESB, 2016).

Conforme a tabela 7, é possível verificar que tanto o pH como a condutividade elétrica de todas amostras estão de acordo com o que é exigido pela Resolução nº. 357 do CONAMA (2005). De acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), ambientes impactados, com a presença de muitos contaminantes, geralmente apresentam condutividade elétrica a cima de 100 $\mu\text{S/cm}$, pois quanto maior é quantidade de íons presentes, maior torna-se a capacidade eletrolítica.

A alcalinidade total das amostras apresentou valores entre 3,00 e 14,00 mg/L de CaCO_3 . Sendo os valores adequados, mencionados pelo Ministério da Saúde, para águas naturais, entre 30 e 500 mg/L de CaCO_3 . Neste sentido, os dados obtidos podem indicar baixas taxas respiratórias de micro-organismos associados a processos de decomposição da matéria orgânica, assim como, evidenciar pequenas concentrações de sais dissolvidos.

Levando em conta a classificação das águas devido a dureza, evidenciou-se que as amostras P5, P7 e P10 classificam-se como moderadas, enquanto as demais, categorizam-se como águas moles ou brandas. Segundo o Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) baixos níveis de dureza podem indicar a presença de contaminação no local.

Tanto a DBO como a DQO indicam a presença de matéria orgânica na água, a primeira sugere o consumo ou a demanda de oxigênio necessária para estabilizar a matéria orgânica, enquanto a segunda engloba também a estabilização por processos químicos. Conforme a tabela 1 é aceitável que a DBO das águas da classe em estudo (águas doces de classe 3) apresentem valores máximos de 10 mg/L de O_2 . Neste sentido, percebe-se que as amostras P3, P5, P6, P7, P9 e P10 estão compatíveis com a legislação. Contudo, as demais amostras, sejam elas P1, P2, P4, P8 e PBr apresentam inconformidades. Pois, de acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 2006), em ambientes não poluídos, a concentração de DBO deve situar-se de 1 mg/L a 10 mg/L de O_2 .

Visto que a DQO sinaliza o consumo de oxigênio para estabilizar a matéria orgânica através de um agente químico, os respectivos resultados geralmente são superiores aos da DBO. Além do mais, resultados semelhantes (de DBO e DQO) indicam que o efluente será mais facilmente biodegradável. Enquanto que, elevadas concentrações de DQO em um corpo d'água sugerem a presença de despejos de origem industrial (CETESB, 2016). Segundo Sperling (1995), esgotos domésticos apresentam concentrações da ordem de 600 mg/L de O_2 . Outrossim, o Instituto Ambiental do Paraná - IAP (2017) salienta que as águas superficiais apresentam concentrações de DQO de 20 mg/L de O_2 , ou menos, em águas limpas e até maiores de 200 mg/L de O_2 , em águas poluídas. Como os valores desta análise variaram entre 0 (zero) e 85 mg/L de O_2 pode-se constatar que as águas em estudo estão em conformidade com os níveis considerados aceitáveis para as águas doces de classe 3.

4.2 Análise de Metais

As análises de metais por ICP OES foram realizadas para a identificação de dez espécies químicas, que constam na Tabela 8. Porém, a discussão irá limitar-se aos elementos de interesse neste estudo, quais sejam: Pb, Cu, Zn e As. Os comprimentos de onda (λ), em nm, e os limites de detecção (LD), mínimos e máximos, em mg/L, conforme os padrões utilizados são dados na tabela 8 para cada um dos elementos analisados.

Tabela 8 – Limites de detecção dos elementos em estudo.

Elemento	λ (nm)	Limite mínimo (mg/L)	Limite máximo (mg/L)
As	193,696	0,045	4,500
Ba	233,527	0,0105	1,050
Cu	327,393	0,01	1,000
La	398,852	0,005	0,500
Li	670,784	0,015	1,500
Mn	257,610	0,015	1,500
Ni	231,604	0,015	1,500
Sr	407,771	0,015	1,500
Pb	220,353	0,015	1,500
Zn	206,200	0,005	0,500

Fonte: Resultados obtidos pela autora (julho 2017).

As concentrações dos metais, bem como os desvios padrões obtidos por meio das análises em ICP OES das amostras de sedimentos, em mg/kg de solo, constam na Tabela 9 e na Tabela 10, referentes a primeira e a segunda coleta respectivamente. As tabelas na íntegra, com todos os elementos analisados encontram-se nos Apêndices A, B, C e D.

Tabela 9 – Concentrações em mg/Kg de solo dos metais presentes nas amostras de sedimentos da primeira coleta.

	As	Cu	Pb	Zn
P1	<LD	267,7165 ±0,3409	38,2548 ±0,0491	33,6279 ±0,0335
P2	<LD	325,2486 ±0,3751	45,4481 ±0,0518	32,3409 ±0,0371
P3	<LD	263,9255 ±0,1115	34,8854 ±0,0132	25,8154 ±0,0101
P4	<LD	210,2478 ±0,0407	67,3825 ±0,0180	30,1642 ±0,0069
P5	<LD	135,0438 ±0,0113	34,5258 ±0,0125	33,7909 ±0,0037
P6	<LD	184,5799 ±0,1402	71,6765 ±0,0393	36,4824 ±0,0226
P7	<LD	169,9851 ±0,0135	50,6525 ±0,0259	34,1300 ±0,0651
P8	<LD	595,1198 ±0,3103	131,0980 ±0,0528	35,7741 ±0,0142
P9	<LD	> LD	204,2293 ±0,0391	43,9454 ±0,0109
P10	< LD	192,6351 ±0,0401	23,3396 ±0,0022	29,4147 ±0,0025
PBr	<LD	169,9198 ±0,0548	25,0360 ±0,0064	18,2228 ±0,0027
FEPAM	-	9,0	18,0	31,0
CONAMA	35,0	200,0	180,0	450,0

< LD – Valor abaixo do limite de detecção. > LD – Valor acima do limite de detecção. Fonte: Dados obtidos pela autora (julho 2017).

Tabela 10 - Concentrações em mg/Kg de solo dos metais presentes nas amostras de sedimentos da segunda coleta.

	As	Cu	Pb	Zn
P1	<LD	216,0009 ±0,0117	26,1835 ±0,0046	20,1780 ±0,1057
P2	<LD	587,2879 ±0,4040	108,9731 ±0,0497	20,9618 ±0,1271
P3	<LD	129,3373 ±0,0382	25,9220 ±0,0098	24,2549 ±0,1251
P4	<LD	90,7615 ±0,0403	21,7347 ±0,0186	26,8347 ±0,1091
P5	<LD	983,5185 ±0,4318	192,7001 ±0,0810	26,8973 ±0,1092
P6	<LD	162,8453 ±0,0264	16,8252 ±0,0064	17,0067 ±0,1335
P7	<LD	135,1360 ±0,0460	46,7235 ±0,0022	28,0841 ±0,1010
P8	<LD	54,4912 ±0,0065	44,3447 ±0,0073	24,0160 ±0,1123
P9	<LD	133,6130 ±0,1130	15,1569 ±0,0077	13,5087 ±0,0965
P10	<LD	151,3999 ±1,0639	18,8574 ±0,1311	6,4928 ±0,1972
PBr	<LD	87,5651 ±0,0079	24,7706 ±0,0082	18,4491 ±0,1079
FEPAM	-	9,0	18,0	31,0
CONAMA	35,0	200,0	180,0	450,0

< LD – Valor abaixo do limite de detecção. Fonte: Dados obtidos pela autora (julho 2017).

Baseando-se na comparação com os VRQs estabelecidos pela FEPAM (2014), as análises indicaram que não há a presença de arsênio nos sedimentos, ou a sua concentração é tão pequena que está abaixo dos níveis de detecção da metodologia utilizada.

O cobre foi evidenciado em níveis elevados em todas as amostras, ultrapassando os valores permitidos para a área, conforme os VRQs dados pela FEPAM na tabela 3, em todos os pontos. Considerando a tabela 4, onde constam os valores aceitáveis pela Resolução CONAMA nº. 420 (2009) para solos com intervenção agrícola, o metal excedeu os níveis permitidos nos pontos P1, P2, P3, P4, P8 e P9 na primeira coleta. Na segunda coleta ultrapassou os limites nas amostras P1, P2 e P5.

O chumbo foi identificado em todas as amostras de sedimentos e excedeu os limites permitidos pela FEPAM (2014) em todas elas, exceto nos pontos P6 e P9 da segunda coleta. As diferenças nas concentrações podem ter ocorrido devido ao período ser de frequentes chuvas na ocasião da segunda coleta, deste modo, a dissolução dos metais tende a ocorrer mais facilmente. Considerando os valores norteadores estabelecidos pelo CONAMA para solos de uso agrícola, as amostras evidenciaram a contaminação por chumbo apenas no ponto P9, na primeira coleta, e no ponto P5, na segunda coleta.

Foi comprovada a presença de zinco em todos os pontos amostrados. Contudo, somente as amostras da primeira coleta apresentaram concentrações do metal (em mg/Kg de solo) maiores que os limites permitidos pela FEPAM (2014), nos pontos P1, P2, P5, P6, P7, P8 e P9. A presença da espécie em níveis elevados, apenas nas amostras coletadas no primeiro período, deve-se, possivelmente, à época de poucas chuvas, o que contribui para que os metais permaneçam nos sedimentos do ambiente.

Cotta et. al. (2006) em suas pesquisas no Rio Betari constataram que as concentrações dos contaminantes nos sedimentos decrescem ao longo do rio, devido a sedimentação dos metais ao longo do caminho. O mesmo pode ter ocorrido neste estudo, uma vez que, verificou-se que as maiores incidências de cobre, chumbo e zinco ocorreram nos pontos P8 e P9, na primeira coleta, e na segunda, nos pontos P5 e P7. Estes resultados podem ter sido influenciados pelo carreamento das substâncias ao longo do percurso.

Segundo os valores de referência dados pela FEPAM (2014), o cobre excedeu o limite em todos os pontos em ambas as coletas. O chumbo também excedeu os limites, exceto nos pontos P6 e P9, da segunda coleta. O zinco não excedeu os limites máximos permitidos em todos os pontos da segunda coleta e nos pontos P3, P4, P10 e PBr da primeira coleta. Por outro lado, relacionando aos padrões dados pelo CONAMA (2009) para solos com intervenção agrícola, as análises indicaram a contaminação por cobre nas amostras P1, P2, P3, P4 e P8 da primeira coleta, e nas amostras P1, P2 e P5 da segunda coleta. Já para o chumbo as amostras apresentaram concentrações acima do permitido apenas nos pontos P9 (na primeira coleta) e P5 (na segunda coleta).

De acordo com Forstner e Muller (1973), para que os resultados das avaliações de poluentes no ambiente aquático sejam conclusivos deve-se considerar as mudanças na descarga das águas, a predominância de materiais em determinadas áreas, as descargas de poluentes em locais específicos, e, sobretudo considerar o volume de chuvas do período. Os autores salientam que os sedimentos possuem elevada capacidade de adsorção. Contudo, as partículas podem ser dissolvidas na água e por este motivo entrarem mais facilmente na cadeia alimentar. Neste sentido, percebeu-se que as maiores ocorrências de contaminações por metais ocorreram nas amostras da primeira coleta, pois o período era de escassez de chuvas em relação às amostras da segunda coleta. Volumes menores de chuva contribuem para que as substâncias mantenham-se em estado sólido, aderidas aos sedimentos do meio.

Mudanças nas condições ambientais podem influenciar a biodisponibilidade dos metais acumulados nos sedimentos, uma vez que as alterações podem fazer com que as substâncias sejam solubilizadas na coluna d'água, devido a reações de oxirredução, processos de suspensão de origem física, biológica e ou humana (FORSTNER, 2004).

Os resultados, em mg/L, das análises de metais nas amostras de água constam na Tabela 11 (primeira coleta) e na Tabela 12 (segunda coleta).

Tabela 11 – Concentrações (em mg/L) dos metais presentes nas amostras de águas da primeira coleta.

	As	Cu	Pb	Zn
P1	0,0314 ±0,005	0,0091 ±0,02	< LD	< LD
P2	0,0294 ±0,001	0,0472 ±0,011	< LD	< LD
P3	0,0125 ±0,003	0,3536 ±0,203	< LD	< LD
P4	< LD	0,1843 ±0,097	0,0050 ±0,01	0,0064 ±0,002
P5	< LD	0,0503 ±0,019	< LD	0,0013 ±0,001
P6	< LD	0,0369 ±0,015	0,0059 ±0,002	0,0018 ±0,001
P7	< LD	0,0662 ±0,012	0,0139 ±0,003	0,0122 ±0,004
P8	< LD	0,0927 ±0,017	0,0139 ±0,003	0,0107 ±0,0002
P9	< LD	0,2304 ±0,019	0,0111 ±0,003	0,0067 ±0,0004
PBr	< LD	0,0255 ±0,012	0,0111 ±0,003	0,0068 ±0,004
CONAMA	0,033	0,013	0,033	5,000

< LD – Valor abaixo do limite de detecção. Fonte: Dados obtidos pela autora (julho 2017).

Tabela 12 - Concentrações (em mg/L) dos metais em estudo presentes nas amostras de águas da segunda coleta.

	As	Cu	Pb	Zn
P1	< LD	0,0200 ±0,0024	0,0005 ±0,0049	0,2528 ±0,1098
P2	< LD	0,0296 ± 0,0107	0,0048 ±0,0052	< LD
P3	0,0039 ±0,0032	0,0304 ±0,0015	0,0100 ±0,0019	0,2168 ±0,1015
P4	0,0046 ±0,0018	0,0281 ±0,0027	0,0117 ±0,0016	0,2414 ±0,0998
P5	< LD	0,0571 ±0,0025	0,0112 ±0,0025	0,0096 ±0,1175
P6	< LD	0,0173 ±0,0026	0,0041 ±0,0029	0,0086 ±0,1482
P7	< LD	0,0212 ±0,0021	0,0053 ±0,0019	0,2472 ±0,1341
P8	< LD	0,0153 ±0,0018	0,0090 ±0,0023	0,2660 ±0,1370
P9	< LD	0,0245 ±0,0016	0,0028 ±0,0005	< LD
P10	< LD	0,0140 ±0,0019	0,0042 ±0,0025	< LD
PBr	0,0028 ±0,0025	0,0308 ±0,0027	0,0139 ±0,0010	0,3941 ±0,1429
CONAMA	0,033	0,013	0,033	5,000

< LD – Valor abaixo do limite de detecção. Fonte: Dados obtidos pela autora (julho 2017).

Os resultados obtidos pelas análises de águas evidenciaram que dentre as espécies em estudo, somente o cobre excedeu os limites aceitáveis pela Resolução 357 do CONAMA (2005). A presença de níveis elevados deste metal foi comprovada em todas as amostras recolhidas, exceto no Ponto P1 da primeira coleta. As concentrações, em mg/L, oscilaram entre 0,0091 e 0,3536 mg/L.

Embora o cobre seja essencial aos organismos humanos, quantidades além do necessário podem causar danos. Solomons (2009) ao pesquisar na área da mina de cobre, e posteriormente cobre e zinco, Britannia Beach, na cidade de Squamish no Canadá, verificou que os níveis de cobre no efluente chegaram a 20 mg/L, ultrapassando os limites estabelecidos na época pela legislação do país. O que causou graves problemas para a região, como a contaminação de peixes e mariscos, os quais foram bastante afetados pela presença do metal, além do que, como participantes da cadeia alimentar, possivelmente, estendem a contaminação. De acordo com Guimarães, (2007), a presença dos metais, mesmo em baixas concentrações, pode alterar as condições físicas, químicas e biológicas da microflora e microfauna do ambiente, modificando as condições de equilíbrio do meio e ameaçando a existência das espécies do entorno das drenagens.

Na primeira coleta foi identificada a presença de chumbo nas amostras P4, P6, P7, P8, P9 e Br. Já na segunda, a espécie foi identificada em todas as amostras. Contudo, em concentrações dentro dos limites estabelecidos para o metal, entre 0,0002 e 0,0139 mg/L, em ambas as coletas. A presença de Pb em todas as amostras da segunda coleta pode ser explicada devido ao período ser de volumes maiores de chuvas, propiciando assim, a ocorrência de dissolução do material precipitado.

As concentrações de zinco, evidenciadas nas análises de águas, apresentaram, na primeira coleta, valores baixos que variaram entre abaixo do limite de detecção (nos pontos P1, P2 e P3) e 0,0122 mg/L (no ponto P7). Na segunda coleta, os pontos P2, P9 e P10 apresentaram níveis abaixo do limite detectável, enquanto os demais apresentaram concentrações maiores em relação às amostras da primeira análise, sendo o mais significativo 0,3941 mg/L de Zn no ponto PBr. Visto que, os resultados foram mais expressivos nas análises da segunda coleta, é possível que às chuvas, mais intensas na época, tenham contribuído para a dissolução dos metais no manancial.

Em relação ao arsênio, a maior parte das amostras apresentou concentração abaixo do limite de detecção. Entretanto, nos pontos P1, P2 e P3, da primeira coleta, evidenciaram valores mais expressivos, sendo o maior 0,0314 mg/L de As verificado na amostra P1. Contudo, nenhuma das concentrações ultrapassou o limite atribuído pela resolução 357 do CONAMA (2005) apresentado na tabela 1.

A presença de arsênio apenas nas amostras de água indica que a espécie encontra-se em solução, enquanto que os metais: cobre, chumbo e zinco são detectados em ambas as análises, portanto, estão presentes tanto solúveis nas águas como aderidos aos sedimentos.

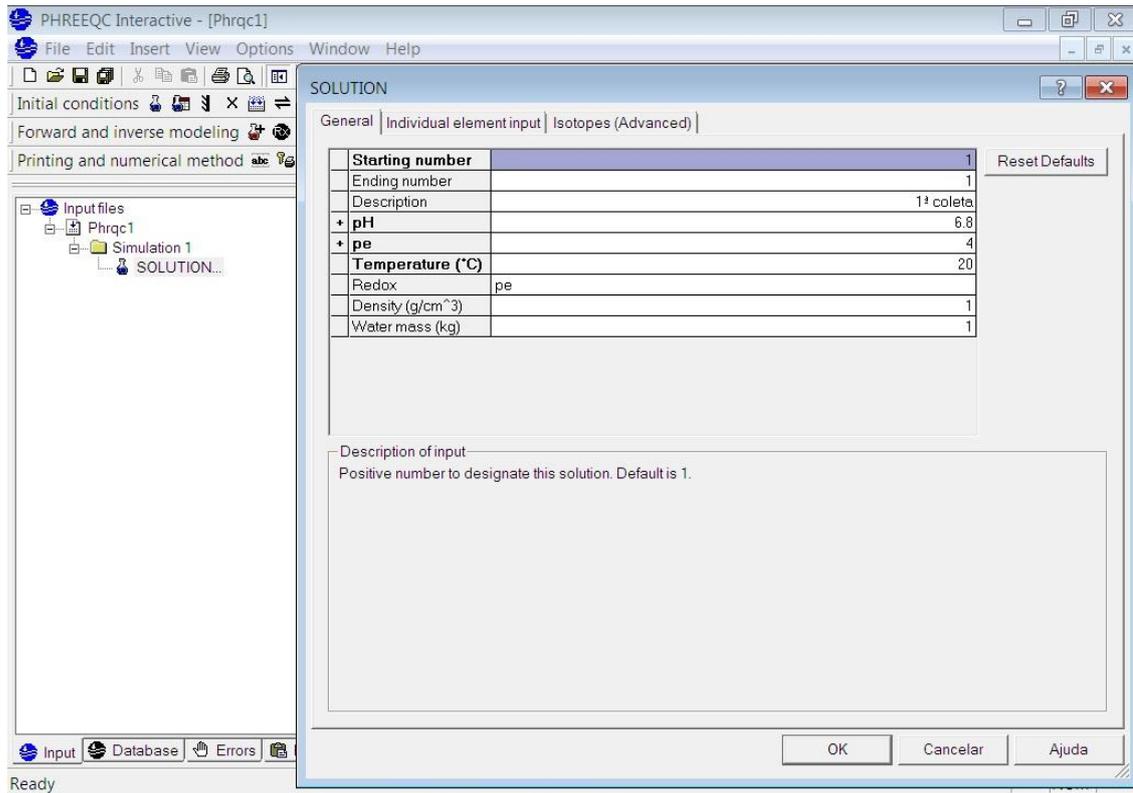
Trabalhos realizados anteriormente (PESTANA; FORMOSO, 2003; GRAZIA; PESTANA, 2008), nas áreas de mineração de Lavras do Sul, levando em conta os valores de referência sugeridos pela CETESB para água potáveis, já indicavam a contaminação por Hg, Pb, Cu, As e outras espécies tóxicas. Sendo o cobre, o metal cuja concentração apresentou-se mais elevada na região da Mina Cerro Rico. Tais resultados corroborou o presente estudo, visto que neste também foram evidenciados níveis elevados de cobre, tanto nas amostras de águas como nas de sedimentos.

Os resultados indicaram que os metais estão presentes sobretudo nos sedimentos. Nas águas, a maior parte das amostras apresentou níveis aceitáveis, conforme os limites impostos pela Resolução CONAMA (2005). Contudo, percebe-se que nos períodos de volumes maiores de chuvas, as espécies são mais facilmente solubilizadas, e por isso, podem atingir grandes áreas, visto que a mobilidade das substâncias torna-se bem mais expressiva.

4.3 Simulações hidrogeoquímicas

Os resultados das análises de águas alimentaram o programa de simulação hidrogeoquímica *Phreeqc*, utilizando o banco de dados *llnt*, do próprio programa; o pH igual a 6,8, E_H igual a 4, temperatura de 20 °C e densidade igual a 1,00, conforme a Figura 23.

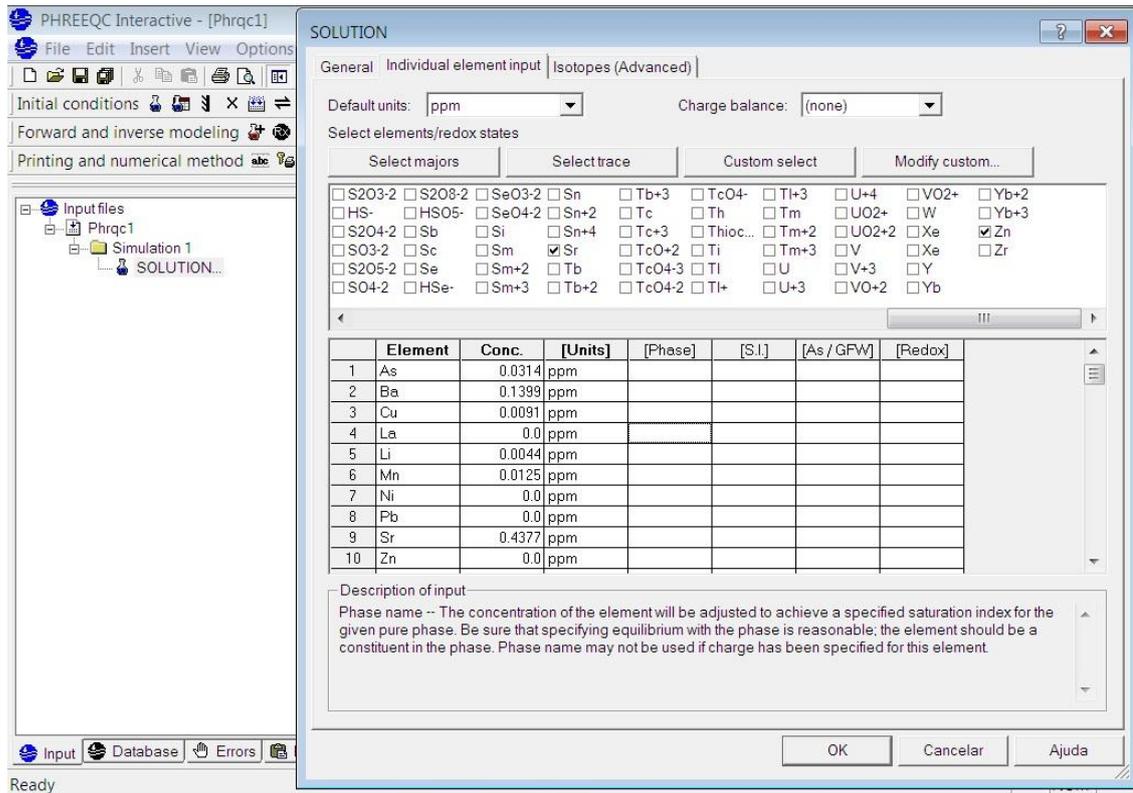
Figura 23 – Tela do *Phreeqc* onde são inseridas as condições iniciais



Resultados obtidos pela autora (agosto de 2017).

Os elementos, bem como sua respectiva concentração nas amostras de água, foram inseridos no programa conforme a Figura 24.

Figura 24 – Tela do *Phreeqc* onde são inseridos os elementos e suas concentrações



Resultados obtidos pela autora (agosto de 2017).

As principais espécies e concentrações, dos elementos em estudo, identificadas pelo programa *Phreeqc* são apresentadas na Tabela 13, enquanto que na Tabela 14 são mostrados os índices de saturação (SI) das espécies referentes a primeira coleta, as Tabelas 15 e 16 referem-se aos resultados da segunda coleta.

Tabela 13 - Distribuição das espécies e as respectivas concentrações (W) dos metais nas amostras de águas da primeira coleta.

Amostra	Concentração das espécies químicas identificadas na primeira coleta								
	H_2AsO_4^-	HAsO_4^{2-}	Cu^+	Cu^{2+}	CuOH^+	Pb^{2+}	PbOH^+	Zn^{2+}	ZnOH^+
P1	2,055 e-7	2,136 e-7	4,751 e-9	1,048 e-7	3,367 e-8	nd	nd	nd	nd
P2	1,923 e-7	2,001 e-7	2,463 e-8	5,436 e-7	1,746 e-7	nd	nd	nd	nd
P3	8,166 e-8	8,518 e-8	1,842 e-7	4,075 e-6	1,305 e-6	nd	nd	nd	nd
P4	nd	nd	9,616 e-8	2,123 e-6	6,814 e-7	2,143 e-8	2,691 e-9	9,740 e-8	4,524 e-10
P5	nd	nd	2,626 e-8	5,792 e-7	1,861 e-7	nd	nd	1,979 e-8	9,197 e-11
P6	nd	nd	1,925 e-8	4,251 e-7	1,364 e-7	2,529 e-8	3,174 e-9	2,739 e-8	1,272 e-10
P7	nd	nd	3,409 e-8	7,662 e-7	2,415 e-7	5,970 e-8	7,362 e-9	1,857 e-7	8,470 e-10
P8	nd	nd	4,846 e-8	1,067 e-6	3,434 e-7	5,957 e-8	7,499 e-9	1,628 e-7	7,583 e-10
P9	nd	nd	1,201 e-7	2,655 e-6	8,510 e-7	4,759 e-8	5,968 e-9	1,020 e-7	4,730 e-10
PBr	nd	nd	1,323 e-8	2,943 e-7	9,378 e-8	4,762 e-8	5,936 e-9	1,035 e-7	4,772 e-10

nd – Não detectado. Fonte: Resultados obtidos pela autora (agosto de 2017).

Tabela 14 - Fases minerais presentes e os respectivos índices de saturação em cada uma das amostras da primeira coleta de água.

Amostra	Índice de Solubilidade das espécies químicas identificadas na primeira coleta							
	As	As ₂ O ₃	As ₂ O ₅	Cu	Cu ₂ O	Pb	Zn	ZnO
P1	-32,8	-24,84	-29,22	-3,41	-1,06	nd	nd	nd
P2	-32,83	-24,9	-29,28	-2,69	0,37	nd	nd	nd
P3	-33,2	-25,64	-30,03	-1,82	2,12	nd	nd	nd
P4	nd	nd	nd	-2,1	1,55	-19,97	-41,39	-4,88
P5	nd	nd	nd	-2,66	0,43	nd	-42,08	-5,58
P6	nd	nd	nd	-2,8	0,15	-19,89	-41,94	-5,44
P7	nd	nd	nd	-2,55	0,65	-19,53	-41,12	-4,61
P8	nd	nd	nd	-2,4	0,96	-19,52	-41,16	-4,66
P9	nd	nd	nd	-2	1,74	-19,62	-41,37	-4,87
PBr	nd	nd	nd	-2,96	-0,17	-19,62	-41,36	-4,86

nd – Não detectado. Fonte: Resultados obtidos pela autora (agosto de 2017).

Tabela 15 - Distribuição das espécies e as respectivas concentrações (W) dos metais nas amostras de águas da segunda coleta.

Amostra	Concentração das espécies químicas identificadas na segunda coleta								
	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻	Cu ⁺	Cu ²⁺	CuOH ⁺	Pb ²⁺	PbOH ⁺	Zn ²⁺	ZnOH ⁺
P1	nd	nd	1,040 e-8	2,306 e-7	7,369 e-8	2,144 e-9	2,680 e-10	3,848 e-6	1,779 e-8
P2	nd	nd	1,552 e-8	3,403 e-7	1,100 e-7	2,056 e-8	2,599 e-9	nd	nd
P3	2,554 e-8	2,652 e-8	1,588 e-8	3,500 e-7	1,126 e-7	4,286 e-8	5,392 e-9	3,300 e-6	1,536 e-8
P4	3,002 e-8	3,137 e-8	1,462 e-8	3,240 e-7	1,036 e-7	5,018 e-8	6,274 e-9	3,674 e-6	1,699 e-8
P5	nd	nd	2,991 e-8	6,567 e-7	2,120 e-7	4,798 e-8	6,058 e-9	1,461 e-7	6,824 e-10
P6	nd	nd	9,058 e-9	1,990 e-7	6,419 e-8	1,757 e-8	2,216 e-9	1,309 e-7	6,109 e-10
P7	nd	nd	1,103 e-8	2,444 e-7	7,815 e-8	2,273 e-8	2,843 e-9	3,762 e-6	1,741 e-8
P8	nd	nd	7,967 e-9	1,764 e-7	5,645 e-8	3,859 e-8	4,832 e-9	4,048 e-7	1,875 e-9
P9	nd	nd	1,284 e-8	2,817 e-7	9,101 e-8	1,199 e-8	1,516 e-9	nd	nd
P10	nd	nd	7,341 e-9	1,610 e-7	5,202 e-8	1,799 e-8	2,275 e-9	nd	nd
PBr	1,824 e-8	1,913 e-8	1,598 e-8	3,555 e-7	1,132 e-7	5,964 e-8	7,429 e-9	5,998 e-6	2,764 e-8

nd – Não detectado. Fonte: Resultados obtidos pela autora (agosto de 2017).

Tabela 16 - Fases minerais presentes e os respectivos índices de saturação em cada uma das amostras da segunda coleta de água.

Amostra	Índice de Solubilidade das espécies químicas identificadas na segunda coleta							
	As	As ₂ O ₃	As ₂ O ₅	Cu	Cu ₂ O	Pb	Zn	ZnO
P1	nd	nd	nd	-3,07	-0,38	-20,97	-39,79	-3,29
P2	nd	nd	nd	-2,89	-0,03	-19,98	nd	nd
P3	-33,71	-26,65	-31,03	-2,88	-0,01	-19,66	-39,85	-3,35
P4	-33,64	-26,51	-30,9	-2,92	-0,09	-19,6	-39,81	-3,31
P5	nd	nd	nd	-2,61	0,54	-19,61	-41,21	-4,71
P6	nd	nd	nd	-3,13	-0,5	-20,05	-41,25	-4,75
P7	nd	nd	nd	-3,04	-0,33	-19,94	-39,8	-3,3
P8	nd	nd	nd	-3,18	-0,61	-19,71	-40,77	-4,27
P9	nd	nd	nd	-2,97	-0,19	-20,21	nd	nd
PBr	nd	nd	nd	-3,22	-0,68	-20,04	nd	nd

nd – Não detectado. Fonte: Resultados obtidos pela autora (agosto de 2017).

Os resultados obtidos permitiram reconhecer os conjuntos de espécies químicas presentes no meio, tendo em vista as circunstâncias e os dados fornecidos ao programa. Além do que, por meio do software, foi possível verificar os valores referentes aos índices de saturação, por meio do qual é possível identificar a mobilidade das espécies. Resultados de SI positivos ($SI > 0$) indicam que as condições de saturação pelas quais as espécies são submetidas, podem fazer com que estas passem ao estado sólido. Entretanto, valores negativos indicam uma solução subsaturada, sem possibilidade de alterar seu estado. Valores próximos a zero indicam instabilidade entre as fases sólida e líquida.

As simulações indicaram que o arsênio está presente nas amostras P1, P2 e P3 da primeira coleta, e na segunda, nas amostras P3, P4 e PBr. Apresentando-se nos estados de oxidação +3 e +5, contudo, prevaleceram apenas as espécies pentavalentes, quais sejam: $H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$, cujas concentrações variaram entre $1,824 \times 10^{-8}$ e $2,136 \times 10^{-7}$ $\mu\text{mol/L}$. Estas espécies podem ser verificadas na figura 8, na área delimitada pelo tracejado, o que indica que as mesmas ocorrem em regiões de pH e potencial redox típicos de águas superficiais. Os índices de saturação evidenciaram que as espécies de As encontram-se em solução, subsaturadas. Consequentemente possuem mobilidade elevada no ambiente.

O cobre foi comprovado em todas as amostras, nos estados de oxidação +1 e +2, as espécies envolvidas foram Cu^+ , Cu^{2+} e $CuOH^+$, cujas respectivas concentrações máximas foram $1,842 \times 10^{-7}$, $4,075 \times 10^{-6}$ e $1,305 \times 10^{-6}$ $\mu\text{mol/L}$. Sendo que o Cu^{2+} apresentou as concentrações mais significativas em ambas as coletas. Conforme a figura 6, é possível constatar que devido ao pH e o e_H , a região apresenta predominância da espécie Cu^{2+} . Portanto, corrobora os resultados sugeridos pela simulação computacional. Em relação ao índice de saturação, é possível inferir que as espécies de cobre reveladas, sugerem a subsaturação. Porém a espécie Cu_2O apresentou-se instável, visto que evidenciou valores muito próximos de zero.

O chumbo constatado na simulação, apresentou o estado de oxidação +2, as espécies reveladas foram Pb^{2+} e $PbOH^+$ cujas concentrações máximas foram $5,970 \times 10^{-8}$ (Pb^{2+}) e $7,499 \times 10^{-9}$ $\mu\text{mol/L}$ ($PbOH^+$), ambas as espécies são vistas no diagrama de estabilidade do chumbo na figura 5, na região de estabilidade da água. De acordo com os índices de saturação, as espécies de Pb reveladas, encontram-se subsaturadas, sem possibilidade de passarem aos estado sólido.

As espécies Zn^{2+} e ZnOH^+ foram apontadas pelo programa computacional, as quais são apontadas na figura 7. As concentrações máximas respectivamente, foram de $5,998 \text{ e-}6$ (Zn^{2+}) e $2,764 \text{ e-}8$ (ZnOH^+). Além do mais, foi verificado que as espécies de Zn encontram-se em solução, subsaturadas.

5 CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho, foi possível obter informações relativas a contaminações por espécies químicas tóxicas presentes no entorno da Mina Cerro Rico, na água e em sedimentos coletados em pontos onde há drenagens da mina.

As análises por ICP OES revelaram a presença dos metais Pb, Cu, Zn, e do metalóide As nas amostras de águas. Contudo, apenas o cobre apresentou concentrações fora dos limites aceitáveis pelo CONAMA, para as águas doces de classe 3. Considerando os VRQs instituídos pela FEPAM para solos do grupo 2 - rochas cristalinas do Escudo Sul-riograndense, as análises dos sedimentos evidenciaram contaminação por cobre, chumbo e zinco.

O cobre apresentou valores bastante acima do permitido pela FEPAM em todas as amostras de sedimentos, com valores entre 54,4912 e 983,5185 mg/Kg de solo. Nas amostras de águas apresentou de 0,0091 a 0,3536 mg/L, com apenas o P1 da 1ª coleta ficando dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA. Pela simulação do software Phreeqc sugeriu a presença de Cu^{2+} , Cu^+ e CuOH^+ , sendo a primeira a mais expressiva. As espécies do metal apresentaram valores bastante baixos de saturação, indicando que estão solubilizadas, exceto pela espécie Cu_2O , que apresentou índices próximos de zero, denotando a instabilidade da substância.

Nas amostras de sedimentos o chumbo apresentou concentrações entre 15,1569 e 209,2293 mg/Kg de solo, ultrapassando os limites permitidos pela FEPAM em todas as amostras, exceto nos pontos P6 e P9. Nas águas, o metal apresentou concentrações entre 0,002 e 0,0139 mg/L, permanecendo dentro dos limites permitidos pela legislação em todas as amostras. Pela simulação computacional, sugere-se que o metal esteja nas formas de Pb^{2+} e PbOH^+ , com estados de oxidação +2. Ademais, foi verificado que as espécies de Pb, apresentam-se solúveis, sem condições de alterar-se para a fase sólida.

As concentrações de zinco, nas amostras de sedimentos foram de 6,4928 a 43,9454 mg/Kg, ultrapassando os limites estabelecidos apenas nas amostras da primeira coleta, exceto nos pontos P3, P4 e PBr. Nas amostras de águas a concentração máxima foi de 0,3941 mg/L, cujos valores permaneceram dentro do exigido pela resolução CONAMA nº 357. As espécies reveladas pela simulação foram: Zn^{2+} e ZnOH^+ , sendo as concentrações mais significativas de Zn^{2+} .

Verificou-se também, que as variedades de Zn apresentam mobilidade elevada, pois os níveis de saturação são baixos.

A presença de arsênio apenas nas amostras de água indica que a espécie encontra-se em solução, sendo a concentração máxima evidenciada de 0,0314 mg/L, dentro do limite estabelecido pela lei. As simulações hidrogeoquímicas indicaram que o arsênio está presente no ambiente, principalmente, nas formas $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$ e HAsO_4^{2-} com estado de oxidação +5. Além disso, os índices de saturação revelaram que as espécies possuem mobilidade elevada, visto que se encontram subsaturadas. Por outro lado, os metais cobre, chumbo e zinco são detectados nas amostras de águas e de sedimentos. Portanto, apresentam-se tanto solúveis como precipitados no ambiente.

O cobre é o metal cuja concentração apresentou-se mais elevada na região da Mina Cerro Rico. Os resultados indicaram que os metais estão presentes, sobretudo, nos sedimentos. Nas águas, a maior parte das amostras apresentou níveis aceitáveis, conforme os limites impostos pela Resolução CONAMA (2005). Contudo, percebe-se que nos períodos de volumes maiores de chuvas, as espécies são mais facilmente solubilizadas, e por isso, podem atingir grandes áreas, visto a mobilidade das substâncias tornarem-se bem mais expressivas

Os resultados das análises de águas referentes aos Parâmetros de Qualidade da Água foram comparados aos padrões estabelecidos pela Resolução nº. 357 de 2005 do CONAMA, assim, verificou-se que dentre os testes físicos e químicos realizados, apenas a alcalinidade total e a DBO, apresentaram concentrações inadequadas para a classe de águas doces de classe 3. Os reduzidos valores obtidos nas análises de alcalinidade, em todas as amostras, bem como as concentrações baixas de O_2 (nas análises de DBO) de algumas amostras podem indicar um ambiente com déficit de micro-organismos, e conseqüentemente, passível de contaminação, reforçando assim os resultados obtidos pelo ICP, os quais apontam a contaminação por cobre, chumbo e zinco.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOECHAT, C. L. **Biorremediação de solos contaminados por metais pesados em áreas de beneficiamento de minério de ouro**. 2014. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014, 120 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990. Aprova normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 jan. 1990. p. 1651-1654.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 266.

BRASIL. RESOLUÇÃO CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, mar. 2004.

BRASIL. CONAMA. Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, mar. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília, 2006, 212 p.

BRASIL. CONAMA. Resolução n.º 420, de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, dez. 2009.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Mananciais**. Acesso em: 22 de julho de 2014. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/aguas-urbanas/mananciais>>.

BRASIL, Agência Nacional de Águas - ANA. **Portal da Qualidade das Águas**. Acesso em 08 de abril de 2017. Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/default.aspx>>.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006, 130 p.

CARNEIRO, F. A. **Modelagem Hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Pelito-Carbonático existente no CNPMS da EMBRAPA Sete Lagoas/Mg – Brasil**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2013, 342 p.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo: Apêndice E - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em 20 de junho de 2017.

COTTA, J. A.O., REZENDE M. O. O. e PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. **Quim. Nova**, Vol. 29, n. 1, 2006.

FERNANDES, F. R. C.; ALAMINO, R.C. J.; ARAUJO, E. (Eds.). Extração de ouro e cobre em Lavras do Sul (RS) contamina solo com metais pesados. In: **Recursos minerais e comunidade: impactos humanos, socioambientais e econômicos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/files/docs/livros/2014/Livro_Recursos_Minerais_E_Comunidade_FormatoA4_em14_outubro_2014.pdf>. Acesso em 30 de maio de 2015.

FORSTNER, U.; MULLER, G. Heavy metal accumulation in river sediments: A response to environmental pollution. **Geoforum**, v. 14, 53–61, 1973.

FORSTNER, U. Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments. **Hydrobiologia**, v.91: 269 – 284, 1982.

FORSTNER, U. Traceability of Sediment Analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23 (3), 217 – 233, 2004.

FRIES, M.; MONTESINOS, D. D. P; SILVA, F. G.; ROJAS, J. N. L.; FILHO, W. M.; DOURADO, J. C; MOREIRA, C. A. **Levantamento Magnetométrico na Mina de Cerro Rico** – Município de Lavras do Sul - R.S. – Mapa Preliminar. In: anais Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica, 11, 2009, Salvador.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER/RS - FEPAM. **Portaria 85/2014**. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul, de 05 de setembro de 2014. **Diário Oficial do Estado**. Porto Alegre, RS, set. 2014.

GRAZIA, C. A.; PESTANA, M. H. D. **Solos contaminados por mercúrio antrópico e sua influência em sedimentos de corrente de Lavras do Sul, RS, Brasil**. In Congresso Brasileiro de Geoquímica, Ipojuca, PE, 2005.

GRAZIA, C.A.; PESTANA, M.H.D. **Mercúrio antrópico e outros elementos em drenagens associadas às minerações auríferas de lavras do sul**. PGAGEM, CPRM/FEPAM. Porto Alegre, 2008. 62 p.

GUIMARÃES, V. **Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluentes em sedimentos e em espécie biomonitora** – Rio Ribeira de Iguape – SP. 2007. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007, 160 p.

GUTIERREZ, A. S. **Modelo hidrogeoquímico do aquífero Adamantina em Urânia – SP**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003, 166 p.

IAP - Instituto Ambiental do Paraná. **Qualidade das Águas dos Reservatórios do Estado do Paraná**. Curitiba, 2017. 219 p.

KAUL, P.F.T.; RHEINHEIMER, D. **Projeto Ouro no Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Relatório Final em convênio com CPRM-DNPM, 1974

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; OLIVEIRA, P. V. **Guia prático de perguntas e respostas sobre ICP OES, ICP-MS e preparo de amostras**. São Paulo, 2005. Apostila.

LARINI, L. **Toxicologia**. 3 ed. São Paulo: Manole Ltda, 1997.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5 ed. São Paulo: Blucher, 1999.

LAYBAUER, L. Incremento de metais pesados na drenagem receptora de efluentes de mineração – Minas do Camaquã, Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.3, p.29-36, 1998.

MARCOLAN, L. N. O. **Investigação hidrogeoquímica do cromo no aquífero Adamantina no município de Urânia - SP**. Dez. 2009. 62 p. Dissertação (Mestrado em Hidrogeologia e Geociências) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo. 2009.

Ministério de Minas e Energia - MME. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM). **Relatório Técnico 28 - Perfil do Ouro**. 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P19_RT28_Perfil_do_Ouro.pdf/9628eb10-525b-4c31-83bb-124160792bac> Acesso em: 30 de maio 2015.

NASCIMENTO, S. A. M.; ALVES, J. E. Caracterização hidrogeoquímica e evolução da água subterrânea na área do polo industrial de Camaçari – Bahia. **Cadernos de Geociências**, v. 8, n. 2, 2011.

PANORAMA LAVRENSE. **Geologia e Mineração**, 2014. Disponível em: <<http://www.panoramalavrense.com.br/geologia.html>>. Acesso em: 30 maio 2015.

PARKHURST, D. L. e APPELO, C. A. J. **User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations**: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report. 1999. 310 p.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo: Embrapa Florestais, 2011.

PESTANA, M. H. D.; FORMOSO, M. L. L.; TEIXEIRA, E. C. Heavy metals in stream sediments from copper and gold mining areas in southern Brazil. **Journal of Geochemical Exploration** 58: 133-143, 1997.

PESTANA, M. H. D.; FORMOSO, M. L. L. Mercury contamination in Lavras do Sul, South Brazil: a legacy from past and recent gold mining. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 305, p. 125-140, 2003.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista**. 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006, 269 p.

ROCHA, A. A; FUKUDA, F. Considerações sobre a técnica de análise demanda química (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e oxigênio dissolvido (OD). **Revista DAE**. 93 ed: 65-69, 1942. Disponível em: <<http://revistadae.com.br/site/artigo/403-Consideracoes-sobre-a-tecnica-de-analise-demanda-quimica-DQO,-demanda-bioquimica-de-oxigenio-DBO-e-oxigenio-dissolvido-OD>>. Acesso em: out de 2017.

SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**. v.52, p. 5-23, 1995.

SALOMONS, W. Biogeodynamics of contaminated sediments and soils: perspectives for future research. **Journal of Geochemical Exploration**. 62: 37-40, 1998.

SILVANO, J. **Avaliação de metais na água, no sedimento e nos peixes da lagoa Azul, formada por lavra de mineração de carvão a céu aberto, Siderópolis, SC**. 2003. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

SOARES, W. A. A. **Estudo da distribuição de metais em água, sedimento e organismos aquáticos de rios e reservatórios pertencentes à rede de monitoramento da qualidade dos sedimentos do estado de São Paulo, Brasil**. Dissertação de mestrado. USP, São Paulo, 2012, 178 p.

SOLOMONS, F. Impacts of Copper on Aquatic Ecosystems and Human Health. **MINING.com**, 25-28. 2009.

SPERLING, M. V. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, v.01. Minas Gerais: ABES, 1995.

TAKENO N (2005) Atlas of E_H -pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. **Geological Survey of Japan** Open File Report No. 419.

TEIXEIRA, E.C.; FORMOSO, M.L.L; BINOTTO, R. B.; SANCHEZ, S.D. Estudo do potencial de oxi-redução em águas subterrâneas que sofrem influência dos

depósitos de rejeitos de carvão e cinzas – Municípios do Rio Grande do Sul. **Geochimica Brasiliensis**, v. 13, n. 1, p. 001 – 016, 1999.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sluges, Soils, and Oils**. Method 3051A, 2007. Disponível em <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> Acesso em outubro de 2015.

7 APÊNDICES

Apêndice A - Concentrações em mg/Kg de solo dos metais nas amostras de sedimentos da primeira coleta.

	As	Ba	Cu	La	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
P1	<LD	649,7073 ±0,4927	267,7165 ±0,3409	56,2516 ±0,0573	56,6125 ±0,0615	1477,6563 ±1,5664	32,0710 ±0,0378	38,2548 ±0,0491	203,4400 ±0,0146	33,6279 ±0,0335
P2	<LD	523,7644 ±0,4637	325,2486 ±0,3751	58,1067 ±0,0676	53,1832 ±0,0599	1588,5501 ±1,7330	32,1164 ±0,0313	45,4481 ±0,0518	> LD	32,3409 ±0,0371
P3	<LD	477,9353 ±0,2038	263,9255 ±0,1115	53,1530 ±0,0214	41,4121 ±0,0205	1740,5441 ±0,6660	29,5355 ±0,0131	34,8854 ±0,0132	> LD	25,8154 ±0,0101
P4	<LD	700,0217 ±0,1831	210,2478 ±0,0407	54,4777 ±0,0141	46,6232 ±0,0099	2349,9275 ±0,4544	28,2103 ±0,0075	67,3825 ±0,0180	109,4110 ±0,0197	30,1642 ±0,0069
P5	<LD	716,9867 ±0,2421	135,0438 ±0,0113	36,2301 ±0,0059	57,3645 ±0,0086	1509,6467 ±0,1616	29,0457 ±0,0029	34,5258 ±0,0125	99,6087 ±0,0152	33,7909 ±0,0037
P6	<LD	715,1582 ±0,4697	184,5799 ±0,1402	42,6153 ±0,0300	48,7072 ±0,0401	917,4989 ±0,5951	17,7473 ±0,0118	71,6765 ±0,0393	149,5435 ±0,0986	36,4824 ±0,0226
P7	<LD	738,5308 ±0,0323	169,9851 ±0,0135	35,3529 ±0,0012	67,9565 ±0,0081	1728,6721 ±0,1276	30,1215 ±0,0020	50,6525 ±0,0259	104,4942 ±0,0195	34,1300 ±0,0651
P8	<LD	782,6883 ±0,3868	595,1198 ±0,3103	59,1247 ±0,0186	63,8708 ±0,0266	1659,6925 ±0,8450	40,8540 ±0,0188	131,0980 ±0,0528	105,1861 ±0,0410	35,7741 ±0,0142
P9	<LD	742,2289 ±0,1195	> LD	60,9717 ±0,0122	71,2284 ±0,0240	> LD	58,1874 ±0,0113	204,2293 ±0,0391	102,6941 ±0,0221	43,9454 ±0,0109
P10	< LD	619,1422 ±0,0538	192,6351 ±0,0401	46,6367 ±0,0056	50,0711 ±0,0083	1219,4230 ±0,1808	30,3578 ±0,0043	23,3396 ±0,0022	124,7991 ±0,0098	29,4147 ±0,0025
PBr	<LD	339,7368 ±0,1258	169,9198 ±0,0548	57,0258 ±0,0142	34,2503 ±0,0139	1153,2547 ±0,3840	16,4987 ±0,0050	25,0360 ±0,0064	> LD	18,2228 ±0,0027

< LD – Valor abaixo do limite de detecção. > LD – Valor acima do limite de detecção. Fonte: Dados obtidos pela autora (julho 2017).

Apêndice B - Concentrações em mg/Kg de solo dos metais nas amostras de sedimentos da segunda coleta.

	As	Ba	Cu	La	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
P1	<LD	414,6028 ±0,5668	216,0009 ±0,0117	51,2594 ±0,0011	36,5978 ±0,0093	1124,7014 ±0,0696	22,8282 ±0,0033	26,1835 ±0,0046	196,0825 ±0,1779	20,1780 ±0,1057
P2	<LD	453,0442 ±1,6042	587,2879 ±0,4040	58,3370 ±0,0325	47,0434 ±0,0285	1276,9715 ±0,6023	35,3383 ±0,0244	108,9731 ±0,0497	107,8654 ±0,0720	20,9618 ±0,1271
P3	<LD	568,0486 ±0,3240	129,3373 ±0,0382	44,5127 ±0,0101	46,9694 ±0,0135	1033,1896 ±0,1846	25,6282 ±0,0054	25,9220 ±0,0098	121,0899 ±0,0354	24,2549 ±0,1251
P4	<LD	663,0095 ±0,9560	90,7615 ±0,0403	31,6989 ±0,0124	47,4459 ±0,0249	1049,4543 ±0,2896	24,9449 ±0,0110	21,7347 ±0,0186	99,6973 ±0,0671	26,8347 ±0,1091
P5	<LD	612,2254 ±0,4384	983,5185 ±0,4318	53,9338 ±0,0065	53,7752 ±0,0478	2222,6924 ±0,9312	51,5056 ±0,0078	192,7001 ±0,0810	98,6624 ±0,0710	26,8973 ±0,1092
P6	<LD	506,5492 ±0,5800	162,8453 ±0,0264	49,8630 ±0,0039	39,6577 ±0,0111	990,5811 ±0,1659	26,1478 ±0,0053	16,8252 ±0,0064	115,0437 ±0,0266	17,0067 ±0,1335
P7	<LD	676,1160 ±0,5706	135,1360 ±0,0460	36,5163 ±0,0028	52,8325 ±0,0175	1479,6778 ±0,3308	27,1950 ±0,0057	46,7235 ±0,0022	117,9953 ±0,0366	28,0841 ±0,1010
P8	<LD	607,5940 ±0,4733	54,4912 ±0,0065	40,5932 ±0,0086	40,1536 ±0,0139	2049,3565 ±0,1779	19,5533 ±0,0025	44,3447 ±0,0073	84,6628 ±0,0182	24,0160 ±0,1123
P9	<LD	439,9518 ±0,5267	133,6130 ±0,1130	35,0386 ±0,0272	33,8403 ±0,0320	616,1702 ±0,5032	22,8348 ±0,0195	15,1569 ±0,0077	98,4385 ±0,0801	13,5087 ±0,0965
P10	<LD	274,5112 ±2,2885	151,3999 ±1,0639	34,3146 ±0,2341	23,6258 ±0,1848	868,5867 ±5,9954	18,3263 ±0,1229	18,8574 ±0,1311	149,1186 ±1,0356	6,4928 ±0,1972
PBr	<LD	274,7942 ±0,3906	87,5651 ±0,0079	30,2056 ±0,0066	20,9864 ±0,0058	404,8425 ±0,0968	19,6037 ±0,0013	24,7706 ±0,0082	121,7363 ±0,0626	18,4491 ±0,1079

< LD – Valor abaixo do limite de detecção. > LD – Valor acima do limite de detecção. Fonte: Dados obtidos pela autora (julho 2017).

Apêndice C - Concentrações (em mg/L) dos metais nas amostras de águas da primeira coleta.

	As	Ba	Cu	La	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
P1	0,0314 ±0,005	0,1399 ±0,003	0,0091 ±0,02	< LD	0,0044 ± 0,0001	0,0125 ±0,008	< LD	< LD	0,4377 ±0,007	< LD
P2	0,0294 ±0,001	0,1347 ±0,001	0,0472 ±0,011	< LD	0,0049 ± 0,000	0,0017 ±0,001	< LD	< LD	0,4734 ±0,003	< LD
P3	0,0125 ±0,003	0,1492 ±0,003	0,3536 ±0,203	0,0011 ±0,0002	0,0047 ± 0,0002	0,0224 ±0,004	< LD	< LD	0,4150 ±0,010	< LD
P4	< LD	0,2176 ± 0,005	0,1843 ±0,097	0,0078 ±0,001	0,0073 ± 0,0002	0,1222 ±0,029	< LD	0,0050 ±0,01	0,2348 ±0,003	0,0064 ±0,002
P5	< LD	0,2045 ± 0,004	0,0503 ±0,019	0,0051 ±0,0001	0,0066 ± 0,0002	0,0495 ±0,005	< LD	< LD	0,2481 ±0,007	0,0013 ±0,001
P6	< LD	0,2317 ± 0,017	0,0369 ±0,015	< LD	0,0044 ± 0,0004	0,0467 ±0,004	< LD	0,0059 ±0,002	0,4616 ±0,032	0,0018 ±0,001
P7	< LD	0,3924 ± 0,069	0,0662 ±0,012	0,0124 ±0,004	0,0111 ± 0,003	1,8462 ±0,047	0,0002 ±0,002	0,0139 ±0,003	0,4217 ±0,013	0,0122 ±0,004
P8	< LD	0,1836 ±0,007	0,0927 ±0,017	0,0087 ±0,0003	0,0069 ±0,0004	0,0361 ±0,002	0,0013 ±0,001	0,0139 ±0,003	0,1231 ±0,004	0,0107 ±0,0002
P9	< LD	0,2648 ±0,007	0,2304 ±0,019	0,0062 ±0,0007	0,0071 ±0,0002	0,1407 ±0,032	0,0039 ±0,0006	0,0111 ±0,003	0,1286 ±0,002	0,0067 ±0,0004
PBr	< LD	0,1049 ±0,010	0,0255 ±0,012	0,0008 ±0,0001	0,0006 ±0,0000	0,8377 ±0,092	< LD	0,0111 ±0,003	0,1677 ±0,017	0,0068 ±0,004

< LD – Valor abaixo do limite de detecção. Fonte: Dados obtidos pela autora (julho 2017).

Apêndice D - Concentrações (em mg/L) dos metais nas amostras de águas da segunda coleta.

	As	Ba	Cu	La	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
P1	< LD	1,1256 ±0,4866	0,0200 ±0,0024	0,0037 ±0,0001	0,0020 ±0,0001	0,0197 ±0,0004	< LD	0,0005 ±0,0049	0,1236 ±0,0042	0,2528 ±0,1098
P2	< LD	0,1077 ±0,5050	0,0296 ± 0,0107	0,0037 ±0,0012	0,0019 ±0,0005	0,0195 ±0,0050	0,0007 ±0,0021	0,0048 ±0,0052	0,0299 ±0,0118	< LD
P3	0,0039 ±0,0032	0,9275 ±0,4267	0,0304 ±0,0015	0,0060 ±0,0003	0,0020 ±0,0001	0,0258 ±0,0007	0,0010 ±0,0004	0,0100 ±0,0019	0,0557 ±0,0036	0,2168 ±0,1015
P4	0,0046 ±0,0018	1,0043 ±0,3379	0,0281 ±0,0027	0,0076 ±0,0011	0,0026 ±0,0001	0,0530 ±0,0062	0,0024 ±0,0007	0,0117 ±0,0016	0,0684 ±0,0041	0,2414 ±0,0998
P5	< LD	0,0925 ±0,4747	0,0571 ±0,0025	0,0053 ±0,0001	0,0023 ±0,0001	0,0302 ±0,0012	0,0036 ±0,0006	0,0112 ±0,0025	0,0364 ±0,0039	0,0096 ±0,1175
P6	< LD	0,1423 ±0,6425	0,0173 ±0,0026	0,0048 ±0,0003	0,0030 ±0,0003	0,0234 ±0,0006	0,0024 ±0,0014	0,0041 ±0,0029	0,1070 ±0,0033	0,0086 ±0,1482
P7	< LD	0,9622 ±0,5011	0,0212 ±0,0021	0,0046 ±0,0002	0,0024 ±0,0001	0,0333 ±0,0005	0,0005 ±0,0003	0,0053 ±0,0019	0,1034 ±0,0043	0,2472 ±0,1341
P8	< LD	1,1991 ±0,6030	0,0153 ±0,0018	0,0068 ±0,0003	0,0045 ±0,0002	0,0411 ±0,0004	0,0011 ±0,0001	0,0090 ±0,0023	0,0830 ±0,0054	0,2660 ±0,1370
P9	< LD	< LD	0,0245 ±0,0016	0,0070 ±0,0001	0,0023 ±0,0000	0,0291 ±0,0012	< LD	0,0028 ±0,0005	0,0954 ±0,0030	< LD
P10	< LD	< LD	0,0140 ±0,0019	0,0039 ±0,0001	0,0020 ±0,0002	0,0181 ±0,0007	< LD	0,0042 ±0,0025	0,1131 ±0,0038	< LD
PBr	0,0028 ±0,0025	1,1421 ±0,4419	0,0308 ±0,0027	0,0024 ±0,0000	0,0007 ±0,0001	0,1948 ±0,0027	0,0022 ±0,0003	0,0139 ±0,0010	0,0502 ±0,0045	0,3941 ±0,1429

< LD – Valor abaixo do limite de detecção. Fonte: Dados obtidos pela autora (julho 2017).