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

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.

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).

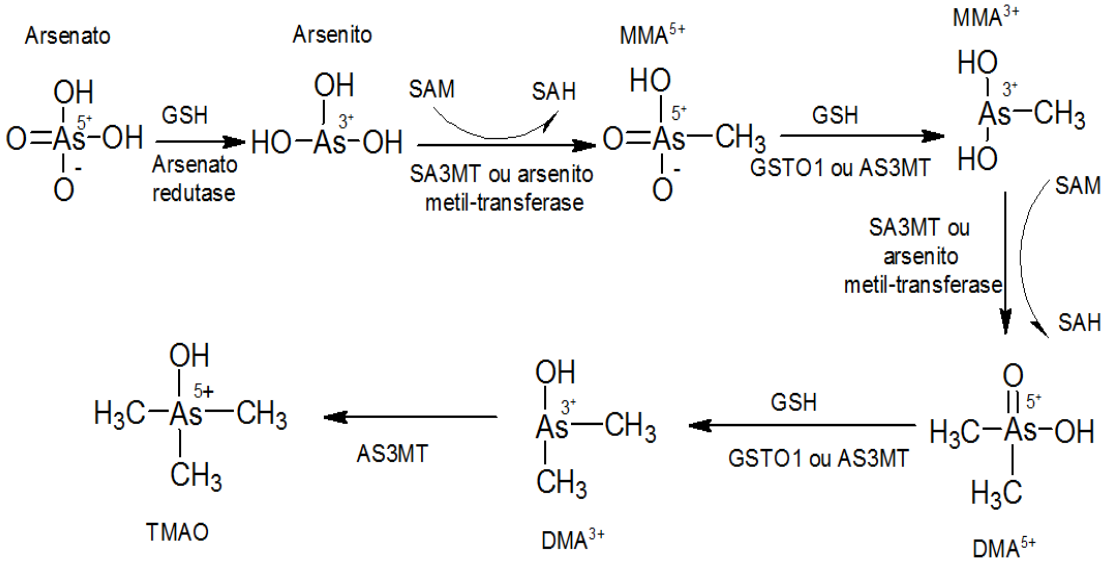

Figura 1: Metabolismo do arsênio no ser humano. GSH: glutationa; AS3MT: arsênio metiltransferase (Cyt 19); SAM: S-adenosil metionina; SAH: S–adenosil homocisteína; GSTO1: glutationa S-transferase omega-1; MMA^{5+}: ácido mono-metil arsônico; MMA^{3+}: ácido mono-metil arsonoso; DMA^{5+}: ácido di-metil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

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.