UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO

Avaliação ambiental, biomonitoramento humano e remediação química de arsênio com utilização de nanomaterial magnético em uma região de mineração em Paracatu, MG

Márcia Cristina da Silva Faria

Ribeirão Preto

2015

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO

Avaliação ambiental, biomonitoramento humano e remediação química de arsênio com utilização de nanomaterial magnético em uma região de mineração em Paracatu, MG

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Toxicologia para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Toxicologia

Orientado: Márcia Cristina da Silva Faria

Orientador: Prof. Dr. Fernando Barbosa Júnior

Ribeirão Preto
2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Faria, Márcia Cristina da Silva.

Avaliação ambiental, biomonitoramento humano e remediação química de arsênio com utilização de nanomaterial magnético em uma região de mineração em Paracatu, MG. Ribeirão Preto, 2015.

79p.:il; 30cm.

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP - Área de Concentração: Toxicologia.

Orientador: Barbosa Jr, Fernando

1. Avaliação ambiental, 2. Biomonitoramento, 3. Arsênio, 4. Mineração, 5. Remediação Ambiental.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Márcia Cristina da Silva Faria

Avaliação ambiental, biomonitoramento humano e remediação química de arsênio com utilização de nanomaterial magnético em uma região de mineração em Paracatu, MG

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Toxicologia para obtenção do Título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Toxicologia

Orientador: Prof. Dr. Fernando Barbosa Júnior

Aprovado em:

Prof Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura:_____

Prof Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura:_____

Prof Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura:_____

Prof Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura:_____

Prof Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura:_____

DEDICATÓRIA

A Deus por me presentear com a vida de Theresa Cristina, minha filha de dois anos, guerreira, mesmo antes de nascer. Com você meus dias se tornam mais suaves. Sem você nenhuma conquista valeria a pena.
Amo-te incondicionalmente!

Ao meu esposo Jairo pelo apoio incondicional em todos os momentos, principalmente nos de incerteza.

Aos meus pais Maria e Alcino que dignamente me apresentaram a importância da família e o caminho da honestidade e persistência.

Aos meus segundos pais Vera e Nicolino, vocês são referências de vida para mim.

À minha mãe e minhas irmãs Miliane e Michelle pelo apoio e cuidado com a minha princesa para que eu pudesse participar das coletas na cidade de Paracatu.

A minha grande família: tios, tias, primos, primas, sobrinhos, sogro e cunhados pelo apoio emocional. Agradeço também aos meus tios que vivenciaram um pouquinho deste trabalho. Em especial, aos meus queridos tios Edson e Lourdes pelo apoio nos anos que passei na cidade de Ribeirão Preto. Ao meu querido tio José Carlos por ser uma referência para mim nesta carreira tão linda de professor e pesquisador.

AGRADECIMENTOS

A execução de um projeto de pesquisa como este só foi possível com o apoio de vários colaboradores.

Ao meu orientador Professor Fernando Barbosa Júnior pela pessoa humana que é, por confiar em meu trabalho, mesmo estando longe. Por sua dedicação à pesquisa e ao Programa de Pós-Graduação. Minha eterna gratidão.

À Rosalba Cassussi enfermeira e docente da Faculdade Tecsoma, pela dedicação e apoio a este projeto.

À Secretaria de Saúde de Paracatu, especialmente a enfermeira Evanir que gentilmente nos recebeu de portas abertas. Aos agentes de saúde dos PSFs Amoreiras e Chapadinha pelo apoio no desenvolvimento do projeto e no cuidado com o armazenamento das amostras biológicas.

A todos os voluntários de pesquisa que colaboraram para o desenvolvimento do estudo biológico de exposição humana. Sem vocês, este trabalho não seria possível. Vocês são as peças chaves. Muito obrigada!

À Secretaria do Meio Ambiente de Paracatu, em especial as biólogas Beatriz e Daiane que nos auxiliou no desenvolvimento do estudo ambiental.

À UFVJM, campus Teófilo Otoni, pelo apoio na execução de parte deste trabalho. Ao Prof. Leandro Baroni por nos auxiliar com o Georreferenciamento. À Profa. Cleide pelo auxílio na coleta e armazenamento do solo. À Mariandry e ao Prof. Marcio pela colaboração nos estudos de remediação química. Ao Prof. Jairo por fornecer os equipamentos e colaborar na coleta de material particulado do ar. Às alunas Mayra, Thainá e Jéssica pela ajuda desempenhada. Aos motoristas da UFVJM pelo transporte dos equipamentos de material particulado. Ao Prof. Carlos Henrique, diretor do Instituto de Ciência e Engenharia pela amizade.

Ao Prof. Luiz Oliveira do Instituto de Química da UFMG em Belo Horizonte, por colaborar com a caracterização do nanomaterial δ-FeOOH.

À Vanessa técnica do laboratório de Toxicologia e Essencialidade de metais, pela amizade e colaboração ao projeto.

À Cidinha, técnica de laboratório pela ajuda no fracionamento das amostras biológicas.

Ao Instituto Nacional de Saúde Pública do México (INSP) em Cuernavaca, pela bolsa concedida para a execução do curso em Saúde Ambiental. Meu agradecimento! Em especial, ao Prof. Juan Ortega, pela paixão nos estudos envolvendo populações expostas a contaminantes ambientais, principalmente *a los niños*. Aos amigos Flávia Corralo (Brasil), Soledad Burgos (Chile), Izabel, Benício e José Ballinas (México).

Aos antigos e novos integrantes do laboratório de Toxicologia e Essencialidade de metais pela amizade. Em especial, àqueles com quem convivi: Bruno (pela ajuda na especiação química), Bruninho, Maria Fernanda, Juliana Maria, Airton, Gustavo, Denise, Juliana (Gaúcha), Letícia, Rodolfo e Giovana.

Ao Professor José Salvador Lepera da UNESP de Araraquara, pela contribuição nas várias etapas deste trabalho.

Aos docentes do programa de Pós-Graduação em Toxicologia que puderam contribuir com seus ensinamentos.

Aos professores supervisores no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE), nas disciplinas de Análises Toxicológicas e Bioquímica. Obrigado pela oportunidade.

Aos funcionários da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, em especial à Rose, Rosana, Henrique, Elenice e Ana pela dedicação ao Serviço de Pós-Graduação. Ao Senhor Odilon, motorista da FCFRP, por me transportar várias vezes para a cidade de Paracatu.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

Faria, M.C.S. **Avaliação ambiental, biomonitoramento humano e remediação química de arsênio com utilização de nanomaterial magnético em uma região de mineração em Paracatu, MG.** 2015. 79f. Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

A emissão de resíduos tem contribuído imensamente para que os seres humanos se tornem vulneráveis e expostos a elementos químicos tóxicos, dentre eles, o arsênio. Este elemento ocupa o primeiro lugar na lista de substâncias de elevada prioridade, com alto risco toxicológico e de exposição segundo a Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) do Centers for Disease Control and Prevention (CDC). A exposição ao arsênio está associada ao surgimento de vários tipos de câncer, diabetes, aterosclerose, doenças cardiovasculares, pulmonares, imunológicas, hematológicas, gastrintestinais, hepáticas, renais, neurológicas, dentre outras. Uma das mais importantes fontes antropogênicas de arsênio é a mineração, que pode contribuir para contaminação de solos, água, ar e alimentos. Um exemplo de contaminação ambiental por arsênio, no Brasil, ocorre na cidade de Paracatu-MG, devido à exploração de uma mina de ouro. Entretanto, pouco se sabe em relação às condições ambientais na região e aos níveis de exposição da população local. Neste sentido, este trabalho teve como objetivos: (i)-avaliar a concentração de arsênio em amostras de material particulado, amostras de água doce superficial (sub-bacia do rio Paracatu), solos e de água tratada disponível para o consumo humano em bairros próximos e distantes da região de mineração; (ii)-avaliar a concentração de arsênio em amostras de urina e unha de moradores dos bairros monitorados no item (i); e (iii) propor um método de remedição ambiental de amostras de águas contaminadas da região utilizando nanomaterial magnético. Os valores da concentração de material particulado apresentaram grandes variações entre as regiões em estudo, mas ficaram dentro do limite estabelecido pela ATSDR de 20 a 100ng/m^3 para regiões urbanas. Já as amostras de águas superficiais apresentaram valores alterados em relação ao estabelecido de 10µg L^{-1} segundo o CONAMA 357 de 2005. As concentrações de As em água de beber em geral estiveram dentro dos limites estabelecidos. Os valores de As em urina e unha apresentaram valores mínimos menores que o limite de detecção (< LOD) e valores máximos de 9.210 µg g^{-1} de creatinina em urina e 31.502 ng g^{-1} em unha. Finalmente, o método proposto para remediação química apresentou grande eficiência para adsorção de As, com capacidade máxima de adsorção de 37,3 mg g^{-1}. Além disso, sua aplicação na remediação das águas superficiais contaminadas ou em áreas de rejeitos da região de mineração é de extrema simplicidade.

Palavras-chave: avaliação ambiental; biomonitoramento humano; arsênio; mineração; remediação ambiental.

ABSTRACT

Faria, M. C. S. Environmental evaluation, human biomonitoring and chemical remediation of arsenic with magnetic nanomaterial in a mining region from Paracatu-MG 2015. 79f. Thesis (Ph.D., Doctorate). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

The emission of waste has contributed immensely to humans become vulnerable and exposed to toxic chemicals, among them, the arsenic. This element occupies the first place in the list of substances of high priority, with high toxicological risk and exposure according Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) of Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Exposure to arsenic is associated with the appearance of various types of cancer, diabetes, atherosclerosis, cardiovascular disease, pulmonary, immunological, hematological, gastrointestinal, hepatic, renal, neurological, among others. One of the major anthropogenic sources of arsenic in the world is mining, which can contribute to contamination of soil, water, air and food. An example of environmental contamination by arsenic in Brazil occurs in the Paracatu city of –MG, due to the operation of a gold mine. However, little is known about the risks of the local population to arsenic exposure, although several effects typically associated with high exposure to this toxic chemical. Then, the aims of this study were: (i) assess the concentration of arsenic in particulate matter samples, surface freshwater samples (sub-basin of the Paracatu river), soil and of treated water available for human consumption in neighborhoods with nearby mining region; (ii) Evaluate the concentration of arsenic in urine and nail samples of residents from region of item (i); and (iii) propose a method for environmental remediation of contaminated water samples from the region using magnetic nanomaterial. The values of particulate matter concentration showed large variations between regions under study, but were within the limit established by ATSDR from 20 to 100 ng /m^3 in urban areas. As for the surface water samples showed alterations values in relation with the 10μg L^{-1} established according to CONAMA 357 of 2005. The concentrations in drinking water generally were within the established limits. Soil samples showed high As concentrations. The values in urine and nail showed since lower values than the minimum limit of detection (< LOD) until maximum values of 9,210µg g $^{-1}$ creatinine in urine and 31,502ng g $^{-1}$ in nail. Finally, the proposed chemical remediation method showed high efficiency for adsorption of As, with maximum adsorption capacity of 37.3 mg g^{-1}. It is easily possible its application in the remediation of contaminated surface water or in areas of mining wastes.

Keywords: environmental evaluation; human biomonitoring; arsenic; mining; environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Metabolismo do arsênio no ser humano. GSH: glutationa; AS3MT: arsênio metiltransferase (Cyt 19); SAM: S-adenosil metionina; SAH: S–adenosil homocisteína; GSTO1: glutationa S-transferase omega-1; MMA^{5+}: ácido mono-metil arsônico; MMA^{3+}: ácido mono-metil arsonoso; DMA^{5+}: ácido di-metil arsínico; DMA^{3+}: ácido di-metil arsinoso; TMAO: óxido de tri-metil arsênio (Adaptado de KLAASSEN, 2008). 5

Figura 2: Barragem de rejeito da atividade de mineração local. Fotografado em visita ao local. Julho de 2013. 9

Figura 3: Ilustração do bairro Amoreiras II em relação à região de mineração. Fotografado por nossa equipe em visita ao bairro em novembro de 2012. A distância da primeira casa do bairro Amoreiras em relação à mineradora é de aproximadamente 164m. 15

Figura 4: Mapa da cidade de Paracatu indicando os bairros estudados e suas respectivas regiões. Fonte: Google Earth, 2012. 16

Figura 5: Mapa urbano da cidade de Paracatu-MG e os cinco pontos de coleta no córrego Rico em vermelho. Dados obtidos a partir do georeferenciamento realizado pela equipe no ano de 2012. Sobreposição de mapa - Google Earth, 2012. 17

Figura 6: Coleta de amostras de solo com auxílio de um trado. Julho de 2013. 19

Figura 7: Amostrador de grande volume para captação de partículas totais em suspensão (PTS). Fonte: (ENERGÉTICA, 2012). 21

Figura 8: Amostrador de grande volume para captação de MP 2,5μm. Em A amostrador com porta aberta mostrando o registrador e filtro. Em B modo de funcionamento. Em C compartimento da cabeça de separação. Fonte: (ENERGÉTICA, 2012). 22

Figura 9: Amostrador de grande volume antes e após a coleta de material particulado. Janeiro de 2014. 23

Figura 10: Imagens de nanopartículas de δFeOOH obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). A-200nm e B-20nm. Fonte: FARIA et al., 2014 .. 30

Figura 11: Avaliação de possível correlação entre a concentração de As em amostras de urina dos 600 voluntários de pesquisa e água de beber das residências. 45

Figura 12: Avaliação de possível correlação entre a concentração de As presente em amostras unha dos 600 voluntários de pesquisa e agua de beber das residências. Não houve correlação considerando $p<0,05$. 46

Figura 13: Avaliação de possível correlação entre a concentração de As em amostras de urina e unha dos voluntários do estudo. Não houve correlação entre as amostras, quando considerou p<0,05. 46

Figura 14: Cromatograma de espécies de As, obtidas pelo acoplamento HPLC-ICP-MS. Cromatograma A- Padrões de 10µg L^{-1} de AsB, $As^{3+,}$ DMA, MMA, As^{5+} e em B cromatograma de uma amostra real de um indivíduo do estudo (Amostra I, detalhes na Tabela 9).....49

Figura 15: Estudo da cinética de adsorção do As pelas nanopartículas (concentrações de As de 2,5 a 20mg L^{-1}).....52

Figura 16: Modelo de difusão de As em δ-FeOOH.....54

Figura 17: (a) Efeito do pH na adsorção de As em nanopartículas de δ-FeOOH. Concentração inicial de As= 10 mg L^{-1}; Dose de Adsorvente = 0,25 g L^{-1}, Velocidade rotacional = 100 rpm; Temperatura = 25,0 ± 0.5 ^{o}C.....54

Figura 18: Medida do potencial Zeta para nanopartículas de δ-FeOOH. 55

Figura 19: (a) Efeito da força iônica na adsorção de As pelas nanoparticulas de δ-FeOOH.. Concentração inicial de As = 10 mg L^{-1}; Dose de adsorvente = 0,25 g L^{-1}, Velocidade rotacional = 100 rpm; Temperatura =25,0 ± 0.5 ^{o}C, pH = 7..56

Figura 20: Isoterma de adsorção de As em nanopartículas de δ-FeOOH. Os dados foram apresentados com (a) Isoterma de Langmuir e (b) Isoterma de Redlich-Peterson.....57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coordenadas indicando os bairros estudados e a distância destes em relação à região de mineração na cidade de Paracatu-MG. 15

Tabela 2: Coordenadas dos pontos de coleta de água no córrego Rico em Paracatu-MG. 17

Tabela 3: Concentração de As em amostras de água superficial, solo e parâmetros físico-químicos coletados nos cinco pontos ao longo do córrego Rico em Paracatu-MG. Valores expressos como média e desvio padrão, n=.30 amostras (As em solo e água).....36

Tabela 4: Valores médios de material particulado (MP) e concentração de As neste MP no ar atmosférico da cidade de Paracatu. Resultados expressos como média e desvio padrão. 37

Tabela 5: Valores médios de material particulado (MP) e concentração de As neste MP de acordo com a sazonalidade no ar atmosférico da cidade de Paracatu. Valores expressos como média e desvio padrão.....38

Tabela 6: Valores de material particulado (MP) no ar atmosférico de diferentes regiões da cidade de Paracatu e concentração de As neste MP. Resultados expressos como média e desvio padrão. 38

Tabela 7: Concentrações de As-t em amostras de urina da população humana de Paracatu-MG. 42

Tabela 8: Concentrações de As-t em amostras de unha da população de Paracatu-MG. 43

Tabela 9: Determinação de As em amostras de água de beber das casas dos voluntários do estudo. Valores expressos em média, mínimo, máximo e desvio-padrão. 44

Tabela 10: Especiação química de As em amostras de urina. Os valores observados na separação cromatográfica com o acoplamento HPLC-ICP-MS foram expressos como: média, desvio padrão (DP) concentrações em μg L^{-1}. 50

Tabela 11: Comparação entre a capacidade de adsorção por δ-FeOOH e outros óxidos de ferro.....58

Tabela 12: Aplicação das nanopartículas δ-FeOOH em amostras de águas contaminadas com As coletadas em cinco pontos do córrego Rico, Paracatu-MG. Valores expressos como média e desvio padrão. 59

ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH: American Conference of Industrial Hygienists

AGV: Amostrador de Grande Volume

As^{3+}: Arsenito

As^{5+}: Arsenato

As-t: Arsênio total

AsB: Arsenobetaína

AsC: Arsenocolina

As-i: Arsênio inorgânico

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

CDC: Centers for Disease Control and Prevention

CETESB: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CEP: Comitê de Ética em Pesquisa

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPTEC: Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos

DMA: Ácido dimetil arsínico

DV: Desvio padrão

EPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

IARC: International Agency for Research on Cancer

ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

INPE: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

GSH: Glutationa

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência

LOD: Limite de detecção

MMA: Ácido monometil arsônico

MP: Material Particulado

NIOSH: Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional

NIST: National Institute of Standards and Technology

OMS: Organização Mundial de Saúde

PSF: Programa de Saúde da Família

PTS: Partículas Totais em Suspensão

SUMÁRIO

RESUMO ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
LISTA DE FIGURAS ..... **iii**
LISTA DE TABELAS ..... **v**
ABREVIATURAS E SIGLAS ..... **vi**

1 INTRODUÇÃO **1**
1.1 Exposição ao arsênio 2
1.2 Toxicocinética do arsênio 4
1.3 Toxicidade das espécies químicas 5
1.4 Mecanismo de ação do arsênio 6
1.5 Efeitos adversos associados à exposição ao arsênio 7
1.6 Contaminação por arsênio no Brasil 8
1.7 Tecnologias utilizadas para remediação ambiental de As em amostras de água 10

2 OBJETIVOS **11**
2.1 Objetivo Geral 12
2.2 Objetivos específicos 12

3 MATERIAIS E MÉTODOS **13**
3.1 Estudo I – Avaliação ambiental através da determinação da concentração de As em amostras de águas do córrego Rico, solo e material particulado do ar atmosférico da cidade de Paracatu-MG 14
3.1.1 Área de estudo e pontos de coleta 14
3.1.2 Reagentes 17
3.1.3 Coleta e determinação de As em amostras de água do córrego Rico e solo 18
3.1.4 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH), da concentração de carbonato de cálcio (dureza da água) e da turbidez 20
3.1.5 Coleta e análise de material particulado 21
3.2 Estudo II 23
3.2.1 Biomonitoramento humano ao As 23
3.2.1.1 Casuística 24
3.2.1.2 Coleta e determinação de As na urina 26

3.2.1.3 Coleta e determinação de As em unha 27
3.2.1.4 Determinação da concentração de creatinina urinária 27
3.2.2 Especiação química em amostras de urina.....28
3.2.3 Determinação de As em amostras de água de beber 29
3.3 Estudo III – Remediação ambiental através da adsorção química de As em amostras de água, utilizando nanopartículas magnéticas de δ-FeOOH 30
3.3.1.1 Isoterma de adsorção.....31
3.3.1.2 Cinética de adsorção.....31
3.3.1.3 Efeito do pH.....32
3.3.1.4 Efeito do ânion comum.....32
3.3.1.5 Aplicação do nanocomposto δ-FeOOH em amostras de águas do córrego Rico 33
3.4 Análise estatística 33

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 34
4.1 Estudo I 35
4.1.1 Determinação da concentração de As em amostras de água do córrego Rico e em solos da região.....35
4.1.2 Determinação da concentração de As em amostras de material particulado (MP) do ar atmosférico da cidade de Paracatu-MG 37
4.2 Estudo II 40
4.2.1 Estudo de biomonitoramento por meio da determinação de As-t em amostras de urina e unha da população de Paracatu. 40
4.2.2 Estimativa de ingestão diária de As pela água de beber.....47
4.2.3 Estudos de especiação química em amostras de urina 48
4.3 Estudo III 52
4.3.1 Estudos de remediação ambiental utilizando nanopartículas δ-FeOOH 52
4.3.1.1 Cinética de adsorção de As em nanopartículas δ-FeOOH.....52
4.3.1.2 Efeito do pH na cinética de adsorção de As.....54
4.3.1.3 Efeito da força iônica sobre a adsorção de As 55
4.3.1.4 Isotermas de adsorção.....57
4.4 Aplicação do nanocomposto δ-FeOOH em amostras de águas do córrego Rico contaminadas por As.....58

5 CONCLUSÃO 60
5.1 Estudo I 61
5.2 Estudo II 61

5.3 Estudo III 62

6 REFERÊNCIAS.....63

ANEXO 74

Anexo A - Declaração de apoio a pesquisa pela Secretaria de Saúde de Paracatu-MG 75

ANEXO B - Relatório Populacional 2012 do Programa de Saúde da Família das regiões em estudo. 76

ANEXO C - Comprovante de aprovação do projeto de pesquisa no Comitê de Ética em Pesquisa.....78

ANEXO D - Curso de Saúde Ambiental realizado pelo INSP-México 79

1 INTRODUÇÃO

1.1 Exposição ao arsênio

A emissão de resíduos tem contribuído de forma bastante expressiva para que os seres humanos se tornem vulneráveis e expostos a elementos químicos tóxicos, tais como mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (As), dentre outros (DANI, 2010a). Dentre esses elementos, o As é reconhecido como um dos mais tóxicos.

De acordo com a Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças nos Estados Unidos (ATSDR), o As é classificado como um metalóide por ter propriedades de metal e não metal, sendo considerado como o primeiro elemento químico da lista de elevada prioridade com alto risco toxicológico e de exposição (ATSDR, 2007). Dependendo da forma como ele se encontra na fonte de exposição, o efeito decorrente pode influenciar na toxicidade induzida por este elemento, das quais as inorgânicas (As^{+3} e As^{+5}) são mais tóxicas que as orgânicas (GOYER e CLARKSON, 2001).

A ordem crescente de toxicidade dos compostos de As é: As elementar (As^{o}) < compostos orgânicos de (DL50 AsC e AsB 10g kg^{-1}) < ácidos alquil-arsênicos (DL50 MMA 700-1800 mg kg^{-1} e DMA 700-2600 mg kg^{-1}) < arsenato (DL50 As^{5+} 20 mg kg^{-1}) < arsenito (DL50 As^{3+} 14 mg kg^{-1}) < arsina (DL50 AsH_3 3 mg kg^{-1} (SHIBATA e MORITA, 1992; MINGSHENG e CRIS, 1998.; HSUEH et al, 2002.; EVISA, 2013.).

Por estar presente em vários compartimentos ambientais, seja através de fontes naturais ou antropogênicas, a exposição ao As ocorre facilmente pela ingestão de água ou alimentos contaminados ou pela inalação de material particulado contendo este elemento. Porém, fenômenos que ocorrem na crosta terrestre, como a atividade vulcânica ou mineração de rochas podem aumentar significativamente as concentrações de As no ar, água e solo e assim comprometer a qualidade de vida dos organismos (MANDAL e SUZUKI, 2002; DANI, 2010b).

Devido à afinidade dos óxidos e hidróxidos de metais com o solo, ocorre o acúmulo de As na superfície de solos irrigados. Vários estudos relatam elevadas concentrações de As em culturas irrigadas com águas contaminadas por As (SAHA e ALI, 2007, MEHAFG e RAHMAN, 2003). Outra fonte de exposição são os alimentos de origem animal, advindo de animais tratados com compostos arsenicais, dentre estes compostos o roxarsone e o ácido arsanílico, que têm sido utilizados como aditivos de ração, para promover o crescimento dos animais (SILBERGELD e NACHMAN, 2008) nos Estados Unidos, China e outros países da América Latina (NRC, 1999).

As principais formas de As presentes nos alimentos de origem marinha (peixes e crustáceos) são arsenobetaína (AsB), arsenocolina (AsC) e arseno-açúcares, (SHIBATA, MORITA e FUWA, 1992; MA e LE, 1998; HSUEH et al., 2002) que em geral são menos tóxicas que as formas inorgânica.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) preconiza valores máximos de 10µg L^{-1} de As em água para consumo humano. Este valor também é adotado pelo Ministério do Meio Ambiente do Brasil para água superficial propícia a tratamento para consumo humano (classes I e II), conforme estabelece a Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005). Embora valores superiores a este também sejam previstos na mesma legislação (33µg L^{-1} para classe III).

Em Bangladesh, a concentração preconizada para As em água potável é de 50µg L^{-1} e, muitas vezes, essa concentração é excedida, tendo já sido relatada exposição a concentrações superiores a 300 µg L^{-1} (SMITH, LINGAS e RAHMAN, 2OOO).

O Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH) recomenda o uso de proteção respiratória quando os trabalhadores estão expostos a concentrações de As inorgânico no ar superior a 2 ng/m^3. Esta recomendação é reforçada pelos resultados de que uma parte significativa do As inalado no ar na forma de poeira é rapidamente

absorvido (RIEUWERTS, SEARLE e BUCK, 2006; SMITH, WEBER e JUHASZ, 2009b.; GIROUARD e ZAGURY, 2009.; MEUNIER et al, 2010) e o risco no desenvolvimento de câncer é semelhante tanto ingerido quando inalado (SMITH et al, 2009a). Porém, a mortalidade e o risco de câncer de pulmão são significativamente maiores em áreas onde a concentração de As no ar é igual ou superior a 1,77 ng/m^3 (YOSHIKAWA et al.; 2008).

1.2 Toxicocinética do arsênio

O As inorgânico (As-i) pode ser absorvido por todas as vias, mas a via oral representa até 90% da forma de absorção, sendo que, por inalação, de 25 a 40% do que é inalado deposita-se nos pulmões (ATSDR, 2005) Posteriormente, ele é distribuído por todo o organismo, e metabolizado através de metilação. Em seguida, é excretado primariamente através da urina, porém, ele também pode ser eliminado através da pele, unhas e cabelo, pois possui afinidade por moléculas de queratina (GOYER e CLARKSON, 2001.; NRC, 2001).

A meia-vida biológica do As-i no sangue é de aproximadamente 10 horas, e 50-80% é excretado após 72 horas. Já a meia-vida biológica dos metabólitos de As é de aproximadamente 30 horas (LIU et al, 2005).

Para indivíduos expostos ao As-i, as principais formas do elemento químico de uma forma geral encontradas na urina são: 60-80% na forma de Ácido dimetil arsínico (DMA), 10-20% como Ácido monometil arsônico (MMA) e 10-20% como As-i (APOSHIAN e APOSHIAN, 2006.; FELDMANN et al, 1999).

Entretanto, essas frações podem sofrer variação entre os indivíduos devido a fatores como idade, gênero, etnia, dose de exposição, gravidez, estado nutricional e polimorfismo genético (VAHTER, 2000a).

1.3 Toxicidade das espécies químicas

O As é distribuído pelo organismo ligado às proteínas plasmáticas, acumulando-se no fígado e rins em exposições agudas e nos pelos, unhas e cabelos em exposições crônicas. As formas inorgânicas sofrem metilação formando o ácido monometil-arsônico (MMA) e o ácido dimetil-arsínico (DMA) (Figura 1). O As^{5+} (arsenato) é rapidamente reduzido pela enzima arsenato redutase a As^{3+} (arsenito) que é 60 vezes mais tóxico que o As^{5+}. O As^{3+} é metilado a metil-arsonato (MMA^{5+}) e, sequencialmente, ao ácido dimetil-arsínico (DMA^{5+}) pela enzima As metil-transferase (APOSHIAN e APOSHIAN, 2006.; LIU et al.; 2008).

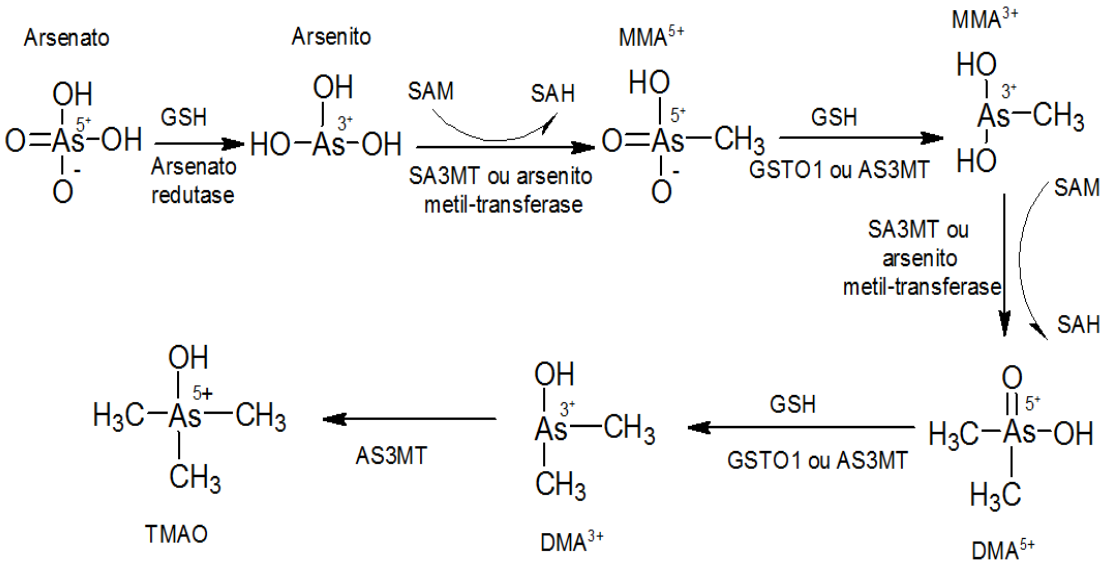

Figura 1: Metabolismo do arsênio no ser humano. GSH: glutationa; AS3MT: arsênio metiltransferase (Cyt 19); SAM: S-adenosil metionina; SAH: S–adenosil homocisteína; GSTO1: glutationa S-transferase omega-1; MMA^{5+}: ácido mono-metil arsônico; MMA^{3+}: ácido mono-metil arsonoso; DMA^{5+}: ácido di-metil arsínico; DMA^{3+}: ácido di-metil arsinoso; TMAO: óxido de tri-metil arsênio (Adaptado de KLAASSEN, 2008).

Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas (MMA^{5+} e DMA^{5+}) (CHATTERJEE et al.1995), porém as espécies intermediárias MMA^{3+} e DMA^{3+} podem chegar a ser mais tóxicas que as

formas inorgânicas por se ligarem à hemoglobina e outras proteínas no sangue (APOSHIAN e APOSHIAN, 2006.; THOMAS et al, 2007).

Vários estudos apontam que os homens são mais susceptíveis que as mulheres aos efeitos relacionadas ao As devido à menor capacidade de metilação pelos homens (GUHA MAZUMDER et al, 1998.; KADONO et al, 2002.; CHEN et al 2005.; VAHTER et al, 2007). Durante a gestação, há um aumento na excreção urinária de DMA e uma diminuição de espécies inorgânicas e MMA, que pode afetar o desenvolvimento fetal (HOPENHAYN et al., 2003). Já está bem estabelecido que uma diminuição da capacidade de metilação do As está relacionada ao aumento de As nos tecidos em geral o que provavelmente, corresponde ao aumento de toxicidade deste elemento (MARAFANTE, 1984.; MARAFANTE et al.,1985.; CONCHA e NERMELL, 1998).

1.4 Mecanismo de ação do arsênio

Os compostos de As^{+3} são tióis reativos, inibem enzimas ou alteram proteínas por reagirem com grupamentos sulfidrilas. O As^{+5} é um desacoplador da fosforilação oxidativa mitocondrial, por um mecanismo provavelmente relacionado à substituição competitiva (mimetismo) do fosfato inorgânico pelo As^{+5} na formação da adenosina trifosfato. O gás arsina (AsH_3) é formado pela reação do hidrogênio com o As, sendo considerado um potente agente hemolítico (NRC, 2001).

Em adição a esses mecanismos de ação básicos, vários outros mecanismos têm sido propostos para a toxicidade do As. Estudos mostram que o As e seus metabólitos produzem dano oxidativo no DNA, alteram o estado de metilação e levam a instabilidade genômica (NRC, 2001.; ROSSMAN, 2003). Ao contrário de

muitos carcinógenos, o As não é mutagênico em bactérias. Já em células de mamíferos pode induzir anormalidades cromossômicas, aneuploidias e formação de micronúcleos (ROSSMAN, 2003.; CHEN et al, 2005). Estes mecanismos não são exclusivos do As e muitos outros mecanismos podem estar relacionados à toxicidade deste elemento, alguns podem ser de órgãos específicos.

1.5 Efeitos adversos associados à exposição ao arsênio

Os efeitos adversos resultantes da exposição ao As são constantemente avaliados pelas agências reguladoras de todo o mundo. Segundo a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) e a *American Conference of Industrial Hygienists* (ACGIH), o As é reconhecido como sendo do grupo 1-A, isto é carcinogênico para os humanos (IARC, 2004.; ACGIH, 2003.; ATSDR, 2005a), pois a exposição a alguns de seus compostos pode resultar no desenvolvimento de vários tipos de câncer, tais como: de pele, pulmão, fígado, bexiga, rins e cólon (BASU et al, 2001). Além disso, existe uma forte evidência de que a exposição crônica ao As está associado com lesões na pele, doenças cardiovasculares e metabólicas (FILLOL et al., 2010).

A exposição à concentrações elevadas de As-i também está associada com o surgimento de diabetes, doenças pulmonares, imunológicas, hematológicas, gastrintestinais, hepáticas, renais, neurológicas (Alzheimer e Parkinson) e respiratórias (VAHIDNIA et al., 2007.; SCHMUCK et al., 2005.; DANI, 2010ª.; FEWTRELL et al., 2005.; HOSSAIN et al., 2005., YUAN et al., 2007.; SRIVASTAVA et al., 2007; BALAKUMAR e KAUR, 2009; LIU e WAALKES, 2008; NASVAS-ACIEN et al, 2006; PATEL e KALIA, 2010; RODRIGUEZ et al., 2003).

Quanto às desordens cardiovasculares, a exposição ao As vem sendo associada, por vários estudos, à hipertensão e arritmias, disfunção vascular endotelial por inativar a enzima óxido nítrico sintase endotelial, indução da aterosclerose, por aumentar a agregação plaquetária e reduzir a fibrinólise, além da superexpressão de alguns intermediadores químicos celulares como fator de necrose tumoral alfa, interleucina-1 e fator de crescimento endotelial que induz doenças cardiovasculares (BALAKUMAR e KAUR, 2009). O As também pode interferir no sistema reprodutivo, comprometendo o desenvolvimento fetal, levando ao déficit de memória e QI (KAPAJ et al., 2006), com inúmeras manifestações clínicas. Entretanto, o diagnóstico precoce e correto é difícil de ser realizado, pois os primeiros sintomas de arsenicose são inespecíficos podendo ser identificados em muitas outras doenças (SAHA et al., 1999).

1.6 Contaminação por arsênio no Brasil

No Brasil, a mineração tem contribuído para a dispersão ambiental de As e de outros elementos químicos tóxicos no ambiente. Um exemplo disso é a alta concentração em regiões de mineração como o quadrilátero ferrífero, Amazônia (MATSCHULLAT, 2000) e Serra do Navio no Amapá (SANTOS et al., 2003).

Em Minas Gerais, nas cidades de Nova Lima, Ouro Preto, Mariana e Santa Bárbara foram encontrados aquíferos com concentração elevada de As (até 7000 μg L^{-1}) (BUNDSCHUH J et al., 2011). É importante salientar que, nestas regiões o solo apresenta concentrações de As naturalmente elevadas.

Ainda em Minas Gerais, mais especificamente na cidade de Paracatu, a extração mineral do ouro iniciou suas atividades em meados de 1987. A composição

mineral das rochas da região é formada principalmente por sulfetos. Os predominantes são arsenopirita (As) e pirita (ferro) com pirrotita (pirita magnética). No processo de extração, recuperação e refino, são gerados grandes quantidades de rejeitos (COSTA JÚNIOR, 1997). Assim sendo, sempre há uma grande quantidade de As no rejeito gerado com o beneficiamento para obtenção do ouro.

A quantidade de As liberado das rochas da mina de ouro estão dispostas em duas grandes barragens de rejeitos (Figura 2). Além disso, em 2008 as concentrações de As detectadas no solo de diferentes locais da cidade de Paracatu variaram entre 32 mg/kg a 2980 mg/kg (ONO et al., 2012). Esta concentração é expressivamente superior ao valor de prevenção segundo o CONAMA 460 de 2013 para As em solo 15mg/kg e valores de intervenção em áreas agrícolas, residenciais e industriais de 35, 55 e 150 mg/kg, respectivamente (BRASIL, 2013). Essas elevadas concentrações podem aumentar o risco da contaminação do ar, solo, água e alimentos, comprometendo a saúde da população local.

Figura 2: Barragem de rejeito da atividade de mineração local. Fotografado em visita ao local. Julho de 2013.

1.7 Tecnologias utilizadas para remediação ambiental de As em amostras de água

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para a remoção de substâncias tóxicas em água, dentre elas metais e semi-metais. Dentre essas tecnologias, podemos citar: oxidação e filtração (LEUPIN e HUG, 2005), oxidação biológica seguida por remoção de óxidos de ferro e manganês (KATSOYANNIS E ZOUBOULIS, 2004), co-precipitação seguida de coagulação (MENG et al., 2001) tecnologia em membrana, incluindo osmose reversa (NING, 2002), nanofiltração (SATO et al., 2002) e eletrodiálise (RIBEIRO et al., 2000). Todas essas tecnologias têm sido utilizadas para a remoção de As em águas, porém muitas delas apresentam elevado custo e nem sempre de fácil operação. Então, o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo para remoção de metais em amostras de água contaminada tornou-se um atrativo nos últimos anos.

Nos últimos anos, vários estudos tem se concentrado no desenvolvimento de materiais a base de óxido de ferro (Luther et al., 2012, Yao et al., 2014, Vadahanambi et al., 2013), para adsorção de As em água, devido ao baixo custo, boa capacidade de adsorção e possibilidade de separação magnética.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliação ambiental, biomonitoramento humano e remediação química de As com utilização de nanomaterial magnético em uma região de mineração em Paracatu-MG

2.2 Objetivos específicos

Estudo I

Avaliação ambiental através da determinação da concentração de As em amostras de águas do córrego Rico, solo e material particulado do ar atmosférico da cidade de Paracatu-MG;

Estudo II

Avaliação da possível exposição ao As na população local por meio da determinação da concentração de As em amostras de urina e unha;

Especiação química em amostras de urina de indivíduos de ambas as regiões estudadas de forma aleatória;

Determinação de As em amostras de água utilizada para o consumo humano;

Estudo III

Proposta de remediação ambiental por meio de adsorção química de As em amostras de água do córrego Rico da cidade de Paracatu-MG utilizando nanomaterial magnético.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Estudo I – Avaliação ambiental através da determinação da concentração de As em amostras de águas do córrego Rico, solo e material particulado do ar atmosférico da cidade de Paracatu-MG

O monitoramento ambiental para a determinação da concentração de As, foi precedida ao estudo de biomonitoramento, pois foi necessário conhecer as possíveis fontes de exposição humana associadas ao As na região em estudo.

3.1.1 Área de estudo e pontos de coleta

Este estudo foi realizado em parceria com a equipe da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, campus Mucuri em Teófilo Otoni-MG, Faculdade Tecsoma e Secretarias do Meio Ambiente e da Saúde de Paracatu-MG (ANEXO I).

Na primeira etapa do estudo I foram realizadas reuniões com os membros das Secretarias do Meio Ambiente e Saúde Local, com a finalidade de conhecer a região a ser estudada. Também foi realizado um treinamento técnico para operar o equipamento de coleta de material particulado (MP) pela empresa Energética.

Para este estudo, foram utilizadas duas regiões distintas, uma que se encontrava nas proximidades da região de mineração e a outra distante deste local. Estas regiões foram caracterizadas por possuírem o Programa Saúde da Família (PSF). No primeiro caso, a região compreende o PSF Amoreiras, que se encontra nas proximidades da região de mineração e formado pelos seguintes bairros: Amoreiras I e II, Alto da Colina, Esplanada, Bela Vista e Nossa Senhora da Aparecida. No segundo caso, foi utilizado o PSF Chapadinha, distante da região de

mineração, situado no bairro Paracatuzinho e que foi utilizado como região controle para este estudo (Tabela 1 e Figuras 3 e 4).

Tabela 1: Coordenadas indicando os bairros estudados e a distância destes em relação à região de mineração na cidade de Paracatu-MG.

Região de estudo	Distância em relação à mineração	Coordenadas
PSF Amoreiras	596m	S 17. 2061616 W 46.8750999
PSF Chapadinha	3960m	S 17.2323133 W 46.8793700

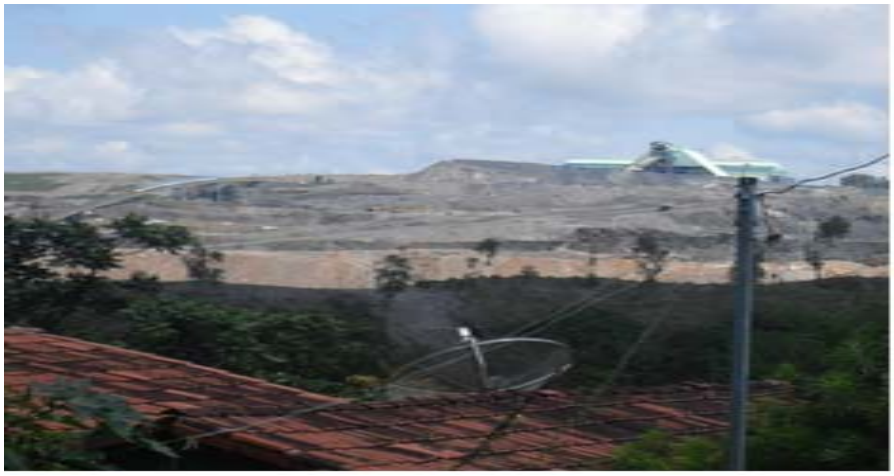

Figura 3: Ilustração do bairro Amoreiras II em relação à região de mineração. Fotografado por nossa equipe em visita ao bairro em novembro de 2012. A distância da primeira casa do bairro Amoreiras em relação à mineradora é de aproximadamente 164m.

A partir da consolidação das fichas do relatório do Programa Saúde da Família em 2012 (PSF), soube-se que a população pertencente aos PSFs Amoreiras e Chapadinha era composta de 4.193 e 4.332 habitantes, respectivamente (ANEXO II). O bairro Paracatuzinho foi escolhido por se tratar de um bairro de padrão socioeconômico bastante semelhante aos bairros pertencentes ao PSF Amoreiras. Tal fato reforçou a ideia de utilizar este bairro como controle no estudo.

Figura 4: Mapa da cidade de Paracatu indicando os bairros estudados e suas respectivas regiões. Fonte: Google Earth, 2012.

As coletas de água do córrego Rico, bem como de solo, foram realizadas no verão e inverno de 2013. Foram escolhidos cinco pontos de coleta no córrego Rico, desde a proximidade da nascente (região de mineração) até pontos mais distantes e próximos de sua foz no rio Paracatu. Vale salientar que o córrego Rico possui seu nascente localizado na região de mineração da cidade de Paracatu (Figura 5), e considerado um recurso hídrico importante do município (IGAM, 2009).

Para a coleta de solo foram utilizados pontos próximos aos da coleta de água a fim de avaliar a concentração de As no solo da região. O mapa contendo as coordenadas geográficas com os pontos de coleta das amostras água e solo estão apresentados na Tabela 2 e Figura 5.

Tabela 2: Coordenadas dos pontos de coleta de água no córrego Rico em Paracatu-MG.

Pontos de coleta	Latitude/Longitude
P1	17°12'41.9" (S) 46°53'27.3"(W)
P2	17°12'55.8 " (S) 46°53'26.2"(W)
P3	17°13'24.5" (S) 46°52'52.3"(W)
P4	17°14'24.8" (S) 46°52'1.3" (W)
P5	17°14'44.6" (S) 46°51'56.0"(W)

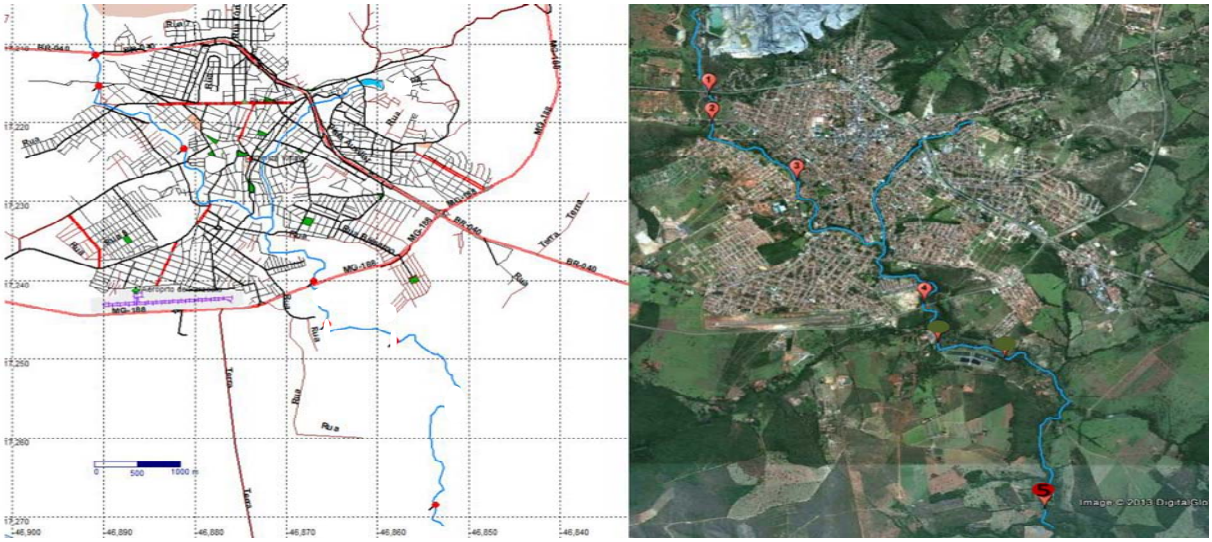

Figura 5: Mapa urbano da cidade de Paracatu-MG e os cinco pontos de coleta no córrego Rico em vermelho. Dados obtidos a partir do georeferenciamento realizado pela equipe no ano de 2012. Sobreposição de mapa - Google Earth, 2012.

3.1.2 Reagentes

Foram utilizados reagentes de elevado grau de pureza, no mínimo grau analítico P.A, exceto o HNO_3 que foi previamente purificado utilizando um destilador sub-boiling de quartzo Kurner (Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha) para eliminação de impurezas. Para o preparo das soluções foi utilizado água do Tipo I (ultrapura) obtida em sistema de purificação Milli-Q Gradiente (Millipore, Bedford, USA).

Os frascos e todos os materiais utilizados no preparo das soluções foram previamente descontaminados em banho de com HNO_3 10% (*v*/*v*) por no mínimo 48hs, e, em seguida, enxaguados em água do Tipo I e posteriormente secos em capela de fluxo laminar (Classe 100), instalada em Sala Limpa Classe 1000, antes do uso, pois a análise de baixas concentrações de metais em qualquer matriz requer uma limpeza especial do material a ser utilizado no preparo das amostras e armazenamento das soluções.

O reagente mono-hidrogenofosfato de amônio ($(NH4)_2HPO_4$ foi adquirido da Sigma (Steinheim, Alemanha), di-hidrogenofosfato de amônio ($(NH4)H_2PO_4$ foram adquiridos da Fluka (St. Louis, EUA). Ródio e (10 mg L^{-1}) e a solução multi-elementar rastreada (10 mg L^{-1}) contendo As foram obtidos da PerkinElmer (Shelton, CT, EUA) e o metanol da J.T. Baker (EUA). Hidróxido de tetrametil-amônio em água (TMAH) 25% (m/v) foram adquiridos da Sigma–Aldrich (St. Louis, EUA).

Todas as soluções estoque das espécies de As foram preparadas na concentração de arsênio de 1000 mg L^{-1} e armazenadas em frascos âmbar em temperatura menor que 4^{o}C, para posterior diluição para o preparo das curvas de calibração.

3.1.3 Coleta e determinação de As em amostras de água do córrego Rico e solo.

a. Solo

A coleta de solo foi realizada por amostragem composta com auxílio de um trado manual (Figura 6). Foi realizada a escavação do solo na profundidade de 0 a 20 cm do solo em vários pontos diferentes. Em seguida, essas amostras foram homogeneizadas em recipiente de plástico, descontaminado e uma fração da

amostra de aproximadamente 500g foi coletada e armazenada em bolsa coletora de solo com tarja de identificação (marca NASCO). As amostras de solo foram secas (em estufa Thermo) com temperatura inferior a 60^{o}C por aproximadamente 48 horas. Em seguida, foi feita a maceração utilizando para isso gral e pistilo previamente descontaminados. A próxima etapa foi a tamisação (peneiramento) das amostras, utilizando para isso uma peneira de náilon de 150µm. Posteriormente, 1,0 g das amostras foram submetidas à extração ácida (10mL de HNO_3 ultrapuro) assistida por micro-ondas CEM modelo MARS 6, conforme método 3051A, da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA, 2007). Em seguida, foi realizada a análise das amostras. Para isso, foi utilizado 0,1mL do sobrenadante e diluído 1000 vezes com HNO_3 1% (v/v) para posterior determinação por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS PerkinElmer Elan DRC II, SCIEX, Norwalk, CT, EUA). O Limite de Detecção do método foi de 20µg L^{-1}. Em todas as análises por ICP-MS foi monitorado o isótopo ^{75}As na quantificação.

Figura 6: Coleta de amostras de solo com auxílio de um trado. Julho de 2013.

b. Água

As coletas das amostras de água foram realizadas em triplicata em cada ponto. Foram utilizados frascos de polipropileno de 1000 mL com tampa (Falcon), tipo *Metal free* (livre de metais).

Para a determinação de As na água, foi utilizado método analítico proposto por (LAWRENCE et al., 2006) com modificações, utilizando espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), modelo Elan DRC II (Perkin-Elmer). Para a diluição foi utilizado 1 mL de amostra de água coletada e completado a 10mL de HNO_3 1% v/v, sendo o Limite de Detecção do método igual a 0,01µg L^{-1}, sendo suficiente para determinação nas amostras analisadas.

3.1.4 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH), da concentração de carbonato de cálcio (dureza da água) e da turbidez

Foram realizadas a determinação do potencial hidrogeniônico e a determinação da concentração de carbonato de cálcio nas amostras de água para avaliar a retenção e ou liberação de metais dos sedimentos para a água (MACEDO, 2003).

Para a determinação do pH das amostras de água, foi utilizado um peagâmetro, marca Digimed, modelo DM-2P.

A determinação da dureza da água foi realizada através do kit de determinação Aquamerk dureza total, por titulação. Conforme descrição no manual do fabricante (Merk ®).

Para a determinação da turbidez das amostras de água foi utilizado um turbidímetro Hanna instruments, modelo HI93703C.

3.1.5 Coleta e análise de material particulado

A coleta de MP foi realizada com o auxílio de dois amostradores de grande volume (AGV) em cada região de estudo, sendo um deles para monitorar partículas totais em suspensão (PTS) e o outro para monitorar material particulado com tamanho de partícula até 2,5um (MP 2,5) (Figuras 7 e 8). A captura de MP 2,5 foi utilizada com a finalidade de obter resultados mais consistentes em relação aos efeitos tóxicos que o As pode causar, pois apresenta uma maior capacidade de atravessar as barreiras fisiológicas e causar algum efeito tóxico (COSTA, 2008).

Para nos orientar quanto à presença de ventos, umidade e temperatura local, foi utilizado como referência o sistema de monitoramento do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC – INPE) e da Estação Meteorológica da Faculdade FINON em Paracatu-MG.

Os amostradores foram expostos por 24 horas em cada região, e a calibração foi realizada no local avaliado. O filtro utilizado no monitoramento foi de fibra de vidro, conforme recomendações do fabricante (ENERGÉTICA, 2012).

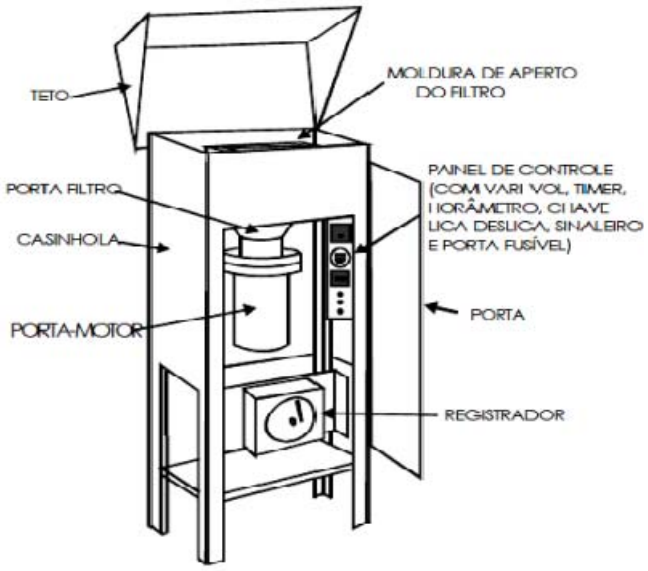

Figura 7: Amostrador de grande volume para captação de partículas totais em suspensão (PTS). Fonte: (ENERGÉTICA, 2012).

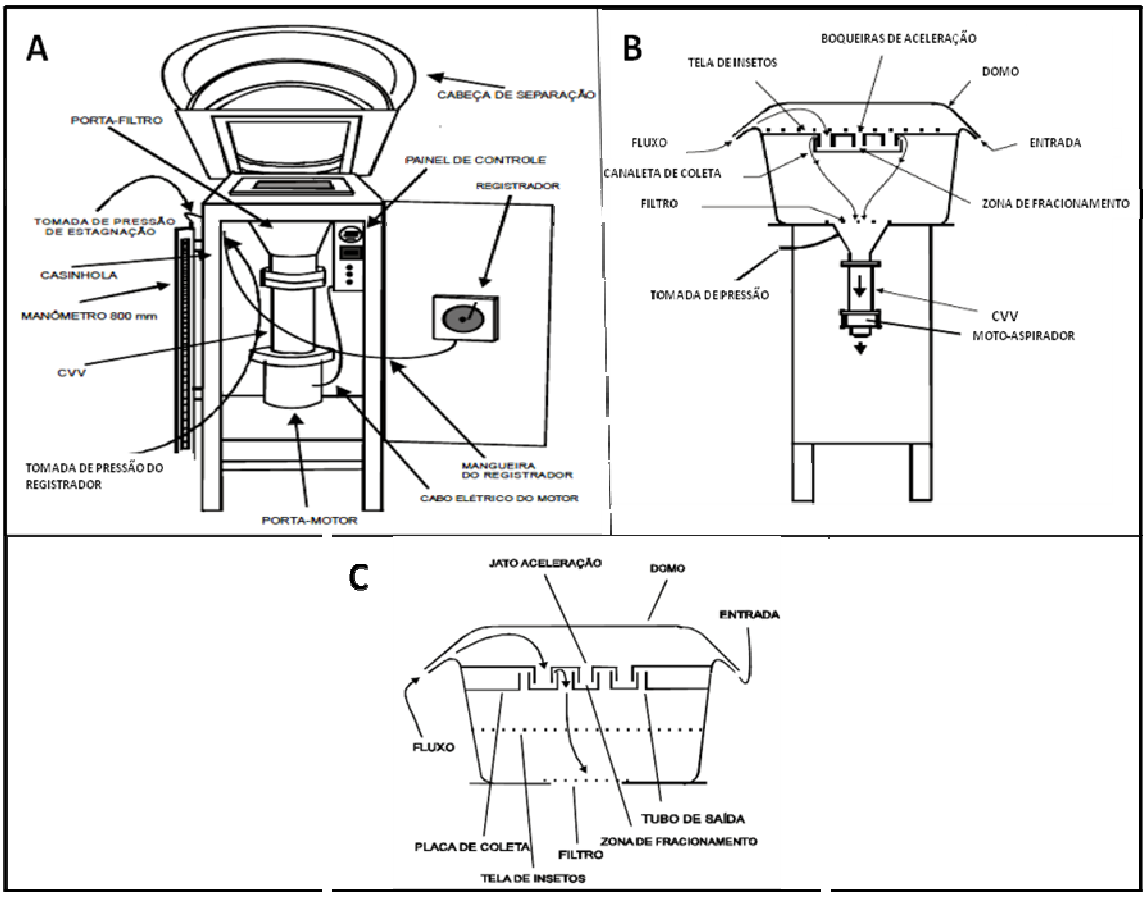

Figura 8: Amostrador de grande volume para captação de MP 2,5µm. Em A amostrador com porta aberta mostrando o registrador e filtro. Em B modo de funcionamento. Em C compartimento da cabeça de separação. Fonte: (ENERGÉTICA, 2012).

Após o período de amostragem, os filtros foram removidos e levados para o laboratório para determinação da massa de MP de cada região (Figura 9). Os filtros foram secos por 48h e pesados, antes e após o recolhimento do MP, sendo que esta diferença de peso correspondeu à massa de MP coletado. Foi realizado o cálculo da vazão de ar que cada equipamento realizou, bem como a quantidade de MP por m^3 de ar em cada região.

Figura 9: Amostrador de grande volume antes e após a coleta de material particulado. Janeiro de 2014.

Em seguida, as partículas foram submetidas à digestão ácida assistida por micro-ondas CEM modelo MARS 6, conforme método 3051A, da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA, 2007), utilizando para isso 10mL de HNO_3 ultrapuro. Após a digestão, uma alíquota de 0,5 mL do sobrenadante foi completado a 10mL com HNO_3 2%. Os elementos químicos foram analisados por Espectrometria de Massas com fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).

3.2 Estudo II

3.2.1 Biomonitoramento humano ao As

O biomonitoramento humano foi realizado através da determinação de As em amostra de urina e unha desta população, além de água utilizada para o consumo humano.

3.2.1.1 Casuística

A coleta das amostras para avaliação da exposição humana ocorreu após a aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto (FCFRP-USP) protocolo nº 337 de 2014 (ANEXO III) e com a assinatura do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido pelos voluntários da pesquisa. Foi garantida a liberdade dos sujeitos da pesquisa em recusar a participar ou retirar seu consentimento em qualquer fase da pesquisa, sem penalização alguma.

A seleção dos voluntários foi realizada de forma aleatória e foi constituída por 300 pessoas por região. Foram formados dois grupos de estudo: moradores que residem em uma região próxima da fonte de exposição (mineração), denominada de região do PSF Amoreiras, composta por uma população de 4.193 pessoas e distante 596m da região de mineração, e uma região mais distante e denominada de região do PSF Chapadinha, composta por uma população de 4.332 pessoas e distante 3.960m da fonte de exposição (ANEXO II), a fim de totalizar 600 pessoas para este estudo (SAKUMA, 2010), obedecendo aos critérios de inclusão e exclusão abaixo:

Critérios de inclusão: foram incluídos neste estudo pessoas que residiam em Paracatu por 20 anos ou mais.

Critérios de exclusão: gestantes e lactantes, crianças, pessoas que residem em Paracatu por menos de 20 anos, e aqueles que não concordaram em participar do estudo ou não assinaram o “Termo de Consentimento Livre e Esclarecido”.

A urina dos indivíduos foi coletada pelos próprios voluntários em suas residências. Foi coletado o volume aproximado de 15 mL de urina em tubos coletores de 50mL tipo Falcon. A coleta foi realizada na parte da manhã (primeira urina do dia).

Neste sentido, os frascos coletores foram entregues aos participantes da pesquisa em um dia, e no outro dia pela manhã, os pesquisadores do projeto voltaram à residência para buscar o frasco com a amostra. As amostras foram acondicionadas em freezer -20 ºC, localizado no PSF de cada região, e em seguida, foram enviadas para o laboratório de toxicologia e essencialidade de metais da FCFRP, onde foram acondicionadas em freezer -80 ºC. A análise laboratorial das amostras biológicas ocorreu por um período médio de 12 meses, no qual as amostras foram unicamente utilizadas para o desenvolvimento deste projeto. Em seguida, as amostras foram embaladas em sacos plásticos apropriados para descarte de materiais biológicos (risco biológico), lacrados e entregues para o sistema de coletas da Prefeitura da cidade de Ribeirão Preto para incineração.

Além da coleta da urina, também foi realizada coleta de amostras de unha. Para coleta das amostras de unha, foi fornecido um cortador de unha e antes da coleta foi solicitado ao participante da pesquisa prévia limpeza com água e sabão. Foram coletadas amostras de unha do dedo indicador e do dedo polegar, das duas mãos do voluntário. A coleta foi realizada pelo próprio voluntário. A unha coletada foi armazenada em frasco coletor de 2 mL (frasco tipo Eppendorf) e foi enviada ao laboratório de toxicologia e essencialidade de metais (FCFRP-USP) para análise.

A coleta das amostras de urina e unha foi acompanhada do preenchimento de um questionário, que nos auxiliou com uma contribuição indireta na análise dos resultados como: idade, sexo, tempo de residência na cidade, bairro em que reside, devido à distância da mineração, consumo alimentar, tais como: verduras e frutas produzidas em suas residências, tipo de água utilizada para o consumo alimentar, carnes, ovos e peixes produzidos na cidade (SAKUMA, 2010).

3.2.1.2 Coleta e determinação de As na urina

A metodologia de coleta das amostras utilizou a primeira urina do dia, a fim de minimizar possíveis interferências oriundas de efeito da dieta, hidratação e diurese (FILLOL et al., 2010). As amostras de urina dos voluntários de pesquisa foram coletadas em tubos de polietileno (frasco coletor) e estocadas em freezer à -20^{o}C afim de manter a valência das espécies quando a finalidade do estudo é a especiação química. Em seguida, as amostras foram diluídas em HNO_3 1% e estocadas em freezer -80^{o}C. Ao total foram coletadas 600 amostras de urina, sendo 300 de voluntários do PSF Amoreiras e 300 do PSF Chapadinha.

A determinação de As-t em urina foi escolhida por ser o indicador biológico mais adequado para a avaliação da exposição recente ao As (SAKUMA, 2010; HUGLES, 2006). A determinação da concentração de As na urina foi realizada de acordo com o método descrito previamente por (BATISTA et al., 2009) com modificações. Foram adicionados 500µL de amostra em um tubo cônico de 15 mL contendo 0,5 % (v/v) $HNO_{3;}$ 0,005% (v/v) Triton X-100. Em seguida, a análise das amostras foi realizada por ICP-MS. Foi utilizado o elemento químico Ródio (Rh) como padrão interno. O Limite de Detecção do método foi de 1,0µg L^{-1}. Devido a alta concentração de cloreto nas amostras de urina foi utilizado o ICP-MS, no modo DRC (Modo de Cela de Reação Dinâmica), para minimizar a interferência isobárica do $^{40}Ar^{35}Cl$. O controle de qualidade dos resultados foi feito através da determinação da concentração de As em material de referência certificado da *National Institute of Standards and Technology* (NIST) 2670a, sendo que não houve diferença estatística entre o valor alvo fornecido pelo material de referência e a concentração obtida no estudo pelo método utilizado.

3.2.1.3 Coleta e determinação de As em unha

A coleta das amostras de unha foi realizada com o auxílio de um cortador fornecido por nossa equipe. Antes de iniciar a coleta foi realizada prévia limpeza das unhas com água e sabão. Foram coletadas amostras de unha do dedo indicador e do dedo polegar de ambas as mãos do voluntário. A unha coletada foi armazenada em frasco coletor de 2 mL (tipo Eppendorf). Foram coletadas 300 amostras de voluntários do PSF Amoreiras e 300 amostras de voluntários do PSF Chapadinha.

As amostras de unha coletadas foram pesadas (10 a 20mg) em frascos cônicos de 15mL, sendo então previamente lavadas em acetona / água ultra pura / acetona, e secas em capela de fluxo laminar. Posteriormente, 1mL de solução de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) 25% (m/v) foi utilizado para solubilização das amostras overnight em temperatura ambiente. Em seguida, o volume foi completado a 10mL com solução contendo HNO_3 1%v/v para posterior determinação por ICP-MS, conforme método modificado de (BATISTA et al., 2009) com modificações. Foi utilizado Rh como padrão interno para as analises por ICP-MS. O Limite de Detecção do método foi de 1ng g^{-1}.

3.2.1.4 Determinação da concentração de creatinina urinária

A determinação da concentração de creatinina urinária foi utilizada para corrigir a concentração de As na urina, através do emprego do Kit diagnóstico (CREATININA Labtest®), conforme procedimento descrito pelo fabricante (diluição de 1:20 com água ultrapura). As absorbâncias do teste e padrão foram monitoradas a 510nm por espectrofotômetro visível de duplo feixe Micronal- modelo Ajx 6100.

3.2.2 Especiação química em amostras de urina

Foram realizados estudos de especiação química em amostras de urina selecionadas aleatoriamente, sendo no total nove amostras analisadas.

A especiação química de As em amostras de urina foi realizada empregando o método de separação cromatográfica e de extração (preparo de amostras) para a determinação das seguintes espécies: arsenobetaína (AsB), As^{3+}, ácido dimetil arsínico (DMA), ácido monometil arsônico (MMA) e As^{5+} . Foi utilizado material de referência certificado da National Institute of Standards and Technology (NIST 2670a) para averiguação do controle de qualidade dos resultados para rastreabilidade do processo de análise por HPLC-ICP-MS. Para isso, foi feita a soma das concentrações das espécies obtidas e comparados com o valor alvo de concentração fornecido pelo material de referência, sendo que não houve diferença estatística entre os valores, confirmando assim a boa performance do método. Para isto, foi utilizado o método proposto por Batista et al. 2012, com modificações.

As espécies de As em urina foram separadas utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC (PerkinElmer L-200, SCIEX), acoplada a um Espectrômetro de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS PerkinElmer, SCIEX, Norwalk, CT, EUA), operando com argônio de alta pureza (99,999%, Praxair - White Martins, Brasil). O eluente do HPLC é introduzido diretamente no nebulizador do ICP-MS através de tubos “PEEK” (1,59mm o.d.).

Foi utilizada uma coluna de troca iônica PRP-X100, 4,6x150mmx5µm PEEK Hardware, Hamilton Company, Reno, NY, USA). O processo de preparo da amostra para posterior injeção no HPLC seguiu as seguintes etapas:

A- 0,5mL de amostra + extrator (1 mL Metanol 10% v/v+ 2% v/vHNO_3);

B- Agitação em Vórtex (1 min) + Extração em banho ultrassônico (2 min);

C- Volume completado a 10 mL com água ultrapura.

D- Filtração do sobrenadante (Filtro de celulose de 0,2 µm);

E- 100µL de injeção para análise por HPLC-ICP-MS;

As espécies de As foram eluídas em modo isocrático, sendo a fase móvel constituída por 2% metanol e 98% de tampão fosfato 10mM (diidrogeno fosfato e monohidrogeno fostato) e eluição a 1,0mL/min.

Foi feita a determinação da concentração das espécies de As estudadas no Material de Referência. Para isso, foi feita a soma das concentrações das espécies obtidas e comparados com o valor alvo de concentração fornecido pelo material de referência, sendo que não houve diferença estatística entre os valores, confirmando assim o bom desempenho do método aplicado.

3.2.3 Determinação de As em amostras de água de beber

Amostras de água para o consumo humano (torneira ou filtrada) foram coletadas das residências dos voluntários de pesquisa e seguiram os mesmos procedimentos do item 4.1.3 – b. Foram utilizados frascos de polipropileno com tampa (Falcon), *Metal free* (livre de metais).

Para a determinação de As na água foi utilizado método analítico proposto por (LAWRENCE et al., 2006) com modificações, utilizando espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), modelo Elan DRC II (Perkin-Elmer).

As amostras de água foram diluídas na proporção de 1:10 com HNO_3 2% (v/v) e diretamente injetadas no ICP-MS para determinação.

3.3 Estudo III – Remediação ambiental através da adsorção química de As em amostras de água, utilizando nanopartículas magnéticas de δ-FeOOH

A síntese de δ -FeOOH foi realizada pelo Prof. Dr. Márcio Pereira da UFVJM conforme (PEREIRA et al., 2011). A Figura 10 apresenta uma fotomicrografia de caracterização do nanomaterial obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) modelo JEOL JEM 2000EXII, realizado em colaboração com o Prof. Dr. Luiz Oliveira do Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Este estudo utilizou uma aplicação deste nanomaterial sintetizado como adsorvente em amostras de água adicionada propositalmente e em amostras reais de água do córrego Rico em Paracatu-MG.

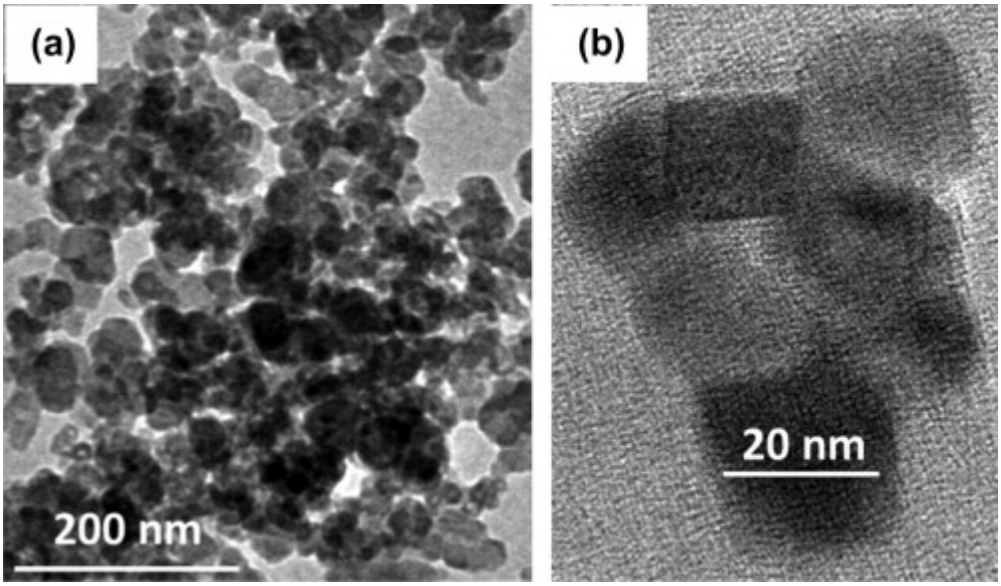

Figura 10: Imagens de nanopartículas de δFeOOH obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). A-200nm e B-20nm. Fonte: FARIA et al., 2014

3.3.1.1 Isoterma de adsorção

Ensaios de adsorção foram realizados à temperatura de 25 ± 1 ° C e pH de 7 ± 0,3 (ajustado com NaOH ou HCl 0,1 M). Foram utilizados 40 mL de solução de As com um intervalo de concentração de 0 a 20 mg L^{-1}. Em seguida, 10 mg de nanopartículas magnéticas de δ-FeOOH foram adicionados às soluções de As acima. As análises do equilíbrio foram realizadas em temperatura constante (25 ± 1 ° C) durante 24 h. Em seguida, a solução da amostra foi separada por um magneto externo. As concentrações iniciais e finais de As foram determinadas utilizando um Espectrômetro de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) ELAN DRC II (PerkinElmer Life and Sciences Analítica. EUA). A quantidade específica de As adsorvida foi calculada a partir da seguinte equação:

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{m}$$

onde q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção de equilíbrio, c_0 e c_e (mg L^{-1}) são as concentrações iniciais e de equilíbrio do adsorvente em solução, respectivamente, V é o volume (L) de solução de As e m é a massa (g) de adsorventes utilizados nos experimentos.

3.3.1.2 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção de As foi realizado através da variação do tempo de reação. Para isso 10 mg de nanopartículas de δ-FeOOH foram misturadas com 40 mL de 2,5, 5, 10 ou 20 mg L^{-1} de As. As soluções ficaram em contato com as nanopartículas de δ-FeOOH por um período de 0–360 min. Após este período foi

então analisada a concentração de As nas amostras utilizando para isso um Espectrômetro de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). Foi realizado então o estudo do tempo de adsorção do As pelas nanopartículas.

3.3.1.3 Efeito do pH

Foi realizado um estudo de influência do pH na adsorção de As. Para isso, foi utilizado 10mg de nanopartículas em um frasco e em seguida foi adicionado 40mL de solução de As 10 mg L^{-1} . Os valores de pH na solução aquosa foram ajustados para 5, 7 ou 9 utilizando para isso HCl 0,01 mol/L ou NaOH 0,01 mol/L. As soluções ficaram em contado com as nanopartículas por um período de 0–360 min. A determinação da concentração de As na solução residual foi realizada utilizando o equipamento ICP-MS.

3.3.1.4 Efeito do ânion comum

Para avaliação do efeito de ânion comum, foi realizado o estudo de interferência dos íons no processo de remoção de As utilizando as nanopartículas. Para isso, foi adicionado em um frasco solução de As 10mg L^{-1} na presença de $NaNO_3$ na concentração de 0, 50 e 500 mg L^{-1} e as nanopartículas (10mg) por um período de 0-360 min. A determinação da concentração de As na solução residual foi realizada por ICP-MS.

3.3.1.5 Aplicação do nanocomposto δ-FeOOH em amostras de águas do córrego Rico

As condições otimizadas no processo de adsorção de As por δ-FeOOH em amostras de água contaminada do córrego Rico foram: pH=7,0 a 25 ºC e 8hs para o tempo de adsorção. Foi utilizado 10mg de nanomaterial. Em seguida, as amostras de água foram centrifugadas a 100rpm para a separação do nanomaterial. Posteriormente foi realizada a quantificação de As nas amostras de água por ICP-MS.

3.4 Análise estatística

Os valores encontrados para As, tanto em material particulado quanto em água, solo, unha e urina, foram comparados aos valores de referencia da ATSDR e CONAMA. Foi feita uma comparação entre os valores obtidos nas amostras de MP analisadas de acordo com a localização geográfica (próximo ou distante da região de mineração). Para isso, foi realizado um teste *t* de comparação entre as duas regiões, considerando $p<0,05$. Posteriormente, foi realizado um modelo de regressão linear (Spearman) entre a concentração de As presente nas amostras de urina e unha em função da concentração de As na água da residência dos voluntários. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa "GraphPad Prism for Windows" versão 6 (GraphPad Software, San Diego, Califórnia, USA). Foi utilizada estatística descritiva (média, mediana, mínimo, máximo e percentis) para as amostras de urina, unha e água de consumo humano. Para isso, foi utilizado o programa excel (Office 2010, Microsoft®).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo I

4.1.1 Determinação da concentração de As em amostras de água do córrego Rico e em solos da região

É considerada potável a água isenta de microrganismos patogênicos, bem como livre de bactérias indicadoras de contaminação fecal, cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde (Brasil, 2004, Brasil, 2011). Tais parâmetros são estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução 357/2005, na qual determina que a concentração máxima de As total (As-t) em águas de classe 2 não ultrapasse 10μg L^{-1}.

Para este estudo, foram analisadas amostras de cinco pontos ao longo do córrego Rico em Paracatu. Foi realizada a determinação de As-t em amostras de água do córrego Rico e solo coletado próximo aos pontos de coleta de água.

A Tabela 2 apresenta os valores das concentrações de As nas amostras de água e solo coletados em cinco pontos do córrego Rico, bem como alguns parâmetros físico-químicos para amostras de água.

Tabela 3: Concentração de As em amostras de água superficial, solo e parâmetros físico-químicos coletados nos cinco pontos ao longo do córrego Rico em Paracatu-MG. Valores expressos como média e desvio padrão, n=.30 amostras (As em solo e água).

	Verão 2013					**Inverno 2013**				
	P1	P2	P3	P4	P5	P1	P2	P3	P4	P5
As Água (µg L^{-1})	8,8±0,4	9,3±0,2	4,4±0,2	5,8±0,2	30,3±1,1	20,4±0,4	15,4±0,5	10,5±0,7	16,2±0,4	72± 7
pH	6,0	6,5	6,9	7,1	7,1	6,4	6,8	7,1	7,0	7,1
Dureza (mg L^{-1})	94	88	29,0	40,0	47,0	49,0	41,0	19,0	35,0	48,0
Turbidez (UNT)	1,7	0,87	2,1	1,0	3,0	3,5	8,3	1,6	0,71	2,1
As Solo (µg g^{-1})	1501±124	1544±122	957±86	651±64	497±49	1668±110	1256 ±110	713±67	424±36	344±34

P= ponto de coleta

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, pode-se observar que no verão de 2013 o ponto 5 apresentou valor de As em água alterado (acima de 10µg L^{-1}), ao passo que inverno de 2013 os pontos 1 e 5 apresentaram alteração. O ponto 1 refere-se a coleta mais próxima à nascente do córrego (que se situa dentro da área de mineração). Tal fato pode explicar o motivo pelo qual a concentração de As ficou acima do limite estabelecido pelo órgão ambiental (CONAMA). Outra hipótese se deve ao fato de que nesta região o solo é rico em arsenopirita, o que explica maiores concentrações de As em amostras de solo nas proximidades da mineradora.

O alto valor de As encontrado em água no ponto 5 pode ser explicado pelo fato de que elevadas concentrações de As no solo podem comprometer a qualidade das águas, podendo este ser lixiviado através do solo. Apesar de o pH não ter apresentado alteração de acordo com a resolução CONAMA, observa-se que as águas em geral são ligeiramente ácidas, o que é característico de regiões de mineração, onde a concentração de As é mais elevada e tende a formar complexos ácidos.

Os valores de As em solo estão acima dos valores de referência para As em solo preconizados pela Resolução CONAMA 460 de 2013 (15 µg g^{-1} de As).

4.1.2 Determinação da concentração de As em amostras de material particulado (MP) do ar atmosférico da cidade de Paracatu-MG

Os valores encontrados de MP e a concentração de As neste MP estão apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4: Valores médios de material particulado (MP) e concentração de As neste MP no ar atmosférico da cidade de Paracatu. Resultados expressos como média e desvio padrão.

Concentração total de MP - Média anual			
	µg MP*/m^3	**µgAs/g MP***	**ng As/m^3**
PTS	143 ± 11	86 ± 7	12,4 ± 0,9
PM 2,5	27,6 ± 1,6	102 ± 9	2,9 ± 0,1

*MP=material particulado

Tabela 5: Valores médios de material particulado (MP) e concentração de As neste MP de acordo com a sazonalidade no ar atmosférico da cidade de Paracatu. Valores expressos como média e desvio padrão.

	Inverno 2013			Verão de 2014		
	µg MP*/m^3	**µgAs/g MP***	**ng As/m^3**	**µg MP*/m^3**	**µgAs/g MP***	**ng As/m^3**
PTS	138 ± 11	74 ± 5	10,2 ±0,8	149 ± 11	98 ± 5	14,5 ± 1,1
PM 2,5	21,5 ± 1,2	98 ± 7	2,1 ± 0,2	33,8 ± 1,7	107 ± 6	3,7 ±0,2

*MP=Material Particulado

Tabela 6: Valores de material particulado (MP) no ar atmosférico de diferentes regiões da cidade de Paracatu e concentração de As neste MP. Resultados expressos como média e desvio padrão.

Região de exposição	**Inverno 2013**			**Verão de 2014**		
	µg MP*/m^3	**µgAs/g MP***	**ng As/m^3**	**µg MP*/m^3**	**µgAs/g MP***	**ng As/m^3**
PSF Amoreiras						
PTS	139 ± 11	115± 8	16,0±1,2	150±12	118±8	17,3±1,3
PM 2,5	19,0± 1,2	132± 9	2,6±0,2	30,6±1,8	123±10	4,6±0,2
PSF Chapadinha						
PTS	136±11,0	32,6±2,6	4,4±0,4	147± 11	77± 6	11,6± 0,8
PM 2,5	23,9±1,4	63±4	1,5±0,1	36,9± 1,8	90± 9	2,8±0,2

*MP=Material Particulado

Os valores da quantidade de MP no ar atmosférico estão de acordo com a resolução vigente (ATSDR 2005). Exceto no verão de 2014 que a quantidade de material particulado do tipo PTS na região do PSF amoreiras, e MP 2,5 na região do PSF chapadinha foram maiores que o valor máximo recomendado. Os valores de PTS devem estar abaixo de 150 μg/m^3 de ar e em relação ao MP 2,5 como ainda não há uma resolução específica no Brasil, foi feita a comparação com valores de referência MP10 que preconiza quantidade de 35 μg/m^3 de ar. Porém, quando analisamos a concentração de As no MP da região do PSF Amoreiras (próximo da região de mineração) tanto para PM 2,5 quanto para PTS, observamos que os valores encontrados são maiores que os observados na região do PSF Chapadinha. Portanto, sugere-se que essa maior exposição da população da região do PSF Amoreiras em relação à região do PSF Chapadinha ocorre devido ao processamento para a obtenção de ouro próximo a região de mineração.

Fazendo-se uma comparação entre os valores de PTS e PM 2,5 entre as duas regiões, observa-se que há diferença significativa entre os valores da concentração de As no MP de cada região, demonstrando que a região do PSF Amoreiras possui concentração de As superior a região do PSF Chapadinha, e consequentemente, maior exposição ao referido elemento em estudo.

Os valores de referência para As no ar atmosférico estão dentro do preconizado pela ATSDR (2005), que considera valores de 1 a 3 ng As/m^3 de As em locais remotos e 20 a 100 ng As/m^3de As em áreas urbanas. Porém, estudos mostram que a mortalidade e o risco de câncer de pulmão são significativamente maiores em áreas onde a concentração de As no ar é igual ou superior a 1,77 ng/m^3 (YOSHIKAWA et al., 2008).

As concentrações de As observadas em MP coletados no verão de 2014 foram maiores que as encontradas no inverno de 2013 (Tabela 4). Além disso, a literatura relata que no verão as pessoas realizam atividades ao ar livre com maior frequência, quando comparado ao inverno**,** e isso pode contribuir para uma maior exposição humana ao elemento em estudo (FILLOL et al, 2010).

Além do mais, o solo da cidade de Paracatu apresentou concentrações de As naturalmente elevadas, o que de fato pode contribuir para a contaminação da água, e consequentemente a exposição da população.

4.2 Estudo II

4.2.1 Estudo de biomonitoramento por meio da determinação de As-t em amostras de urina e unha da população de Paracatu.

Os valores da concentração de As-t obtidos das amostras de urina e unha da população de Paracatu-MG estão apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Os resultados de urina foram expressos em μg L^{-1} *de As e* μg g^{-1} de creatinina e os de unha em ng g^{-1} de As. As concentrações mínimas para ambas as amostras foram inferiores ao limite de detecção (LOD) do método (1,0μg L^{-1} para urina e 1ng g^{-1} para unha). Já a concentração média de As em urina foi de 13,5 μg L^{-1}. Este valor está dentro do estabelecido pela ATSDR, que preconiza valores para As em urina inferior a 100 μg L^{-1} (ATSDR, 2007). No entanto, três voluntários apresentaram concentração de As superior ao máximo recomendado. Estes valores são superiores aos de uma população da Alemanha que apresentou concentração média de As em urina de 3,9 μg L^{-1} (BECKER et al., 2003).

Entretanto, os resultados expressos por grama de creatinina são relevantes pelo fato da creatinina ter sido utilizada para corrigir e calcular a concentração de As na urina, visto que fatores como hidratação e diurese podem interferir nos resultados (FILLOL et al., 2010; BARR et al., 2005.; IKEDA et al., 2003).

As concentrações de As em urina, quando corrigidas com creatinina apresentaram valores médios de 204 μg g^{-1} de creatinina. Estes valores são superiores aos do estudo de uma população Japonesa, não exposta ocupacionalmente, que apresentou valores médios de As em urina de 126,1μg g^{-1} creatinina (HATA et al., 2007) e superiores os de uma população da Alemanha com valores médios de 3,1 μg g^{-1} creatinina (BECKER et al., 2003).

Os resultados da concentração média de As em amostras de unha foram inferiores ao estabelecido pela ATSDR, que recomenda valores em unha inferior a 1μg g^{-1}. (Tabela 8). No entanto, 19 voluntários apresentaram concentração de As superior a este limite, o que representa um maior risco de exposição.

As concentrações de As em unha no presente estudo variaram de <LD até 31.503 ng g^{-1}, conforme Tabela 8. Estes valores foram superiores aos encontrados em uma população da Europa que apresentaram As em unha com variações de 10 a 2.940 ng g^{-1} (WILHELM et al, 2004). Estes valores também são superiores aos encontrados em uma população brasileira não exposta, com valores de As em unha de 2 a 1000 ng g^{-1} (CARNEIRO et al, 2011).

A determinação de As em unha exerce uma grande vantagem sobre a urina e demais fluidos biológicos, por ser um bioindicador de exposição tardia, podendo ser detectado após 100 dias de exposição. Ao contrário do sangue e urina que são bioindicadores de exposição recente e podem ser eliminados após quatro dias da exposição (WHO, 2001).

Tabela 7: Concentrações de As-t em amostras de urina da população humana de Paracatu-MG.

Concentração de As na população total*									
Valores em µg L^{-1} de urina									
Média	**Mediana**	**Mínimo**	**Máximo**	**Perc. 10**	**Perc. 25**	**Perc. 50**	**Perc. 75**	**Perc. 90**	**Perc. 95**
13,5	10,2	<LOD	430	2,62	5,47	10,2	15,7	25,4	31,1
Valores em µg g^{-1} de creatinina urinária									
204	7,6	<LOD	9210	4,7	12,0	37,6	129	328	872
Concentração de As na população da região do PSF Amoreiras**									
Valores em µg L^{-1} de urina									
14,6	11,3	<LOD	150	2,9	5,5	11,3	17,5	29,8	41,9
Valores em µg g^{-1} de creatinina urinária									
189	38,9	<LOD	7216	4,7	12,8	38,9	142	348	914
Concentração de As na população da região do PSF Chapadinha**									
Valores em µg L^{-1} de urina									
12,4	9,6	<LOD	430	2,4	5,4	9,6	14,4	19,7	26,1
Valores em µg g^{-1} de creatinina urinária									
219	36,8	<LOD	9210	4,7	11,0	36,8	114	291	824

*n= 600 voluntários
**n= 300 voluntários
LOD = limite de detecção

Tabela 8: Concentrações de As-t em amostras de unha da população de Paracatu-MG.

Concentração de As na população total*									
Valores em ng g^{-1} de unha									
Média	**Mediana**	**Mínimo**	**Máximo**	**Perc. 10**	**Perc. 25**	**Perc. 50**	**Perc. 75**	**Perc. 90**	**Perc. 95**
221	32,4	<LOD	31.503	<LOD	<LOD	32,4	142	323	696
Concentração de As na população da região do PSF Amoreiras**									
Valores em ng g^{-1} de unha									
278	31,3	<LOD	31.503	<LOD	<LOD	31,3	131	341	756
Concentração de As na população da região do PSF Chapadinha**									
Valores em ng g^{-1} de unha									
164	34,1	<LOD	10.059	<LOD	<LOD	34,1	154	311	559

*n= 600 voluntários
**n= 300 voluntários
LOD = limite de detecção

Fazendo uma comparação entre as regiões estudadas, não houve diferença significativa nas concentrações de As nas amostras de urina, utilizando o Teste *t*, para 95% de intervalo de confiança. Entretanto, quando comparadas às concentrações de As em amostras de unha de ambas as regiões, observou-se um aumento significativo ($p<0,05$) nas concentrações de As dos voluntários da região do PSF Amoreiras em relação à região do PSF Chapadinha (Tabela 8).

A concentração de As em amostras de água de beber das residências dos voluntários estão apresentados na Tabela 9. Os resultados foram expressos em valores médios, mínimos e máximos em ambas as regiões. Não foram observadas concentrações superiores ao estabelecido pelos órgãos regulamentadores que recomendam 10 μg L^{-1} como valor limite (OMS, 2001). Ao realizar uma comparação entre as regiões, não foi observado diferença significativa na concentração de As ($p>0,05$).

Tabela 9: Determinação de As em amostras de água de beber das casas dos voluntários do estudo. Valores expressos em média, mínimo, máximo e desvio-padrão.

Amostras	**Mínimo**	**Máximo**	**Médio**
Chapadinha	0,42μg L^{-1} ± 0,05	4,52μg L^{-1} ± 0,06	1,94μg L^{-1} ± 0,69
Amoreiras	0,64μg L^{-1} ± 0,06	8,45μg L^{-1} ± 0,08	1,95μg L^{-1} ± 0,77

Foram avaliadas possíveis correlações entre amostras de: urina x água de beber e unha x água de beber (Figuras 11e 12). Pode-se observar correlação com nível de significância para urina x água, sendo $p< 0,05$. O mesmo não ocorreu nas amostras unha x água de beber. Mesmo que as concentrações de As em água estejam dentro do estabelecido, mesmo baixas concentrações de As em água podem contribuir para a exposição humana a este elemento. Estes resultados são

coerentes, visto que a meia-vida biológica do As em urina é de aproximadamente 4 dias e reflete uma exposição recente (ATSDR, 2007). A unha é um bioindicador de exposição crônica e não correlacionou com a água de beber, que reflete exposição recente.

Pode-se observar pela Figura 13 que não houve correlação entre as concentrações de As em amostras de urina x amostras de unha ($p>0,05$), pois a urina é um bioindicador de exposição recente e a unha de exposição crônica.

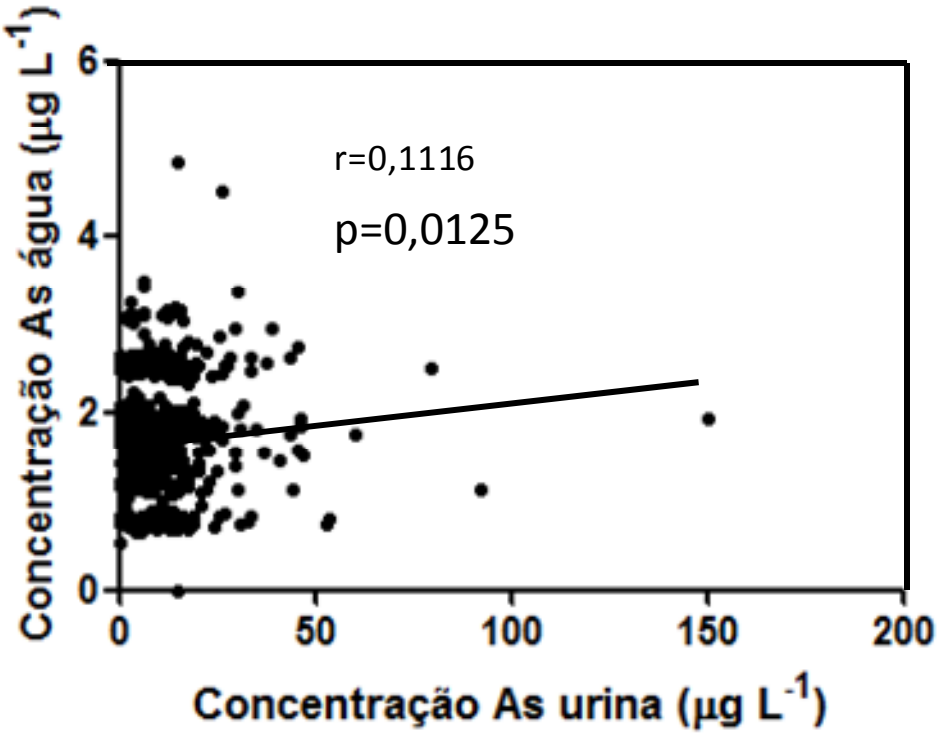

Figura 11: Avaliação de possível correlação entre a concentração de As em amostras de urina dos 600 voluntários de pesquisa e água de beber das residências.

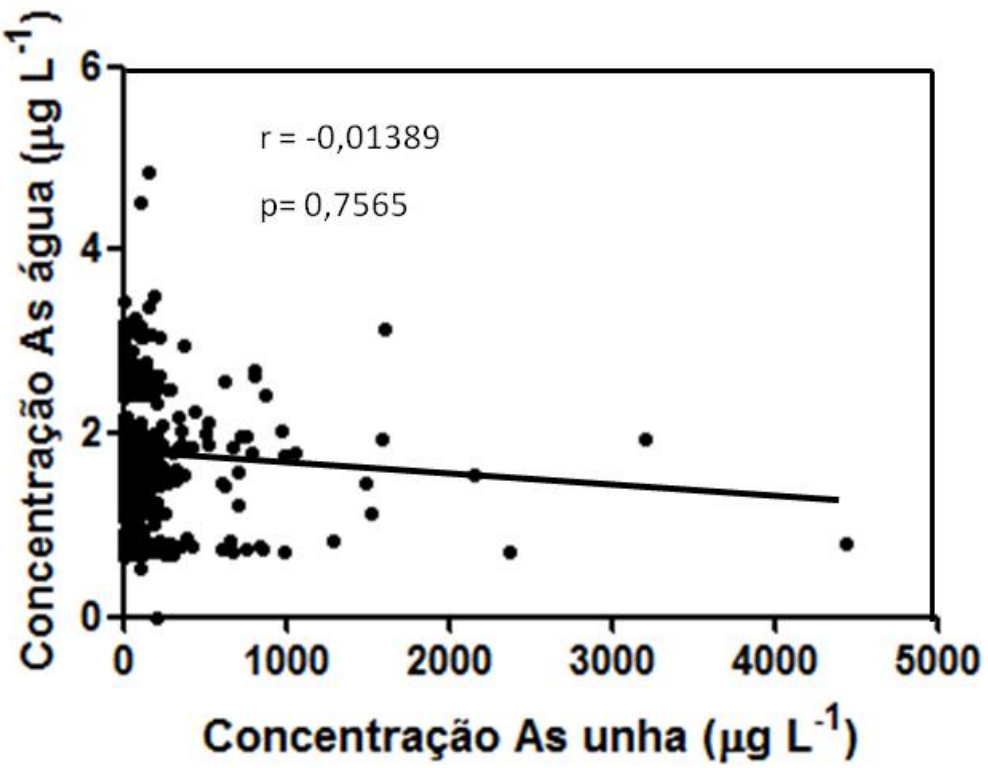

Figura 12: Avaliação de possível correlação entre a concentração de As presente em amostras unha dos 600 voluntários de pesquisa e agua de beber das residências. Não houve correlação considerando p<0,05.

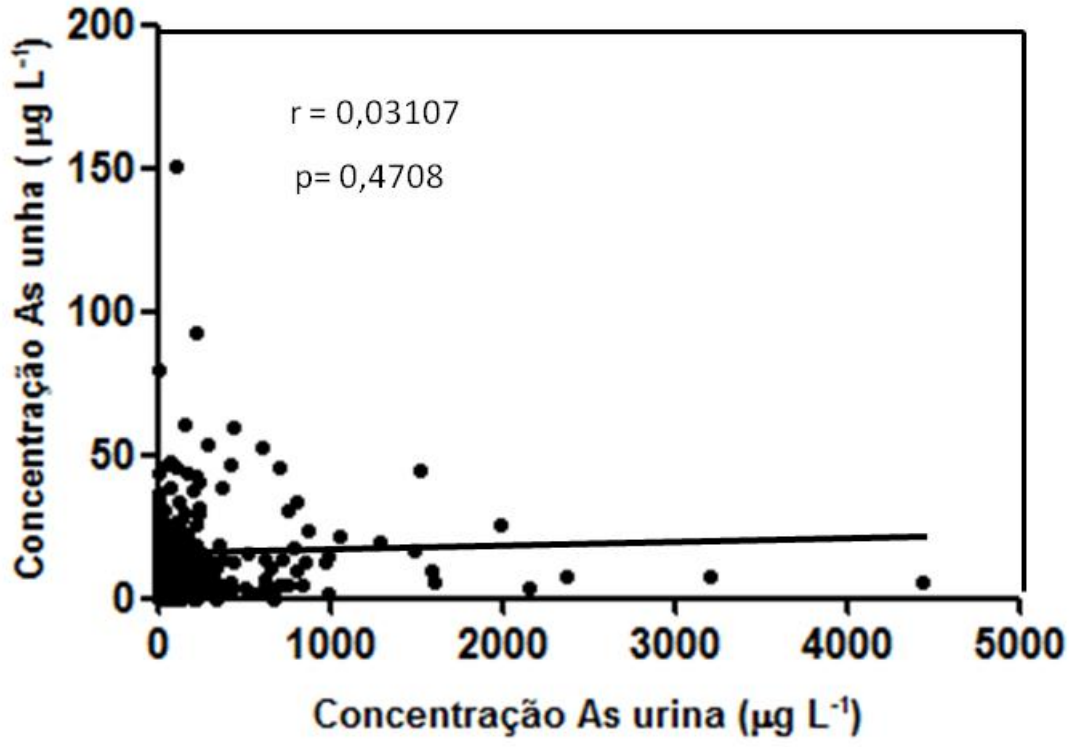

Figura 13: Avaliação de possível correlação entre a concentração de As em amostras de urina e unha dos voluntários do estudo. Não houve correlação entre as amostras, quando considerou p<0,05.

4.2.2 Estimativa de ingestão diária de As pela água de beber

A dieta é uma importante fonte não ocupacional de exposição ao i-As e uma das formas de estimar essa exposição é por meio da determinação da taxa de ingestão diária.

A estimativa da ingestão diária de As presente na água de beber e alimentos pode ser calculada pela seguinte fórmula: EID=CE X M, onde EID significa estimativa de ingestão diária (µg/pessoa/dia), CE é a concentração do elemento químico (As) e M representa a massa de água ou alimento consumido diariamente (GROTTO et al., 2012).

Levando-se em consideração que a concentração média de As em água de beber da população em estudo foi de 1,95 µg/L (Tabela 9) e que a população consome em média 2,5 L de água por dia (LIU et al., 2005), o valor de EID neste estudo para valores médios de concentração da população (das duas regiões) foi de 4,88 µg/pessoa/dia. Fazendo os cálculos com valores máximos de concentração de água, o EID máximo para a região de Amoreiras foi de 21,13 µg/pessoa/dia e para a Chapadinha 11,30µg/pessoa/dia. De acordo com dados estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), o peso corporal médio de um adulto é de 68 kg. Assim, a estimativa de ingestão diária média, levando em consideração a massa corpórea, neste estudo foi de 0,07 µg/Kg/dia em relação ao consumo de água de beber e a estimativa de ingestão diária máxima para as regiões de Amoreiras e Chapadinha foram de 0,31 e 0,17 µg/Kg/dia; respectivamente. Segundo o USEPA, a dose de referência para exposição oral ao As-i e considerada segura é de 0,3µg/kg/dia. Os valores médios observados neste estudo estão abaixo do limite recomendado. Porém, quando calculados os valores de ingestão diária, com a

concentração máxima de As em água de ambas as regiões, percebe-se que em Chapadinha o valor está abaixo do preconizado, ao passo que em Amoreiras o valor está acima do valor considerado seguro pela USEPA. É importante salientar que não foram considerados valores de ingestão diária provenientes do consumo de frutas e verduras, que poderiam aumentar essa concentração.

4.2.3 Estudos de especiação química em amostras de urina

A especiação química de As nas amostras de urina dos voluntários foram realizados para melhor avaliação da exposição humana. A Tabela 10 apresenta os valores obtidos das espécies químicas de As em amostras de 9 voluntários.

A Figura 14 apresenta um cromatograma contendo padrões de espécies de As, bem como os picos de uma amostra real deste estudo (amostras indivíduo I, Tabela 10), onde se observa a sequência de separação cromatográfica. Observa-se no cromatograma no tempo de retenção próximo a oito minutos um pequeno pico que corresponde ao interferente $(^{35}Cl^{40}Ar)^{+}$, que na presente separação não interfere diretamente nos resultados, por não haver nenhuma espécie de As que tenha este mesmo tempo de retenção.

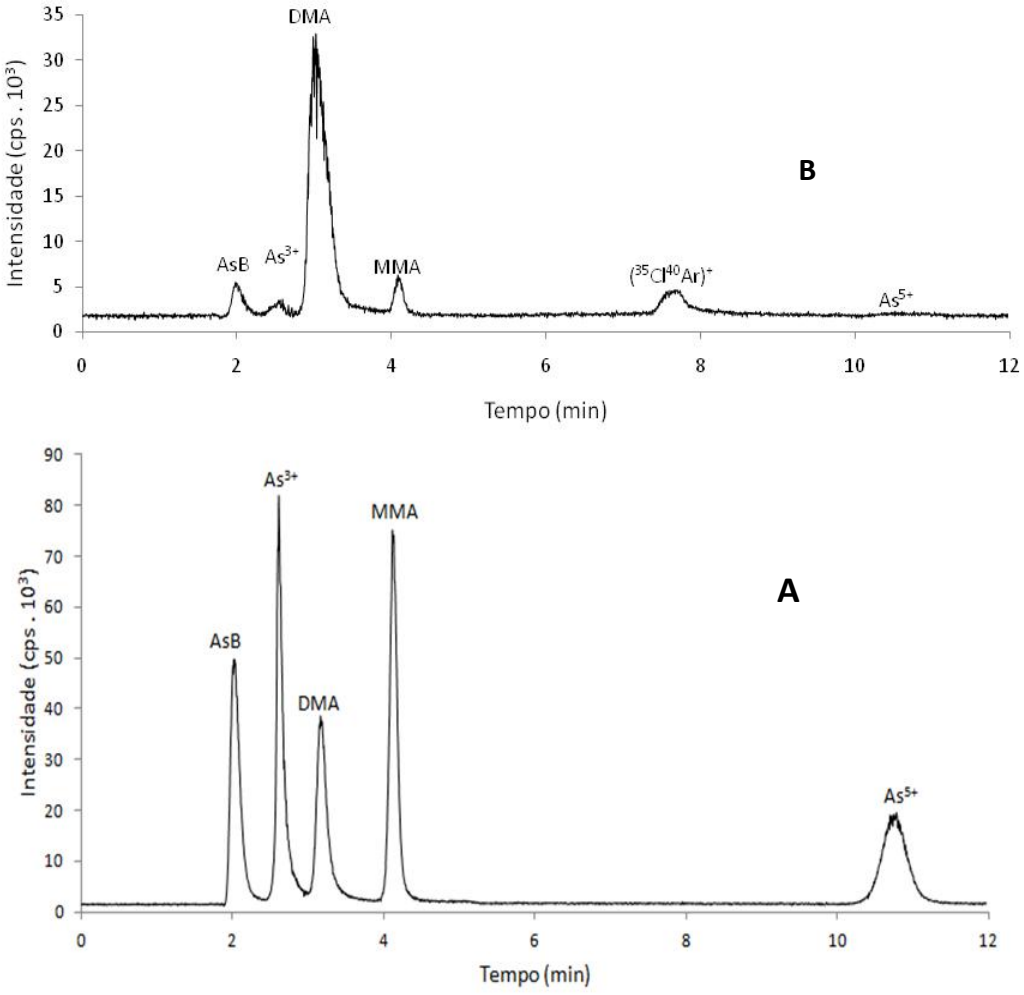

Figura 14: Cromatograma de espécies de As, obtidas pelo acoplamento HPLC-ICP-MS. Cromatograma A- Padrões de 10µg L^{-1} de AsB, $As^{3+,}$ DMA, MMA, As^{5+} e em B cromatograma de uma amostra real de um indivíduo do estudo (Amostra I, detalhes na Tabela 9).

Tabela 10: Especiação química de As em amostras de urina. Os valores observados na separação cromatográfica com o acoplamento HPLC-ICP-MS foram expressos como: média, desvio padrão (DP) concentrações em μg L^{-1}.

Amostra	As^{+3}	DP	DMA	DP	MMA	DP	As^{+5}	DP	AsB	DP	Soma	DP
A	3,11	0,02	35,7	1,15	3,88	0,42	2,96	1,54	22,8	0,22	68	0,02
B	1,65	0,52	31,1	5,43	2,76	0,97	2,28	1,75	1,75	0,86	42,0	6,74
C	1,95	0,16	1,81	0,82	0,89	0,02	2,73	0,81	1,09	0,27	5,45	0,41
D	7,34	0,60	11,6	0,90	2,12	0,77	3,19	0,92	1526	124	1458	125
E	1,14	0,04	17,1	0,79	2,64	0,22	3,21	0,55	1,30	0,50	22,2	0,10
F	0,91	0,06	60	2,06	2,82	0,41	2,98	0,18	1,23	0,03	64	1,68
G	1,52	0,16	19,3	1,31	2,65	0,03	1,66	0,87	0,99	0,29	25,5	1,46
H	3,87	0,29	34,6	0,60	5,76	0,25	1,74	0,55	1,96	0,24	45,2	1,37
I	2,63	0,33	65	1,46	4,87	0,08	3,97	1,11	5,74	0,11	77	1,77
J	1,39	0,02	6,1	0,36	2,63	0,12	3,30	0,24	7,14	0,60	16,7	0,87
L	1,21	0,09	12,3	1,05	1,80	0,71	3,36	0,33	1,00	0,37	14,7	2,21

De acordo com os resultados, os valores de arsenobetaína ficaram todos abaixo de 25 µg L^{-1}, com exceção da amostra D, onde se observa um alto valor (1526 µg L^{-1}). Nota-se também que os indivíduos F e I apresentam os maiores valores de DMA, com concentrações próximas a 60 µg L^{-1}. As concentrações de MMA, As^{+5} e As^{+3} ficaram com valores abaixo de 10 µg L^{-1}.

Os valores de concentração obtidos para as espécies de As nas amostras de urina analisadas demonstram que o DMA foi a espécie que apresentou maior proporção (Tabela 10). Estes resultados são coerentes com os observados por outros autores que mostraram que a exposição ao As-i resulta em detecção de MMA e DMA em urina humana na seguinte proporção: 10–30% As-i, 10–20% MMA e 60–80% DMA (VAHTER, 2000b). Apenas a amostra D apresentou um valor aumentado de arsenobetaína, porém esta espécie está mais relacionada com hábitos alimentares, e geralmente é eliminada de forma inalterada, comprovando que o voluntário provavelmente fez uso de algum alimento com alta concentração de As contendo esta espécie. Todos os outros voluntários apresentaram DMA em maior concentração, comprovando a possível exposição ao As-i.

Cabe ressaltar que apesar da possível contribuição da atuação da mineradora na contaminação por As nos diversos compartimentos ambientais analisados, o solo de Paracatu é naturalmente rico em As (Tabela 3) (ONO et al., 2012), apresentando valores superiores aos preconizados pelas agências governamentais.

Estes resultados confirmam a importância da especiação química em estudos de biomonitoramento humano para identificação da correta fonte de exposição.

4.3 Estudo III

4.3.1 Estudos de remediação ambiental utilizando nanopartículas δ-FeOOH

Para este estudo, foi realizado uma aplicação do nanocomposto δ-FeOOH como adsorvente.

4.3.1.1 Cinética de adsorção de As em nanopartículas δ -FeOOH

O estudo da cinética de adsorção de As utilizando as nanopartículas δ-FeOOH, foi realizado como se observa na Figura 15.

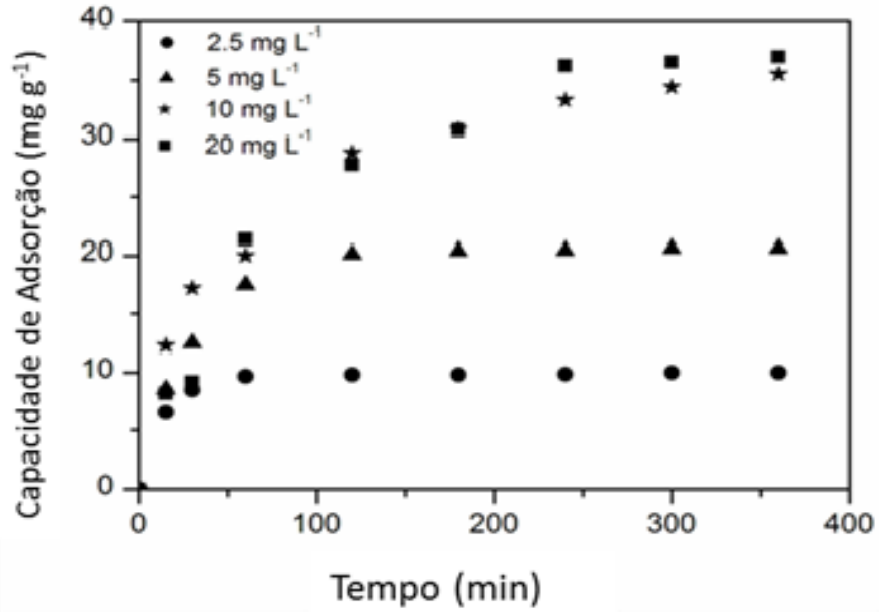

Figura 15: Estudo da cinética de adsorção do As pelas nanopartículas (concentrações de As de 2,5 a 20mg L^{-1}).

O estudo apresenta a taxa de remoção de As, em pH 7, utilizando as nanopartículas de δ -FeOOH. Podem ser observadas taxas de remoção de 97, 84, 50 e 28% do total de As a partir das concentrações iniciais de 2,5; 5; 10 e 20 mg L^{-1}

de solução de As aquoso após 60 minutos de adsorção, respectivamente. Tal fato sugere que o processo de adsorção de As na superfície δ -FeOOH é rápida em concentrações menores e diminui gradualmente em concentrações maiores até atingir o equilíbrio. Isto pode ser devido à grande área superficial de δ -FeOOH, e ao seu pequeno tamanho de partícula.

O estudo demonstra que o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção é dependente da concentração de As (Figura 15). Para baixas concentrações de As, isto é, 2,5 e 5 mg L^{-1}, o equilíbrio é atingido em 1 e 2 hs, respectivamente, enquanto que para as concentrações mais elevadas, 10 e 20 mg L^{-1}, o equilíbrio é atingido após 4 h de adsorção, ou seja, quanto maior a concentração de As maior foi a capacidade de adsorção de δ-FeOOH.

Estes resultados sugerem que a taxa de adsorção inicial é fortemente dependente da concentração inicial de As. A taxa de adsorção inicial é mais rápida quando a concentração inicial de As é menor, devido a um maior número de sítios de adsorção das nanopartículas δ-FeOOH estarem desocupados em baixas concentrações.

A Figura 16 mostra que a reta do gráfico não passa pela origem, o que indica que o processo de adsorção de As pelas nanopartículas é regulado por duas etapas. A primeira parte linear do gráfico com coeficiente angular q_t vs. $t^{1/2}$, sugere a difusão de As superficial a partir da solução para a superfície das nanopartículas δ-FeOOH. A segunda parte da reta teve um menor coeficiente angular q_t vs. $t^{1/2}$, sugerindo a difusão interpartículas e As a partir da solução para os mesoporos de δ-FeOOH. Aumentando a concentração inicial de As (Figura 16) aumentam-se os parâmetros de difusão intrapartícula em ambas as regiões de adsorção, o que indica que a adsorção aumenta à medida que aumenta a concentração de As.

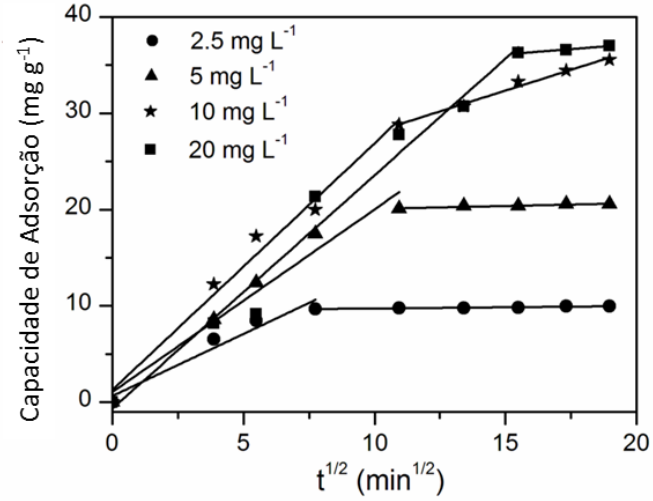

Figura 16: Modelo de difusão de As em δ-FeOOH

4.3.1.2 Efeito do pH na cinética de adsorção de As

O estudo do efeito do pH sobre a adsorção de As pelas nanopartículas δ-FeOOH está apresentado na Figura 17. A capacidade de adsorção de As pelas nanopartículas diminuiu com o aumento do pH da solução (Figura 17), o que pode ser devido, pelo menos em parte, às alterações da força eletrostática existentes entre a superfície de δ-FeOOH e As.

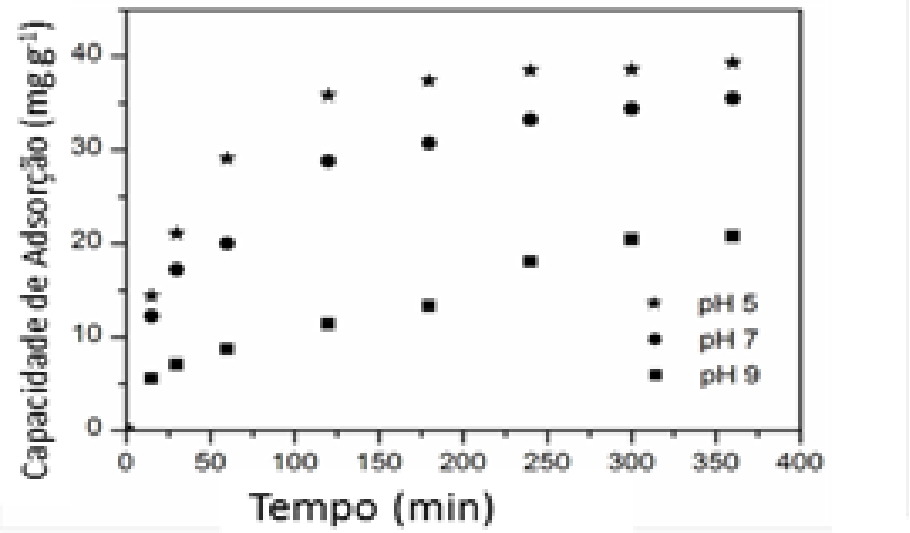

Figura 17: (a) Efeito do pH na adsorção de As em nanopartículas de δ-FeOOH. Concentração inicial de As= 10 mg L^{-1}; Dose de Adsorvente = 0,25 g L^{-1}, Velocidade rotacional = 100 rpm; Temperatura = 25,0 ± 0.5 ^{o}C.

A fim de determinar as alterações nas cargas de superfície δ-FeOOH em função do pH, foi realizado a determinação do potencial zeta. A Figura 18 mostra que o ponto de carga zero (pH_{pzc}) de δ-FeOOH é de 8,4. Assim, em pH 5 e 7, a superfície δ-FeOOH é protonada ($\equiv Fe—OH_2^+$, ≡superfície sólida), o que reflete o potencial positivo de 40 e 18 mV , respectivamente. Isto favorece a força de atração eletrostática com carga negativa, melhorando assim a capacidade de adsorção das nanopartículas δ-FeOOH nestes valores de pH. Em pH 9, ocorre a repulsão entre as cargas negativas da superfície de δ-FeOOH (–2.4 mV) ($\equiv Fe—O^-$) e o íon $HAsO_4^{2-}$, ocorrendo então a diminuição da capacidade de adsorção das nanopartículas δ-FeOOH.

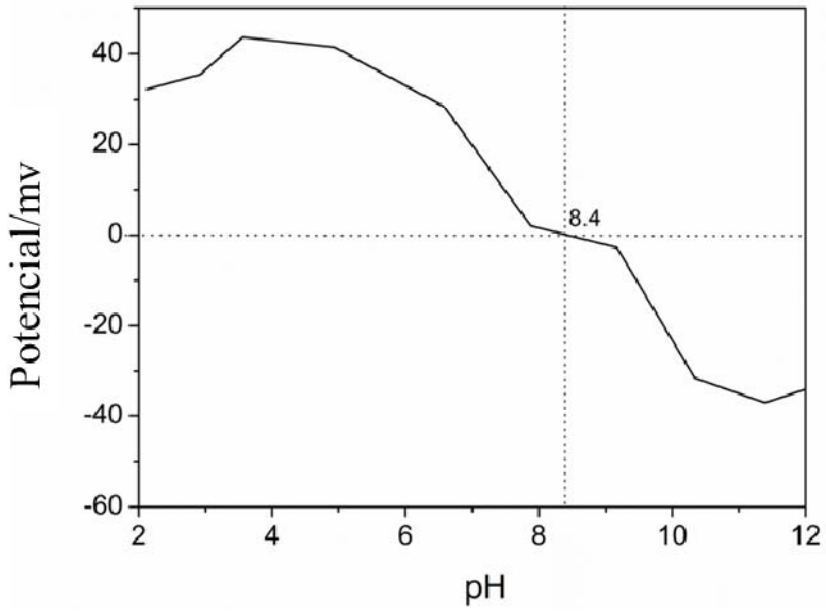

Figura 18: Medida do potencial Zeta para nanopartículas de δ-FeOOH.

4.3.1.3 Efeito da força iônica sobre a adsorção de As

A Figura 19 apresenta o efeito da força iônica sobre a remoção de As pelas nanopartículas. A capacidade de adsorção diminuiu de 37,7 mg g^{-1} na ausência de

nitrato para 29,9 e 29,5 mg g^{-1} na presença de 50 e 500 mg L^{-1} de nitrato. A diminuição da remoção do As pode ser explicada pela ligação dos sítios de adsorção disponíveis de δ-FeOOH. No entanto, quando adiciona $NaNO_3$ na concentração de 50 e 500 mg L^{-1} , a remoção de As praticamente não se alterou, sugerindo que a interação entre a superfície de δ-FeOOH e o As é principalmente devido a esferas internas (complexação das espécies de As na superfície de δ-FeOOH).

Ao mudar a força iônica da solução de As, os íons não adsorvidos foram mais sensíveis à alteração da força iônica do que os íons adsorvidos, uma vez que eletrólitos também podem formar complexos com esferas externas δ-FeOOH através de forças eletrostáticas (ZHENG, 2003). Outro estudo sugere que o mecanismo de adsorção de As em diferentes óxidos de ferro segue uma esfera interna (processo químico) observada pela microscopia de Raman (Müller et al., 2010).

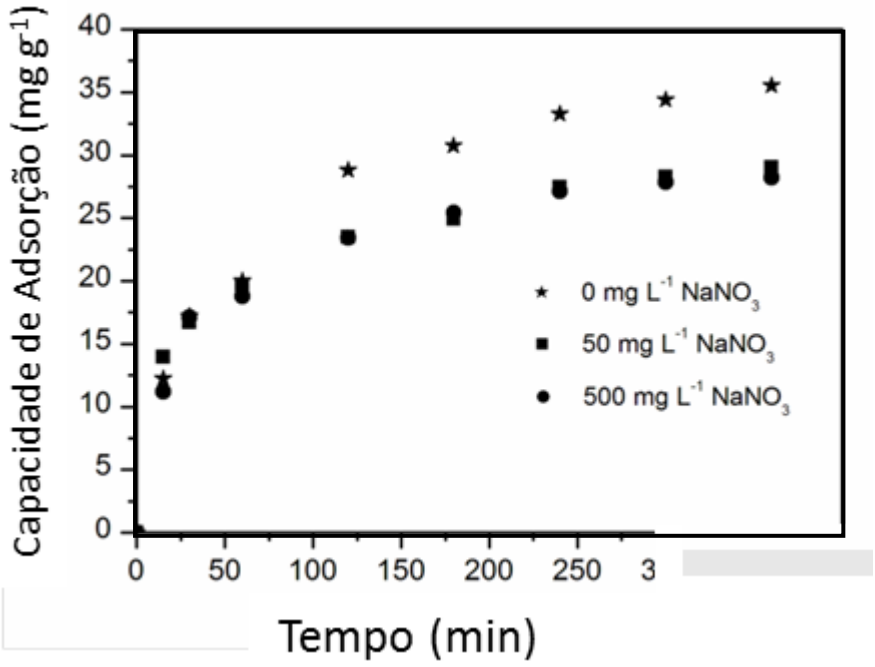

Figura 19: (a) Efeito da força iônica na adsorção de As pelas nanoparticulas de δ-FeOOH.. Concentração inicial de As = 10 mg L^{-1}; Dose de adsorvente = 0,25 g L^{-1}, Velocidade rotacional = 100 rpm; Temperatura =25,0 ± 0.5 ^{o}C, pH = 7.

4.3.1.4 Isotermas de adsorção

Para determinar a capacidade de adsorção das nanopartículas δ-FeOOH, o equilíbrio de adsorção foi estudado em função da concentração de As. A Figura 20 mostra que, inicialmente, a isoterma aumenta significativamente indicando que os sítios acessíveis em δ-FeOOH estão disponíveis para a adsorção. No entanto, quando a concentração de As aumenta, ocorre a saturação dos sítios de adsorção na superfície δ-FeOOH indicando que todos os sítios de adsorção ativos foram ocupados.

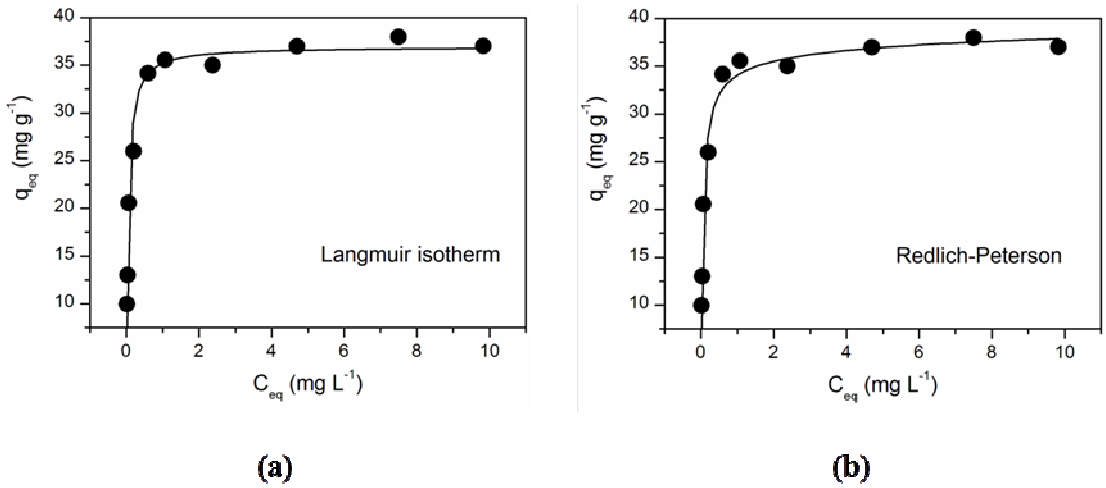

Figura 20: Isoterma de adsorção de As em nanopartículas de δ-FeOOH. Os dados foram apresentados com (a) Isoterma de Langmuir e (b) Isoterma de Redlich-Peterson.

A capacidade de adsorção de As por nanopartículas δ-FeOOH foi de 37,3 mg g^{-1}. Este valor é comparável a outros óxidos de ferro que reportaram a elevada capacidade de adsorção (Tabela 11). Esta elevada capacidade de adsorção se deve ao pequeno tamanho e a elevada área de superfície da nanopartícula. Além disso, as nanopartículas de δ-FeOOH são magnéticas o que favoreceu a sua recuperação

usando um simples ímã de mão para posterior reutilização. Estas nanopartículas apresentaram saturação de 13,2 emu. g^{-1} (unidade de magnetização).

Tabela 11: Comparação entre a capacidade de adsorção por δ-FeOOH e outros óxidos de ferro

Adsorvente	**Área superficial (m^2 g^{-1})**	**Ph**	**Adsorção (mg g^{-1})**	**Referencia**
δ-FeOOH	135,0	7	37,3	Este estudo
TiO_2/Fe_2O_3	133,5	7	7,8	D´ARCY et al;, 2012
Fe_2O_3/carvão ativado	821	7	17	ZHANG et al., 2007
γ-Fe_2O_3/TiO_2	153,9	7	33,0	D´ARCY et al., 2011
Mg-dopada α-Fe_2O_3	438	7	10	TANG et al., 2013
Hematita natural	0,38	7	0,02	GIMÉNEZ et al., 2014
Fe_3O_4/grafeno	98,2	7	180,3	MISHRA AND RAMAPRABHU, 2012

4.4 Aplicação do nanocomposto δ-FeOOH em amostras de águas do córrego Rico contaminadas por As

A aplicação do nanocomposto δ-FeOOH em amostras de águas contaminadas da região de Paracatu foi realizado após o processo de otimização.

A determinação da concentração de As em amostras reais foi realizada posteriormente ao processo de adsorção pelo composto δ-FeOOH, nas seguintes condições (pH=7,0; 25 ºC; 2hs de tempo de adsorção; 10mg de material utilizado), sendo monitorada a concentração de As utilizando um ICP-MS, estando os dados apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Aplicação das nanopartículas δ-FeOOH em amostras de águas contaminadas com As coletadas em cinco pontos do córrego Rico, Paracatu-MG. Valores expressos como média e desvio padrão.

Ponto	C_i As (μg L^{-1})	C_f As (μg L^{-1})
P1	32,4 ± 0,1	0,16 ± 0,01
P2	21,4 ±0,1	0,18 ± 0,01
P3	16,6 ± 0,08	0,09 ± 0,01
P4	24,6 ± 0,1	0,17 ± 0,01
P5	114 ± 3	0,90 ± 0,02

C_i = Concentração inicial de As
C_f = Concentração final de As

Pode-se observar que as concentrações de As diminuíram significativamente, confirmando a grande eficiência da utilização do material como importante remediador em amostras ambientais (águas contaminadas).

As nanopartículas de δ-FeOOH são um eficiente adsorvente para a remoção de As, pois apresentaram elevada capacidade de adsorção (37,3mg g^{-1}). Esta elevada capacidade de adsorção se deve ao pequeno tamanho da partícula e a elevada área de superfície δ-FeOOH. Além disso, δ-FeOOH pode ser identificado como de baixo custo e fácil adsorção (Tabela 10), sendo considerado um candidato promissor no uso como adsorvente para metais e semi-metais em águas contaminadas. δ-FeOOH foi eficiente na adsorção de As em amostras de água contaminada do córrego Rico.

5 CONCLUSÃO

5.1 Estudo I

As amostras de água do córrego Rico apresentam concentrações de As elevadas na maior parte dos pontos coletados, quando comparados aos valores estabelecidos pela resolução CONAMA 357 de 2005;

As concentrações de As encontradas nas amostras de solo estão acima dos valores de referência para solo (CONAMA 460 de 2013);

Os valores de As encontrados no MP de ambas as regiões estão dentro dos valores estabelecidos pela ATSDR, porém as concentrações de As encontrados no ar atmosférico da região de Amoreiras foram superiores aos da região do PSF Chapadinha.

5.2 Estudo II

As concentrações médias de As nas amostras de urina para ambos os estudos estão dentro do estabelecido pela ATSDR. Entretanto, os valores máximos da concentração de As estão acima do estabelecido pela agência regulamentadora.

Não houve diferença significativa entre as concentrações de As das amostras de urina das regiões estudadas. Por outro lado, a concentração de As das amostras de unha pertencente à região do PSF Amoreiras foi superior à região do PSF Chapadinha. As concentrações de As em unha dos voluntários apresentaram valores superiores a populações não expostas do Brasil e de populações expostas da Europa.

Houve correlação entre os valores de As em amostras de urina e água de beber.

A dose de ingestão diária para As em água de beber está dentro dos limites preconizados para as concentrações médias segundo a USEPA. Porém, os valores de ingestão diária para a concentrações máxima da região do PSF Amoreiras está acima do valor considerado seguro pela USEPA.

No estudo de especiação química, observou-se uma maior proporção de DMA em relação às outras espécies, confirmando, assim que o As-i é a principal forma de As no qual a população em estudo esta exposta. Entretanto, um voluntário apresentou valores elevados de AsB, cuja a fonte está relacionada a fatores nutricionais e precisa ser melhor avaliada.

5.3 Estudo III

As nanopartículas de δ-FeOOH são um eficiente adsorvente para a remoção de As, pois apresentaram elevada capacidade de adsorção.

As concentrações de As em água diminuíram significativamente, confirmando a eficiência da utilização do material para a remediação inclusive de áreas impactadas na região de Paracatu. Além disso, este material apresenta baixo custo, pode ser facilmente separado por agitação magnética, sendo promissor para remoção de As em amostras de águas contaminadas por atividades de mineração.

6 REFERÊNCIAS

ACGIH 2003. American Conference of Industrial Hygienists. **Arsenic**. Disponível em: www.acgih.org. Acesso em julho de 2015.

APOSHIAN, H. V. & APOSHIAN, M. M. Arsenic toxicology: five questions. Chemical **Research in Toxicology,** 19, 1-15, 2006.

ATSDR 2007. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: **Toxicological Profile for Arsenic**. 1-559. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/ tp2.pdf. Acesso em Maio de 2015.

ATSDR. 2005. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: **Toxicological profile for arsenic**. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html. Acesso em setembro de 2013.

BALAKUMAR, P.; KAUR, J. Arsenic exposure and cardiovascular disorders: an overview. **Cardiovascular Toxicology**, 9, 169-76, 2009.

BARR, D. B.; WILDER, L. C.; CAUDILL, S. P.; GONZALEZ, A. J.; NEEDHAM, L. L.; PIRKLE, J. L. Urinary creatinine concentrations in the U.S. population: implications for urinary biologic monitoring measurements. **Environmental Health Perspectives,** 113, 192–200, 2005.

BASU, A.; MAHATA, J.; GUPTA, S.; GIRI, A. K. Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. **Mutation Research**, 488, 171-94, 2001.

BATISTA, B. L.; RODRIGUES, J. L.; NUNES, J. A.; TORMEN, L.; CURTIUS, A. J.; BARBOSA, F. Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature: comparison with ETAAS. **Talanta**, 76, 575-9, 2008.

BATISTA, B. L.; RODRIGUES, J. L.; TORNEM, L.; CURTIUS, A. J.; BARBOSA, F. Reference concentrations for trace elements in urine for the Brazilian population based on q-ICP-MS with a simple dilute-and-shoot procedure. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 20, 1406-1413, 2009.

BATISTA, B.L.; NACANO, L.R.; SOUZA, S.S.; BARBOSA, F. Rapid sample preparation procedure for As speciation in food samples by LC-ICP-MS. **Food Additives & Contaminants**: Part A.,29, 5, 2012.

BECKER, K.; SCHULZ, C.; KAUS, S.; SEIWERT, M.; SEIFERT, B. German Environmental Survey 1998 (GerESIII): environmental pollutants in the urine of the German population**. International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 206, 15-24, 2003.

BRASIL 2004. **Portaria nº. 518 do Ministério da Saúde**. Normas de qualidade da água para consumo humano. Diário Oficial da União.

BRASIL 2005. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357 de 2005**, dispõe sobre a classificação dos corpos d água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

BRASIL 2011. **Portaria Nº 2.914 do Ministério da Saúde**. Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União. Brasília.

BRASIL 2013. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 460 de 2013** Altera a Resolução 420 de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências.

BUNDSCHUH, J.; LITTER, M. I.; PARVEZ, F.; ROMÁN-ROSS, G.; NICOLLI, H. B.; JEAN, J.S.; LIU, C.W.; LÓPEZK, D.; ARMIENTA, M. A; GUILHERME, L. R.; CUEVAS, A.G.; CORNEJO, L.; CUMBAL, L.R.T. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. **Science of the Total Environment**, 1, 429-435, 2011.

CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B.K.; CHOWDHURY, T.R.; SAMANTA, G.D.C. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. **Analyst,** 120, 643-650, 1995.

CHEN, C.J.; HSU, L.I., WANG, C.H.; SHIH, W.L.; HSU, Y.H.; TSENG, M.P.; LIN, Y.C.; CHOU, W.L.; CHEN, C.Y.; LEE, C.Y.; WANG, L.H.; CHENG, Y.C.; CHEN, C.L.; CHEN, S.Y.; WANG, Y.H.; HSUEH, Y.M.; CHIOU, H. Y.; WU, M.M. Biomarkers of exposure, effect, and susceptibility of arsenic-induced health hazards in Taiwan. **Toxicology and Applied Pharmacology**, 206, 198–206, 2005.

CONCHA, G.; NERMELL, B.M.V. Metabolism of inorganic arsenic in children with chronic high arsenic exposure in northern Argentina. **Environmental Health Perspectives**, 106, 355-359, 1998.

COSTA JÚNIOR, C. N. **Caracterização mineralógica dos diferentes tipos de minérios e concentrado de flotação da mina morro do ouro**, Paracatu-MG. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 1997.

COSTA, D. L. **Air Pollution.** In: KLAASSEN, C. D. (ed.) Casarett & Doulls Toxicology: The Basic Science of Poisons. New York: Editora McGraw-Hill, 7 ed., 2008.

D'ARCY, M.; WEISS, D.; BLUCK, M.; VILAR, R. Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional TiO2–Fe2O3 bi-composite, **Journal of Colloid and Interface Science**, 364, 205–212, 2011.

D'ARCY, M.; WEISS, D.; BLUCK, M.; VILAR, R. Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional TiO2–Fe2O3 bi-composite, **Journal of Colloid and Interface Science**, 364, 205–212, 2011.

DANI, S. U.. Arsenic for the fool: an exponential connection. **Science of the Total Environmen**t, 408, 1842-6, 2010a.

DANI, S. U.. Gold, coal and oil. **Medical Hypotheses**, 74, 534-41, 2010b.

ENERGÉTICA. 2012. **Amostradores de Grande Volume**. Disponível em: www.energetica.com.br. Acesso em maio de 2013.

EVISA, 2013. **Speciation and Toxicity**: leis: Council Directive 94/62EC; Council Decision 75/437/EEC; Directive 2000/53/EC; Directive 2002/95/EC; Organotin Antifouling Paint Control Act 1988 33 U.S.C. 2401.

FARIA, M.C.S.; ROSEMBERG, R.S.; BOMFETI, C.A.; MONTEIRO, D.S.; BARBOSA, F.; OLIVEIRA, L.C.A.; RODRIGUEZ, M.; PEREIRA, M.C.; RODRIGUES, J.L. Arsenic removal from contaminated water by ultrafine δ-FeOOH adsorbents, **Chemical Engineering Journal**, 237, 47–54, 2014.

FELDMANN, J., LAI, V. W., CULLEN, W. R., MA, M., LU, X. & LE, X. C. Sample preparation and storage can change arsenic speciation in human urine. **Clinical Chemistry**, 45, 1988-97, 1999.

FEWTRELL, L.; FUGE, R.; KAY, D.. An estimation of the global burden of disease due to skin lesions caused by arsenic in drinking water**. Journal of Water and Health**, 3, 101-7, 2005.

FILLOL, C.; DOR, F.; LABAT, L.; BOLTZ, P.; BOUARD, J.; MANTEY, K.; MANNSCHOTT, C.; PUSKARCZYK, E.; VILLER, F.; MOMAS, I.; SETA, N. Urinary arsenic concentration and speciation in residents living in an area with naturally contaminated soils. **Science of the Total Environment**, 408, 1190-1194, 2010.

GIMÉNEZ, J.; PABLO, J.; MARTÍNEZ, M.; ROVIRA, M.; VALDERRAMA, C. Reactive transport of arsenic (III) and arsenic(V) on natural hematite: experimental and modeling, **Journal of Colloid and Interface Science**, 348, 293–297, 2010.

GIROUARD, E.; ZAGURY, G.J. Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. **Science of the Total Environment**, 407, 2576-85, 2009.

GOYER, R. A. & CLARKSON, T. W. **Toxic effects of metals**. Casarett and Doull s Toxicology - The Basic Science of Poisons. In: KLAASSEN, C. D. New York: Editora McGraw-Hill, 6 ed. 2001.

GROTTO, D.; BATISTA, B.L.; CARNEIRO, M.F.H.; BARBOSA, F. Evaluation by ICP-MS of Essencial, Nonessencial and Toxic Elements in Brazilian Fish and Seafood Samples. **Food and Nutrition Sciences**, 3, 1252-1260, 2012.

GUHA MAZUMDER, D.N.; HAQUE, R.; GHOSH, N.; DE, B.K.; SANTRA, A.; CHAKRABORTY, D.H.S.A. Arsenic levels in drinking water and the prevalence of skin lesions in West Bengal, India. **International Journal of Epidemiology**, 27, 871-877, 1998.

HATA, A.; ENDO, Y.; NAKAJIMA, Y.; IKEBE, M.; OGAWA, M.; FUJITANI, N.; ENDO, G. HPLC-ICP-MS speciation analysis of arsenic in urine of Japanese subjects without occupational exposure. **Journal Occupational Health**, 49, 3, 217-223, 2007.

HOPENHAYN, C.; HUANG, B.; CHRISTIAN, J.; PERALTA, C.; FERRECCIO, C.; ATALLAH, R.D.K. Profile of urinary arsenic metabolites during pregnancy. **Environmental Health Perspectives**, 111, 1888-1891, 2003.

HOSSAIN, M.K.; KHAN, M.M.; ALAM, M.A.; CHOWDHURY, A.K.; DELWAR HOSSAIN, M.; FEROZE AHMED, M.; KOBAYASHI, K.; SAKAUCHI, F.; MORI, M. Manifestation of arsenicosis patients and factors determining the duration of arsenic symptoms in Bangladesh. **Toxicology and Applied Pharmacology**, 208, 78-86, 2005.

HSUEH, Y.M.; HSU, M.K.; CHIOU, H.Y.; YANG, M.H.; HUANG, C.C. Urinary arsenic speciation in subjects with or without restriction from seafood dietary intake. **Toxicology Letters**, 133, 83-91, 2002.

HUGLES, M.F. Biomarkers of Exposure: A Case Study with Inorganic Arsenic. **Environmental Health Perspectives**, 114, 1790–1796, 2006.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **Arsenic**. Disponível em: http://www.iarc.fr. Acesso em: 30 de julho de 2014.

IGAM. 2009. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Qualidade das águas de MG**. Disponível em: http://www.igam.mg.gov.br/. Acesso em 02 agosto 2012.

IKEDA, M.; EZAKI, T.; TSUKAHARA, T.; MORIGUCHI, J.; FURUKI, K.; FUKUI, Y.; OKAMOTO, S.; UKAI, H.; SAKURAI, H. Bias induced by the use of creatinine-corrected values in evaluation of beta2-microgloblin levels. **Toxicology Letters**, 145, 197–207, 2003.

KADONO, T.; INAOKA, T.; MURAYAMA, N.; USHIJIMA, K.; NAGANO, M.; NAKAMURA, S.; WATANABE, C.; TAMAKI, K.R.; Manifestations of arsenicosis in two villages in Bangladesh. **International Journal of Dermatology**, 41, 841-846, 2002.

KAPAJ, S.; PETERSON, H.; LIBER, K.; BHATTACHARYA, P. Human health effects from chronic arsenic poisoning a review. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 41, 2399-428, 2006.

KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A.I. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. **Water Research**, 38, 17–26, 2004.

LAWRENCE, M. G.; GREIG, A.; COLLERSON, K. D.; KAMBER, B. S. Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS. **Applied Geochemistry**, 21, 839-848, 2006.

LEUPIN, O.X.; HUG, S.J. Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. **Water Research**, 39, 1729–1740, 2005.

LIU J.; GOYER, R. A.P.W. M. **Toxic Effects of Metals** In: D., K. C. (ed.) Casarett & Dolls: Toxicology The basic Science of Poisons. New York: Editora McGraw-Hill, 7 ed. 2008.

LIU, H.; PROBST, A.; LIAO, B. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). **Science of the Total Environment**, 339, 153-166, 2005.

LIU, J.; WAALKES, M.P. Liver is a target of arsenic carcinogenesis. **Toxicology Science**, 105, 24-32, 2008.

LUTHER, S.; BORGFELD, N.; KIM, J.J.G.P. Removal of arsenic from aqueous solution: A study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials. **Microchemical Journal**, 101, 30-36, 2012.

MA, M.; LE, X.C. Effect of arsenosugar ingestion on urinary arsenic speciation. **Clinical Chemistry**, 44, 539-550, 1998.

MACEDO, J.A.B. **Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas**, Belo Horizonte, 2 ed. 2.ed. Belo Horizonte: Conselho Regional de Química, 450p., 2003.

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, 58, 201-235, 2002.

MARAFANTE, E.; VAHTER, M.J.E. The role of the methylation in the detoxication of arsenate in the rabbit. **Chemico-Biological Interactions**, 56, 225-238,1985.

MARAFANTE, E.M.V. The effect of methyltransferase inhibition on the metabolism of [74As] arsenite in mice and rabbits. **Chemico-Biological Interactions**, 50, 49-57, 1984.

MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere — a review. **Science of the Total Environment**, 249, 297-312, 2000.

MEHARG, A.A.; RAHMAN, M.M. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. **Environmental Science and Technology**, 37, 229-234, 2003.

MENG, X.; KORFIATIS , G.P.; CHRISTODOULATOS, C.; BANG, S. Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system. **Water Research**, 35, 2805–2810, 2001.

MEUNIER, L.; WALKER, S.R.; WRAGG, J.; PARSONS, M.B., KOCH, I.; JAMIESON, H.E.; REIMER, K.J. Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. **Environmental Science and Technology**, 44, 2667-74, 2010.

MINGSHENG, M.; CRIS, L. Effect of arsenosugar ingestion on urinary arsenic speciation. **Clinical Chemistry**, 44, 539-550, 1998.

MISHRA, A.K.; RAMAPRABHU, S. Ultrahigh arsenic sorption using iron oxidegraphene nanocomposite supercapacitor assembly. **Journal of Applied Physics**, 112, 104315–104316, 2012.

MÜLLER, K.; CIMINELLI, V.S.T.; DANTAS, M.S.S.; WILLSCHER, S. A comparative study of As (III) and As (V) in aqueous solution and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. **Water Research**, 44 5660-5672, 2010.

NAVAS-ACIEN, A.; SILBERGELD, E.K.; STREETER, R.A.; CLARK, J.M.; BURKE, T.A.; GUALLAR, E. Arsenic exposure and type 2 diabetes: a systematic review of the experimental and epidemiological evidence. **Environmental Health and Perspectives**, 114, 641-8, 2006.

NING, R.Y. Arsenic removal by reverse osmosis. **Desalination**, 143, 237– 241, 2002.

NRC 1999. NATIONAL RESEARCH COUNCIL - **The Use of Drugs in Food Animals**: Benefits and risks. . Washington: National Academy Press.

NRC 2001. **Arsenic in the Drinking Water**. In: COUNCIL, N. R. (ed.). Washington: National Academy.

ONO, F. B.; GUILHERME, L. R.; PENIDO, E. S.; CARVALHO, G. S.; HALE, B.; TOUJAGUEZ, R.; BUNDSCHUH, J. Arsenic bioaccessibility in a gold mining area: a health risk assessment for children. **Environmental Geochemistry and Health**. 34, 4, 457-65, 2012.

PATEL, H. V.; KALIA, K. Sub-chronic arsenic exposure aggravates nephrotoxicity in experimental diabetic rats. **Indian journal of experimental biology**, 48, 762-8, 2010.

PEREIRA, M.C.; GARCIA, E.M.; SILVA, A.C.; LORENÇON, E.; ARDISSON, J. D.; MURAD, E.; FABRIS, J.D.; MATENCIO, T.; RAMALHO, T.C.; ROCHA, M.V.J. Nanostructured d-FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, 21, 10280–10282, 2011.

RIBEIRO, A.B.; MATEUS, E.P.; OTTOSEN, L.M.; BECH-NIELSEN, G. Electrodialytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate-treated timber waste. **Environmental Science Technology**, 34, 784–788, 2000.

RIEUWERTS, J.S., SEARLE, P.; BUCK, R. Bioaccessible arsenic in the home environment in southwest England. **Science of the Total Environment**, 371, 89-98, 2006.

RODRIGUEZ, V.M.; JIMENEZ-CAPDEVILLE, M.E.; GIORDANO, M. The effects of arsenic exposure on the nervous system. **Toxicology Letters**, 145, 1-18, 2003.

ROSSMAN, T.G. Mechanism of arsenic carcinogenesis: an integrated approach. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, 533, 37-65, 2003.

SAHA, J. C.; DIKSHIT, A.K.; BANDYOPADHYAY, M.; SAHA, K.C. A Review of Arsenic Poisoning and its Effects on Human Health. **Environmental Science and Technology**, 29, 281 – 313, 1999.

SAHA, J.C.; ALI, M.A. Dynamics of arsenic in agricultural soils irrigated with arsenic contaminated groundwater in Bangladesh. **Science of the Total Environment**, 379, 180-189, 2007.

SAKUMA, A.M.C.; E.M.; FIGUEIREDO, B. R.; MAIO, F. D.; PAOLIELLO, M.M. B.; CUNHA, F.G.; DURAN, M.C. Arsenic exposure assessment of children living in a lead mining area in Southeastern Brazil. **Caderno de Saúde Pública do Rio de Janeiro**, 26, 391-398, 2010.

SANTOS, E.C.O.; JESUS, I.M.; BRABO, E.S.; FAYAL, K.F.; FILHO, G.C.S.; LIMA, M.O.; MIRANDA, A.M.M.; MASCARENHAS, A.S.; SÁ, L.L.C.; SILVA, A.P., CÂMARA, V.M. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em Estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA**. Revista Brasileira de Epidemiologia**, 6, 171-185, 2003.

SATO, Y.; KANG, M.; KAMEI, T.; MAGARA, Y. Performance of nanofiltration for arsenic removal. **Water Research**, 36, 3371–3377; 2002.

SCHMUCK, E.M.; BOARD, P.G.; WHITBREAD, A.K.; TETLOW, N.; CAVANAUGH, J.A.; BLACKBURN, A. C.; MASOUMI, A. Characterization of the monomethylarsonate reductase and dehydroascorbate reductase activities of Omega class glutathione transferase variants: implications for arsenic metabolism and the age-at-onset of Alzheimer's and Parkinson's diseases. **Pharmacogenet Genomics**, 15, 493-501, 2005.

SHIBATA Y., MORITA, M.K.F. Selenium and arsenic in biology: their chemical forms and biological functions. **Advances in Biophysics**, 28, 31-80, 1992.

SILBERGELD, E.K.; NACHMAN, K. The Environmental and Public Health Risks Associated with Arsenical Use in Animal Feeds**. New York Academy of Sciences,** 1140, 346-357, 2008.

SMITH, A.H.; ERCUMEN, A.; YUAN, Y.; STEINMAUS, C.M. Increased lung cancer risks are similar whether arsenic is ingested or inhaled. **Journal of Expoxure Science and Environmental Epidemiology**, 19, 343-8, 2009a.

SMITH, A.H.; LINGAS, E.O.; RAHMAN, M. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. **Bulletin of the World Health Organization**, Genebra , 78, 9, p. 1093-1103, 2000.

SMITH, E.; WEBER, J.; JUHASZ, A.L. Arsenic distribution and bioaccessibility across particle fractions in historically contaminated soils. **Environmental Geochemistry Health**, 31 Suppl 1, 85-92, 2009b.

SRIVASTAVA, S.; D'SOUZA, S.E.; SEN, U.; STATES, J.C. In utero arsenic exposure induces early onset of atherosclerosis in ApoE-/- mice. **Reproductive Toxicology**, 23, 449-56, 2007.

TANG, W.; SU, Y.; LI, Q.; GAO, S.; SHANG, J.K. Mg-doping: a facile approach to impart enhanced arsenic adsorption performance and easy magnetic separation capability to –Fe2O3 nanoadsorbents, **Journal of Materials Chemistry**, A 1, 830–836, 2013.

THOMAS D.J.; LI, J.; WATERS, S.B.; XING, W.; ADAIR, B.M.; DROBNA, Z. DEVESA V & M, S. Arsenic (+3 Oxidation State) Methyltransferase and the Methylation of Arsenicals. **Experimental Biology and Medicine**, 232, 3-13, 2007.

USEPA 2007, United States Environmental Protection Agency. **Method 3051a** Disponível em: http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf. Acesso em junho de 2015.

VADAHANAMBI, S.; LEE, S.H.; KIM, W.J.; OH, I.K. Arsenic removal from contaminated water using three-dimensional graphene-carbon nanotube-iron oxide nanostructures. **Environmental Science and Technology**, 47, 10510−10517, 2013.

VAHIDNIA, A.; VAN DER VOET, G.B.; DE WOLFF, F.A. Arsenic neurotoxicity - a review. **Human & Experimental Toxicology**, 26, 823-32, 2007.

VAHTER, M. Genetic polymorphism in the biotransformation of inorganic arsenic and its role in toxicity. **Toxicology Letters**, 112, 209–217. 2000.

VAHTER, M.; AKESSON, A.; LIDEN, C.; CECCATELLI, S.M.B. Gender differences in the disposition and toxicity of metals. **Environmental Research**, 104, 85-95, 2007.

WILHELM, M.; PESCH, B.; WITTSIEPE, J.; JAKUBIS, P.; MISKOVIC, P.; KEEGAN, T.; NIEUWENHUIJSEN, M.J.; RANFT, U. Comparison of arsenic levels in fingernails with urinary As species as biomarkers of arsenic exposure in residents living close to a coal-burning power plant in Prievidza District, Slovakia. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**, 15, 89–98, 2005.

YAO, S.; LIU, Z.; SHI, Z. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, 12, 1-8, 2014.

YOSHIKAWA, M.; AOKI, K.; EBINE, N.; KUSUNOKI, M.; OKAMOTO, A. Correlation between the arsenic concentrations in the air and the SMR of lung cancer. **Environmental Health and Preventive Medicine**, 13, 207-18, 2008.

YUAN, Y.; MARSHALL, G.; FERRECCIO, C.; STEINMAUS, C.; SELVIN, S.; LIAW, J.; BATES, M.N.; SMITH, A.H. Acute myocardial infarction mortality in comparison with lung and bladder cancer mortality in arsenic-exposed region II of Chile from 1950 to 2000. **American Journal of Epidemiology**, 166, 1381-91, 2007.

ZHANG, Q.L.; LIN, T.C.; CHEN, X.; GAO, N.Y. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water, **Journal of Hazardous Materials**, 148, 671–678, 2007.

ZHENG, L. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal. **Water Research**, 37, 4351-4358, 2003.

ANEXO

Anexo A - Declaração de apoio a pesquisa pela Secretaria de Saúde de Paracatu-MG

PREFEITURA MUNICIPAL DE PARACATU - MINAS GERAIS
SECRETARIA MUNICIPAL DE SAÚDE

TODOS POR PARACATU

DECLARAÇÃO DE APOIO À PROJETO DE PESQUISA

A SECRETARIA MUNICIPAL DE SAÚDE DE PARACATU – MG, inscrita no CNPJ nº 2058343/0001-35; por seu Gestor Municipal do SUS – Paracatu - MG, Eurípedes Tobias portador da RG: 307706 –SSP/GO e CPF.: 087 582 551- 68; situada à Avenida Romualdo Ulhoa Tomba, nº 157, Centro, declara para os devidos fins que apoia e autoriza o desenvolvimento do projeto intitulado "**Avaliação da Contaminação Ambiental e Exposição ao Arsênio em Populações Humanas de Paracatu-MG**" de autoria de Márcia Cristina da Silva Faria, doutoranda em Toxicologia pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo.

Por ser verdade firmo o presente;

Paracatu-MG, 22 de novembro de 2012

EURIPEDES TOBIAS
Secretário Municipal de Saúde

Euripedes Tobias
Secretário Mun. Saúde de Paracatu - MG
Portaria: 671/2010

ANEXO B - Relatório Populacional 2012 do Programa de Saúde da Família das regiões em estudo.

SECRETARIA DE ASSISTENCIA A SAUDE / DAB - DATASUS
SECRETARIA MUNICIPAL DE SAUDE

PAG.: 1
VERSAO:6.5
DATA:21/03/2012

SIAB - SISTEMA DE INFORMACAO DE ATENCAO BASICA

CONSOLIDADO DAS FAMILIAS CADASTRADAS DO ANO DE 2012

MUNICIPIO: PARACATU
SEGMENTO : 01 - ZONA URBANA - (ZONA URBANA)
EQUIPE : 0005 - PSF - PARACATUZINHO

Sexo	Faixa Etaria (anos)												
	< 1	1 a 4	5 a 6	7 a 9	10 a 14	15 a 19	20 a 39	40 a 49	50 A 59	> 60	Total
Masculino	39	21	44	74	90	266	105	74	79	792
Feminino	40	18	37	62	73	281	120	73	113	817
Numero de Pessoas	79	39	81	136	163	547	225	147	192	1.609

Faixa Etaria (anos)	Doencas referidas									Faixa etaria (anos)	Condicao referida
	ALC %	CHA %	DEP %	DIA %	DME %	EPI %	HA %	HAN %	MAL %	TB %		GES %
0 a 14	19 1,18	24 1,49	1 0,30			1 0,30					10 a 19 anos	
15 anos e mais	19 1,49	24 1,88	39 3,06	46 3,61		11 0,86	195 15,31	2 0,16			20 anos e mais	2 0,34
Total	19 1,18	24 1,49	40 2,49	46 2,86		12 0,75	195 12,12	2 0,12			Total	2 0,28

N. de familias estimadas		%
N. de familias cadastradas	468	
7 a 14 anos na escola	215	99,08
15 anos e mais alfabetizados	1.206	94,66
Pessoas cobertas c/ plano saude	138	8,58
N. Familias no Bolsa Familia		
Familias inscritas no CAD-Unico		

ABASTECIMENTO DE AGUA	No	%
Rede publica	449	95,94
Poco ou nascente	19	4,06
Outros		

TIPO DE CASA	No	%
Tijolo / Adobe	467	99,79
Taipa revestida	1	0,21
Taipa nao revestida		
Madeira		
Material aproveitado		
Outros		

DESTINO DO LIXO	No	%
Coleta publica	463	98,93
Queimado/Enterrado	2	0,43
Ceu aberto	3	0,64

DESTINO FEEES/URINA	No	%
Sistema de Esgoto	444	94,87
Fossa	21	4,49
Ceu aberto	3	0,64

TRAT.AGUA NO DOMICILIO	No	%
Filtracao	448	95,73
Fervura	1	0,21
Cloracao	1	0,21
Sem tratamento	18	3,85

	No	%
Energia Eletrica	411	87,82

SECRETARIA DE ASSISTENCIA A SAUDE / DAB - DATASUS
SECRETARIA MUNICIPAL DE SAUDE

PAG.: 1
VERSAO:6.5
DATA:21/03/2012

SIAB - SISTEMA DE INFORMACAO DE ATENCAO BASICA

CONSOLIDADO DAS FAMILIAS CADASTRADAS DO ANO DE 2012

MUNICIPIO: PARACATU
SEGMENTO : 01 - ZONA URBANA - (ZONA URBANA)
EQUIPE : 0002 - CENT. SAUDE FAMILIA CHAPADINHA

Sexo	Faixa Etaria (anos)									
	< 1	1 a 4	5 a 6	7 a 9	10 a 14	15 a 19	20 a 39	40 a 49	50 A 59	> 60	Total
Masculino		119	84	126	247	221	785	247	168	140	2.137
Feminino		113	73	136	271	238	776	259	153	176	2.195
Numero de Pessoas		232	157	262	518	459	1.561	506	321	316	4.332

Faixa Etaria (anos)	Doencas referidas										Faixa etaria (anos)	Condicao referida		
	ALC %	CHA %	DEF %	DIA %	DME %	EPI %	HA %	HAN %	MAL %	TB %		GES %		
0 a 14		1 0,09	4 0,34	1 0,09		3 0,26					10 a 19 anos	8 1,57		
15 anos e mais	28 0,89	45 1,42	44 1,39	65 2,06		25 0,79	379 11,98	1 0,03			20 anos e mais	28 2,05		
Total	28 0,65	46 1,06	48 1,11	66 1,52		28 0,65	379 8,75	1 0,02			Total	36 1,92		

N. de familias estimadas		%
N. de familias cadastradas	1.067	
7 a 14 anos na escola	598	76,67
15 anos e mais alfabetizados	2.905	91,84
Pessoas cobertas c/ plano saude	228	5,26
N. Familias no Bolsa Familia		
Familias inscritas no CAD-Unico		

TRAT.AGUA NO DOMICILIO	No	%
Filtracao	917	85,94
Fervura	5	0,47
Cloracao	46	4,31
sem Tratamento	99	9,28

ABASTECIMENTO DE AGUA	No	%
Rede publica	967	90,63
Poco ou nascente	100	9,37
Outros		

TIPO DE CASA	No	%
Tijolo / Adobe	1.064	99,72
Taipa revestida		
Taipa nao revestida		
Madeira		
Material aproveitado	2	0,19
Outros	1	0,09

DESTINO DO LIXO	No	%
Coleta publica	1.046	98,03
Queimado/Enterrado	20	1,87
Ceu aberto	1	0,09

DESTINO FEZES/URINA	No	%
Sistema de Esgoto	885	82,94
Fossa	176	16,49
Ceu aberto	6	0,56

	No	%
Energia Eletrica	1.066	99,91

ANEXO C - Comprovante de aprovação do projeto de pesquisa no Comitê de Ética em Pesquisa

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto
Comitê de Ética em Pesquisa

Of. CEP/FCFRP nº. 018/2014
kms

Ribeirão Preto, 13 de maio de 2014.

À Pós-graduanda
Márcia Cristina da Silva Faria
Orientador: Prof. Dr. Fernando Barbosa Junior
Depto. de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas
FCFRP/USP

Prezada Pós-graduanda,

Informamos que o Comitê de Ética em Pesquisa da FCFRP/USP analisou e aprovou, em sua 130ª reunião ordinária realizada em 12/05/014, o projeto de pesquisa intitulado "AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E EXPOSIÇÃO AO ARSÊNIO EM POPULAÇÕES HUMANAS DE PARACATU-MG", apresentado por Vossa Senhoria a este Comitê, Protocolo CEP/FCFRP nº. 337.

Lembramos que, de acordo com a Resolução 466/2012, item IV.5, letra d, o TCLE deverá "ser elaborado em duas vias, rubricadas em todas as suas páginas e assinadas, ao seu término, pelo convidado a participar da pesquisa, ou por seu representante legal, assim como pelo pesquisador responsável, ou pela(s) pessoa(s) por ele delegada(s), devendo as páginas de assinaturas estar na mesma folha. Em ambas as vias deverão constar o endereço e contato telefônico ou outro, dos responsáveis pela pesquisa e do CEP local".

Informamos que deverá ser encaminhado ao CEP o relatório final da pesquisa em formulário próprio deste Comitê, bem como comunicada qualquer alteração, intercorrência ou interrupção do mesmo, bem como eventos adversos e eventuais modificações no protocolo ou nos membros da equipe, através da interposição de **emenda** na Plataforma Brasil.

Atenciosamente,

PROFª. DRª. CLENI MARA MARZOCCHI MACHADO
Coordenadora do CEP/FCFRP

Avenida do Café S/N - Monte Alegre - CEP 14040-903 - Ribeirão Preto - SP
Comitê de Ética em Pesquisa - cep@fcfrp.usp.br
Fone: (16) 3602 4213 ou 3602 4216 - Fax: (16) 3602 4892

ANEXO D - Curso de Saúde Ambiental realizado pelo INSP-México

Programa de Actualización en

Salud Pública y Epidemiología

Cuernavaca ◆ Cd. de México ◆ Tapachula

Julio - Agosto

Otorga la presente

Constancia

a

MÁRCIA CRISTINA DA SILVA FARIA

Por haber ACREDITADO el curso:

"Programa de entrenamiento en Salud Ambiental Infantil y Prevención en Enfermedades Crónicas en América Latina"

con duración de 200 horas, del 16 de julio al 17 de agosto 2012

No. de créditos: 20

Cuernavaca, Morelos, México.

Verano 2012

Dr. Mauricio Hernández Ávila
Director General
Instituto Nacional de Salud Pública

Dra. Laura Magaña Valladares
Secretaria Académica
Escuela de Salud Pública de México
Instituto Nacional de Salud Pública

Dr. Eduardo Lazcano Ponce
Director del Centro de Investigación en Salud Poblacional y
Director Académico del PASPE
Instituto Nacional de Salud Pública