ARSÊNIO DO MINÉRIO DE MANGANÊS DE SERRA DO NAVIO

Wilson Scarpelli
wiscar@attglobal.net

Serra do Navio situa-se no Amapá, a aproximadamente 0°55' norte e 52°05' oeste, às margens do Rio Amapari, o qual faz parte da bacia hidrográfica do Rio Araguari, que drena diretamente ao mar. O minério de manganês ali produzido foi escoado por 192 km por estrada de ferro, até o porto de Santana, situado na margem esquerda do Canal Norte do Rio Amazonas.

Geologia e origem dos minérios

As rochas de Serra do Navio têm idade Precambriana, com aproximadamente 1,8 bilhões de anos (Fig. 1). Ali ocorrem gnaisses e granitos, lavas máficas metamorfisadas em anfibolito, e duas unidades de sedimentos finos a químicos metamorfisadas em xistos e mármores. Na unidade inferior de sedimentos há níveis de mármores manganesíferos.

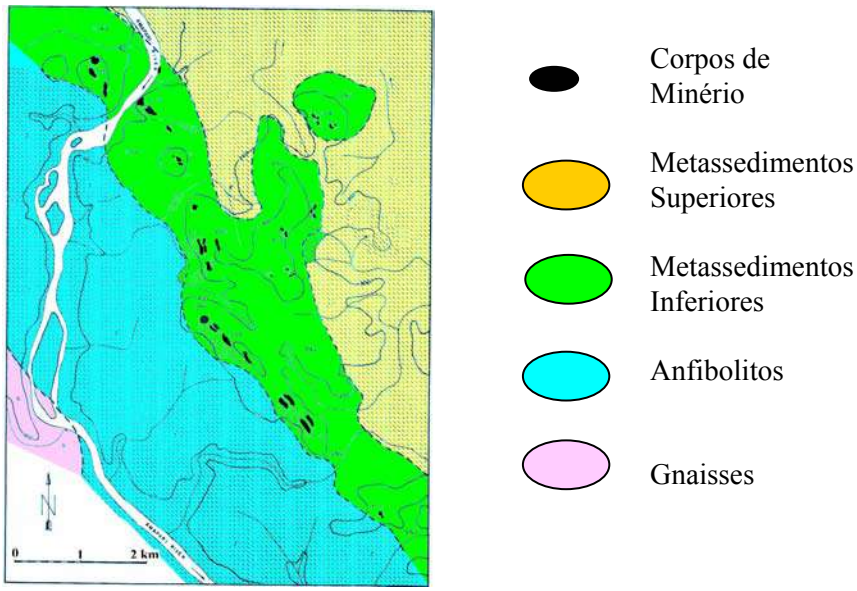


Fig. 1 – Mapa geológico de Serra do Navio, mostrando posicionamento dos afloramentos do minério manganesífero em cristas topográficas.

Devido à pluviosidade, às altas temperaturas e à acidez das águas, essas rochas estão intensamente decompostas, com a alteração chegando a mais de 100 m de profundidade (Fig. 2). Nessas condições, durante a alteração muitos elementos químicos das rochas, como o potássio, o sódio, o cálcio e outros, são removidos com a água de subsolo. Outros elementos, como o ferro, o alumínio e o manganês, após dissolução inicial permanecem em forma solúvel ou formam colóides e cristalizam e ou consolidam como óxidos e hidróxidos, num processo que chega a formar, respectivamente, carapaças de laterita, de bauxita e de minério de manganês. Vários elementos, como o arsênio e o cobalto, são retidos e concentram-se nos óxidos e hidróxidos de ferro e de manganês.

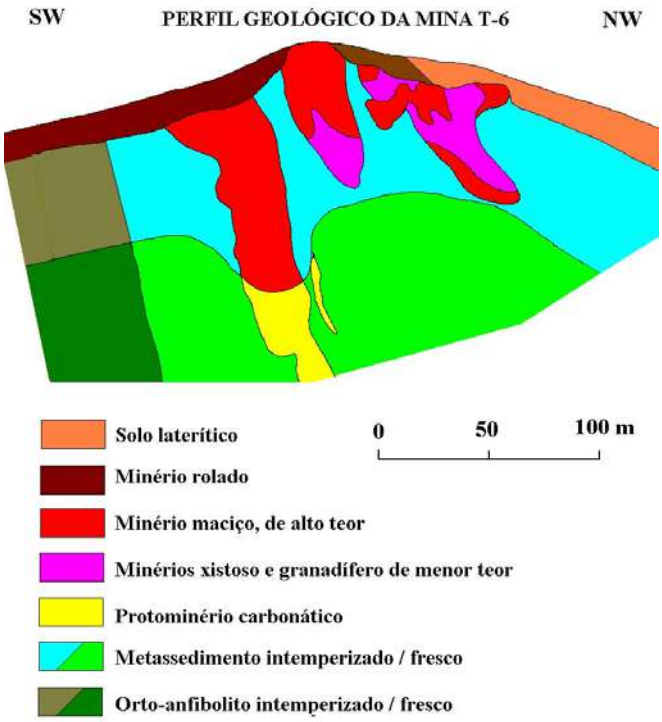


Fig. 2 – Perfil geológico da mina T-6, mostrando a intensa intemperização e o aparecimento dos minérios óxidos tomando os lugares dos protominérios.

Tipos de minérios e a presença de arsênio

Há dois tipos de minério em Serra do Navio, ambos mostrados na Fig. 2. Um primário, ou inicial, formado pelas camadas do mármore manganesífero, e um secundário, ou óxido, formado por massas de óxidos e hidróxidos de manganês.

O **minério carbonático** ocorre em profundidade, abaixo do nível de água freático, e contém carbonato (rodocrosita) e silicatos (espessartita e tefroita) de manganês, mais quantidades traço de sulfetos de zinco, de cobalto e de níquel. Possui de 20% a 32% de manganês. Os xistos adjacentes aos mármores contém quantidades traço de sulfetos de ferro e de cobre, os quais possuem concentrações traço de arsênio. Em nenhuma dessas rochas foi visto o mineral arsenopirita, que é o mineral mais comum de arsênio em depósitos ricos em sulfetos.

O **minério óxido** é formado pela intemperização dos mármores manganesíferos, num processo que ocorre hoje. Quando a rocha é decomposta e a maioria dos demais elementos é removida em solução, o manganês é oxidado pelas águas pluviais e hidrolizado e, frequentemente passando por uma fase coloidal, deposita como óxidos e hidróxidos nos espaços ocupados anteriormente pelos carbonatos e silicatos. Os teores resultantes variam de 32 a 52% de manganês.

O minério óxido é constituído de minerais manganesíferos como pirolusita (óxido), psilomelana (hidróxido de manganês e bário), litioforita (hidróxido de manganês), associados a quantidades menores de limonita (óxido de ferro), goethita (hidróxido de ferro), gibbsita (óxido de alumínio), argilas, sílica e outros minerais

secundários. O arsênio derivado das rochas próximas aos mármores fica retido na estrutura cristalina dos óxidos e hidróxidos de ferro e de manganês.

Como formaram-se nas condições ambientais atuais, os minerais do minério óxido são muito estáveis e o arsênio neles contidos não é liberado em condições normais. Há, inclusive, boa relação entre os teores de manganês e de arsênio, com o minério de 48% de manganês sempre contendo entre 0,17 e 0,18% de arsênio.

História da produção

A ICOMI lavrou e comercializou minérios de manganês de Serra do Navio desde 1957 até 1997. A maior parte da produção foi constituída de blocos naturais de minério, os quais no processo de preparo para a venda não sofreram nenhuma alteração química ou mineral em sua constituição. Foram apenas britados, peneirados e classificados granulometricamente, até atingir às especificações exigidas pelos compradores, e lavados, para remoção de argilas.

Até meados dos anos setenta, os fragmentos mais finos, menores que um milímetro, não encontravam compradores e eram estocados em Serra do Navio. Para a comercialização desses finos foi construída, próxima ao porto, uma usina de pelotização, a qual, usando temperaturas da ordem de 900 a 1.000º C, aglomerava os finos em pelotas endurecidas de cerca de 1 centímetro de diâmetro, permitindo sua venda. A usina operou de 1973 a 1983, interrompendo a produção de pelotas quando coincidiu que o mercado consumidor passou a solicitar o fino em estado natural e os preços de combustíveis tornaram-se excessivamente altos. De 1989 até 1996 a usina foi usada para a produção de sinter, que é um aglomerado mais frágil que a pelota, formado a temperaturas da ordem de 700º C.

Arsênio e a usina de pelotização

Quando o minério fino foi aquecido a temperaturas entre 900 e 1.000º C para a produção de pelotas parte do minério recristalizou em hausmanita e tefroita, minerais instáveis à superfície. Parte do arsênio saiu da proteção dos hidróxidos de ferro e de manganês e tornou-se solubilizável em condições ambientais. O arsênio solubilizável mas que ficou retido no interior das pelotas manteve-se estável, visto que ali não poderia ser alcançado. Todas as pelotas produzidas foram comercializadas e consumidas em alto-fornos, onde o arsênio foi removido por técnicas siderúrgicas convencionais.

No entanto, o processo de pelotização deixou uma quantidade de rejeitos, composto de resíduos finos e algumas pelotas mal formadas, mal compactadas ou pequenas. Esses rejeitos foram depositados em uma barragem artificial, situada ao lado da usina de pelotização (Figs. 1 e 2). A barragem constituía-se de uma escavação que alcançou o nível freático e limitada lateralmente por muro de terra compactada. Uma parede vertical a dividia em duas metades. Na parte sul foi depositado rejeito magnético e ao norte rejeito apenas fino, não magnético.

Ali, o arsênio solubilizável à superfície dos grãos foi dissolvido e contaminou a água da barragem e as águas de subsolo em suas imediações. Quando a contaminação foi identificada o rejeito foi retirado da barragem, depositado em

terra firme e coberto por plástico. Foi dimensionado ao ser removido da barragem, chegando a 75.600 toneladas.

Fig. 3 – Depósito à superfície, no interior da Área Industrial, dos rejeitos retirados da bacia de rejeitos das usinas de pelotização e sinterização.

Essa remoção foi executada em 1998 e, durante ela, foi verificado que o rejeito continha grande quantidade de material coloidal, formado no próprio local a partir de minerais como a hausmanita e a tefroita. Ao ser retirado, "o rejeito tinha uma capa oxidada sólida com razoável capacidade de suporte, abaixo desta capa o material formava um colóide muito mole e liquefeito com alto teor em água. Esta característica dificultou o manuseio deste durante a retirada" (*Ref. 1*).

Quanto à água da barragem após a retirada dos rejeitos, o arsênio nela contido oxida-se natural e constantemente, precipitando-se juntamente com hidróxidos de ferro e de manganês neo-formados.

Padrões de controle de arsênio

Os padrões de controle de arsênio são definidos por normas governamentais que seguem os padrões mundiais. As principais estão anotadas na Tabela I. Até fins de 2000, para água potável eram usados os padrões definidos pela Resolução 20/1986, do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

Os Ensaios de Lixiviação definem o grau de dissolução do arsênio em meio ácido, simulando condições extremas existentes em solos orgânicos. A norma especifica que 50 gramas da amostra devem ser colocadas em água neutra, deionizada, sendo imediatamente acidulada com ácido acético 0,5 N (solução 0,5 normal), até chegar ao pH 5. A mistura é agitada por um mínimo de 25 horas, mantendo-se o pH em 5 ±0,2 com adições de ácido acético. Ao final as soluções são completadas até 800

mililitros e amostradas para determinação do teor de arsênio. O consumo de ácido é maior onde há mais materiais que reagem com o ácido, como os minérios carbonáticos.

Tabela I – Padrões adotados de controle de arsênio		
Água Potável para Consumo Humano	< 0,01 mg/L	Ministério da Saúde, Portaria 1469/GM, 29.12.2000, art. 14
Água p/ Abastecimento Doméstico	< 0,05 mg/L	CONAMA, Resolução 20/1986, de 18.6.1986, art. 4
Água de Subsolo	não há padrão definido	CETESB estuda adotar máximo de 0,05 mg/L para São Paulo
Efluente Descarregável em Drenagem	< 0,50 mg/L	CONAMA (Resolução 20/86, art. 21)
Produto Inerte	< 0,05 mg/L na solução de ensaio de solubilização	ABNT, Normas NBR-10004 e 10006
Produto Não Inerte	< 5,00 mg/L na solução do ensaio de lixiviação e > 0,05 mg/L na solução de ensaio de solubilização	ABNT, Normas NBR-10004, 10005 e 10006
Produto Tóxico	> 5,00 mg/L na solução de ensaio de lixiviação	ABNT, Normas NBR-10004 e 10005

Os Ensaios de Solubilização definem o grau de dissolução do arsênio em meio neutro, de pH 7. Duas porções de 100 gramas da amostra são colocadas em água deionizada e agitadas intensamente por prazo curto, após o que aguarda-se 7 dias. Ao final os volumes são completados até 400 mililitros com água deionizada e amostrados para determinação do teor de arsênio.

Caracterização dos rejeitos da pelotização e liberação de seu arsênio

O grau de liberação de arsênio dos rejeitos da pelotização foi estudado em três oportunidades, pela JPE Engenharia em 1998, pela Fundação Coppetec em 2000 e pela Lakefield-Geosol em 2001. Todas as amostragens foram efetuadas segundo a norma ABNT NBR-10007 e os ensaios pelas normas ABNT NBR-1005 e 1006.

Ensaios da JPE Engenharia, em 1998. Com a maior parte dos rejeitos ainda no interior da barragem, foram tomadas 8 amostras da barragem e de seu entorno, com os resultados mostrados na Tabela II (*ref. 2*) maiores valores, das amostras R-1 e R-2, referem-se a amostras do interior da barragem. As demais foram tomadas fora do espelho de água da barragem.

Tabela II – Resultados de ensaios de rejeitos realizados pela JPE em 1998								
Ensaio	R-1	R-2	R-3	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9
Lixiviação (mg/L)	0,44	0,86	0,61	1,70	1,43	2,46	0,62	0,09
Solubilização (mg/L)	22,80	40,90	0,23	8,30	1,48	1,20	1,42	0,14

Ensaios da Fundação Coppetec, em 2000. Com os rejeitos retirados da bacia e estocados no pátio da Área Industrial, foram tomadas 5 amostras, ensaiadas para lixiviação, com os resultados da Tabela III (*ref. 3*.

Tabela III – Ensaios de rejeitos realizados pela Fundação Coppetec em 2000					
Ensaio	1	2	3	4	5
Lixiviação (mg/L)	0,63	0,20	0,30	0,49	0,41

Exame por difração de Raios-X dessas 5 amostras mostraram que eram constituídas essencialmente de óxidos e silicatos de manganês, como hausmannita, bixbyita, rodonita e tefroita, com ausência dos hidróxidos, que foram transformados em óxidos durante a pelotização.

Ensaio da Lakefield-Geosol. Por ocasião de estudo realizado em 2001 do material usado como aterro de ruas de Santana, mais uma amostra foi coletada da pilha de rejeitos, com supervisão da SEMA e do IBAMA. Ela foi examinada pelo laboratório Lakefield-Geosol, de Belo Horizonte, com os resultados na Tabela IV (*ref.4*). Nessa ocasião a amostra foi também analisada para seus teores de arsênio, manganês e ferro, permitindo conhecer sua composição química inicial e o grau de liberação do arsênio durante o ensaio.

Tabela IV – Resultados de ensaio de rejeito pela Lakefield-Geosol, em 2001

Teores			Ensaio de Lixiviação				Ensaio de Solubilização			
Mn %	As ppm	Fe %	As na amostra (mg)	As na solução obtida (mg/L)	As lixiviado (mg)	As lixiviado (em %)	As na amostra (mg)	As na solução obtida (mg/L)	As solubi-lizado (mg)	As solubi-lizado (%)
35,3	2.080	13,1	104	0,99	0,790	0,762	208	1,85	0,740	0,356

A partir dos teores iniciais de arsênio, sabe-se o quanto de arsênio havia nas amostras submetidas aos ensaios. Haviam 104 mg e 208 mg, respectivamente, nos volumes submetidos aos ensaios de lixiviação e solubilização. Conhecendo-se os teores finais dos ensaios, de 0,99 mg/L na lixiviação e 1,85 mg/L na solubilização, foi calculado quanto do arsênio contido nas amostras foi dissolvido. No ensaio de lixiviação foram dissolvidas 0,79 das 104 mg iniciais, ou seja 0,76%, e no ensaio de solubilização foram dissolvidas 0,74 das 208 mg iniciais, ou seja, 0,36%. Nos dois casos foi dissolvido menos de 1% do arsênio contido nas amostras.

Interpretação dos ensaios. Os ensaios da Fundação Coppetec e da Lakefield-Geosol, com amostras dos rejeitos já fora da barragem, mostram que eles (1) **não são tóxicos**, isto é, os teores dos Ensaios de Lixiviação são inferiores a 5 mg/L, porém (2) **não são inertes**, eis que apresentaram teores superiores a 0,05 mg/L nos Ensaios de Solubilização.

Caracterização da liberação do arsênio de minérios óxido e carbonato

Ensaios semelhantes foram efetuados em 2001 com amostras tomadas de pilhas de minérios beneficiados e classificados de Serra do Navio, obtendo-se pela Lakefield-Geosol (*ref. 4*) os resultados da Tabela V. Foram amostrados minério óxido grosso (G30), óxido bitolado miúdo (BM36), óxido miúdo (M30, M28, M26 e M20) e minério carbonato (MCE).

O arsênio é muito estável nos minérios óxidos, apresentando teores de 0,01 mg/L nos Ensaios de Lixiviação e Solubilização. Já o minério carbonático, sendo primário, apresenta valores maiores nas soluções, principalmente na solução ácida do ensaio de lixiviação, porém ainda qualifica-se como não tóxico e não inerte.

Tabela V – Ensaios de minérios realizados pela Lakefield-Geosol em 2001

Amos-tra	Teores			Ensaios de Lixiviação				Ensaios de solubilização			
	Mn %	As ppm	Fe %	As na amostra (mg)	As na solução obtida (mg/L)	As lixiviado (em mg)	As lixiviado (em %)	As na amostra (mg)	As na solução obtida (mg/L)	As solubi-lizado (mg)	As solubi-lizado (%)
G30	29	1.516	15	75,80	0,01	0,01	0,011	151,6	0,01	0,04	0,003
BM36	26	1.364	15	68,20	0,01	0,01	0,012	136,4	0,01	0,04	0,003
M30	30	1.558	14	77,90	0,01	0,01	0,010	155,8	0,01	0,04	0,003
M28	29	1.499	13	74,95	0,01	0,01	0,011	149,9	0,01	0,04	0,003
M26	26	1.549	14	77,45	0,01	0,01	0,010	154,9	0,01	0,04	0,003
M20	25	1.356	13	67,80	0,01	0,01	0,012	135,6	0,01	0,04	0,003
MCE	17	1.415	5	70,75	0,07	0,06	0,079	141,5	0,47	0,19	0,133

Arsênio em águas de subsolo na Área Industrial da ICOMI

Ao identificar a liberação de arsênio na barragem de rejeitos da usina de pelotização e a infiltração de parte desse arsênio no nível freático ao redor da barragem, a ICOMI instalou uma rede de poços para monitoramento das águas de subsolo, a qual tem sido amostrada sistematicamente desde 1997 (Figs. 1 e 2). Essa rede de poços, aberta e mantida com a melhor técnica, cobre todo o entorno da barragem e outros setores onde haviam pilhas de minério, havendo ainda poços fora da Área Industrial, principalmente na área da Vila Elesbão.

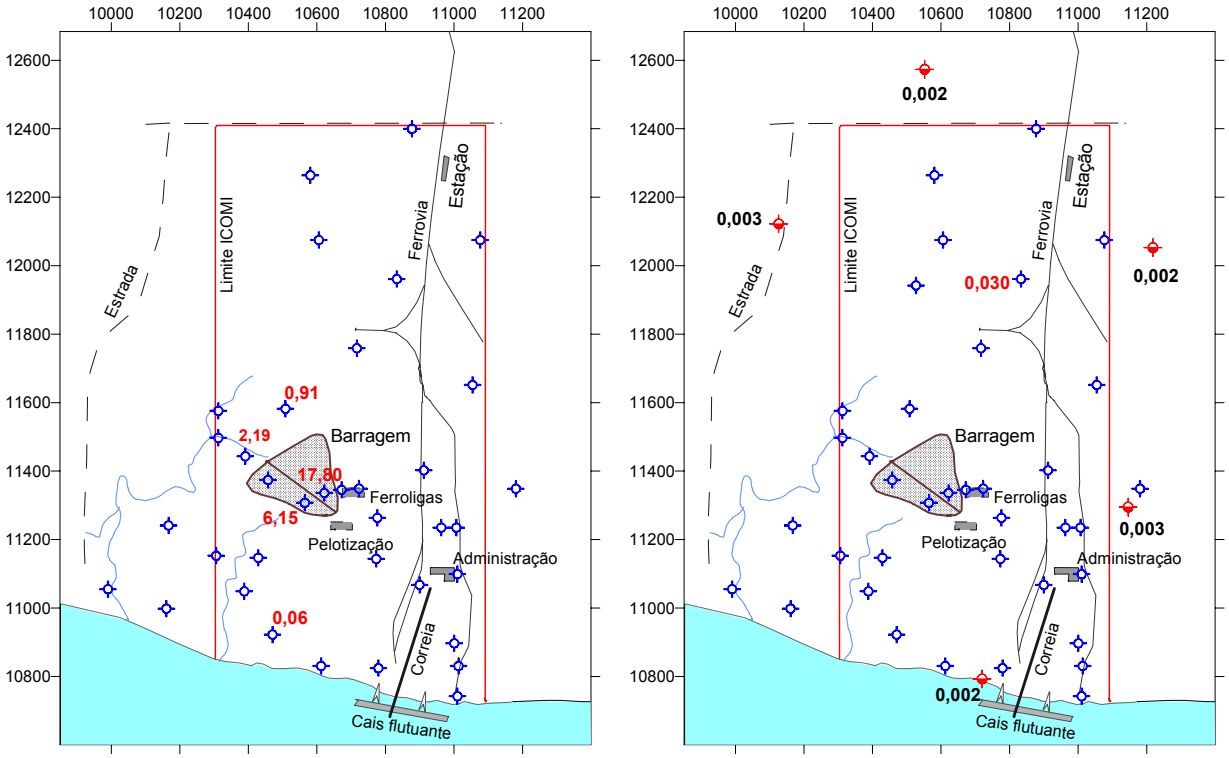
A amostragem e análise das águas dos poços de monitoramento foram iniciadas pela Jaakko Pöyry, posteriormente substituída pela JPE Eng., sua sucessora. A partir de 2001 os poços passaram a ser monitorados pela AMPLA Engenharia. No momento a AMPLA amostra também poços de coleta de água de particulares, situados a leste, norte e oeste da Área Industrial da ICOMI (Fig. 2).

O grau de precisão das análises da Jaakko Pöyry foi de 0,05 mg/L, compatível com os limites de potabilidade estabelecidos pela Resolução 20/1986 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Valores inferiores a esse foram reportados como <0,05 mg/L.

O grau de precisão das análises reportadas pela AMPLA é de 0,002 mg/L, compatível com o teor máximo de 0,01 mg/L em água para consumo humano especificado pela Portaria 1469/GM, de 29.12.2000, do Ministério da Saúde.

As Figs. 1 e 2, preparadas com os dados apresentados pela JPE Engenharia e pela AMPLA (*Ref. 5 e 6*), apresentam a localização dos poços de monitoramento e os resultados neles obtidos na primeira amostragem, de agosto de 1997, e na última, de abril de 2002, permitindo notar a redução dos valores no decorrer desse período.

Os teores maiores que 0,05 mg/L em 2001 e maiores que 0,010 mg/L em 2002 estão anotados em vermelho. Os poços sem anotação de valores apresentaram teores abaixo desses limites.



Figs. 1 e 2 – Arsênio, em miligramas por litro, em águas de subsolo, amostradas em poços abertos para monitoramento (em azul) e em poços de coleta de água para consumo (em vermelho).

A Fig. 1, à esquerda, mostra os resultados da amostragem efetuada pela Jaakko Pöyry Engenharia em agosto de 1997. Estão anotados, em vermelho, todos os resultados superiores a 0,05 mg/L (limite de análise à época), os quais ocorreram em 5 poços de monitoramento próximos à barragem de rejeitos.

Na Fig 2, à direita, resultados da última amostragem efetuada pela AMPLA Engenharia, em abril de 2002. Ausência de valores significa teores menores que 0,01 mg/L; somente um poço apresentou valor superior a 0,01 mg/L. Nenhum poço usado para coleta de água para consumo apresentou valor superior a 0,003 mg/L

Os maiores teores foram observados em 1997, em dois poços abertos no fundo da barragem de rejeito e próximos dos pontos de descargas das usinas. Naquela ocasião eles apresentavam concentrações de 6,15 e 17,80 mg/L de arsênio. Outros dois poços, a menos de 100 m da barragem, apresentaram valores de 2,19 e 0,91 mg/L de arsênio. Em 2002 todos esses poços estavam com ,menos que 0,01 mg/L.

Nenhum dos poços situados fora da Área Industrial apresentou valores superiores a 0,05 mg/L em 1997 e/ou superiores a 0,01 mg/L em 2002. O mesmo ocorreu com os poços localizados ao longo do limite oeste da Área Industrial.

O reduzido fluxo do arsênio para fora da região da barragem é explicável pela alta concentração de colóides no interior da barragem. Como ocorreu durante a gênese do minério, os colóides retiveram o arsênio e evitaram sua remoção em solução. Daí a limitação da contaminação às imediações da barragem.

Arsênio em pontos de tomada de água para consumo

Resultados de amostragens efetuadas pela AMPLA de pontos de tomada de água para água de consumo estão apresentados na Fig. 3. Por eles nota-se que os teores de arsênio são maiores no Rio Amazonas que nos poços abertos por particulares a oeste, norte e leste da Área Industrial. Nota-se também que os valores variam muito no decorrer do ano, sendo maiores nas estações mais chuvosas. Indicam que o Rio Amazonas é importante transportador de arsênio.

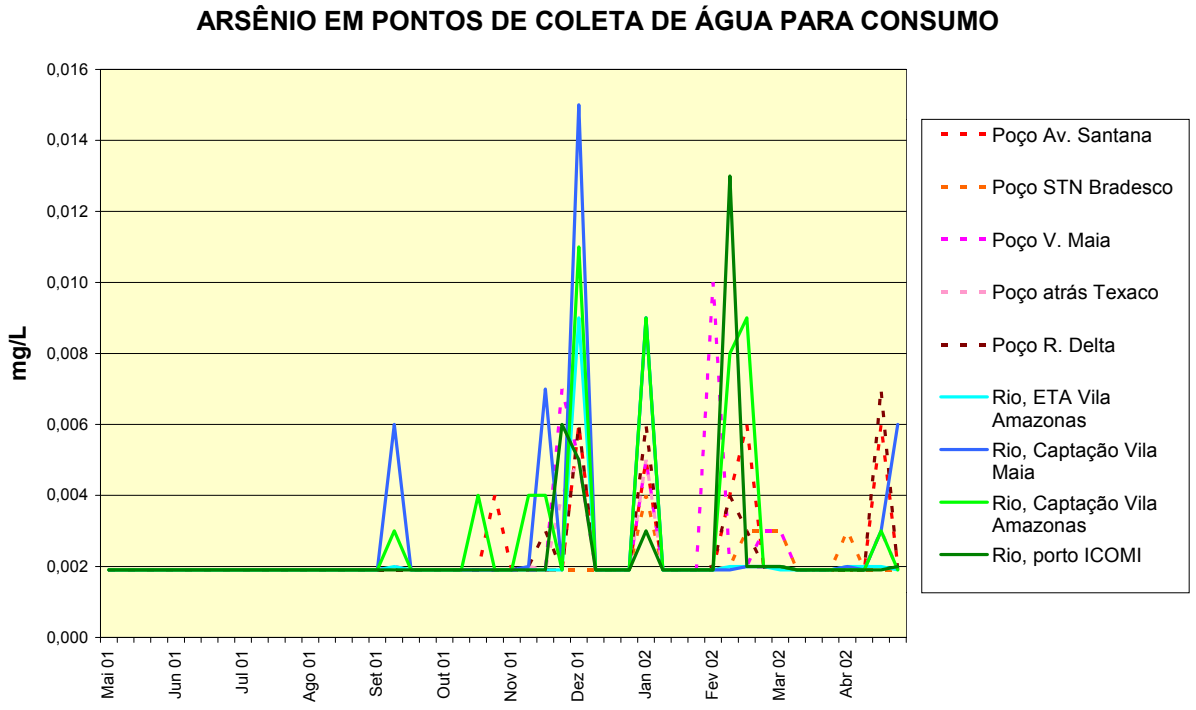
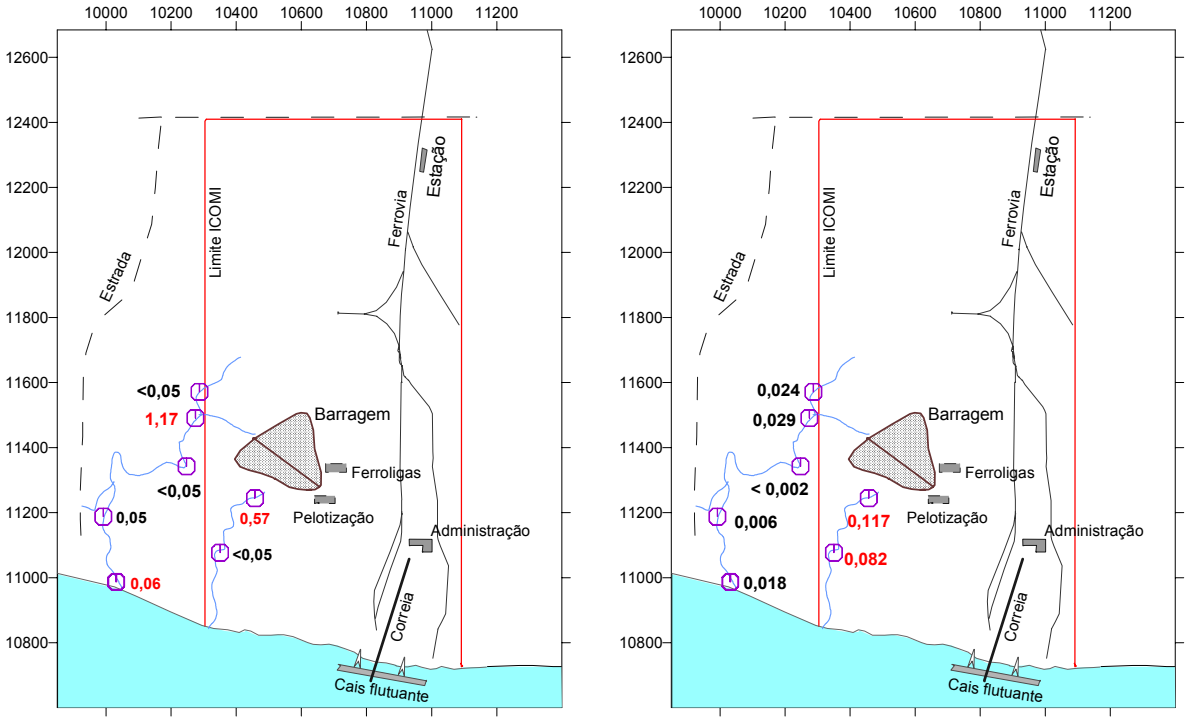


Fig. 3 – Valores de arsênio em água coletada para consumo em quatro pontos do Rio Amazonas e em cinco poços ao redor da Área Industrial. As concentrações de arsênio são maiores nas amostras do Rio Amazonas, com picos em ocasiões de maior fluxo de água.

Arsênio em drenagem

O monitoramento executado pela JPE Engenharia e pela AMPLA Engenharia incluiu amostragem de águas de drenagens que partem da região da barragem. Como a JPE interrompeu o monitoramento em 2001, estão apresentados nas Figs. 4 e 5 os resultados obtidos pela AMPLA, os quais são muito similares aos da JPE Eng.

Até 1998, enquanto os rejeitos da pelotização estavam na barragem, os igarapés Elesbão I, no interior da Área Industrial, e Elesbão II, a oeste da Área Industrial, apresentaram valores superiores aos adotados para água potável, porém com os valores caindo muito em direção ao Rio Amazonas. A redução de valores deve-se à diluição com águas sem arsênio e pela oxidação natural do arsênio dissolvido. Em abril de 2002 todos os valores no Igarapé Elesbão II eram inferiores a 0,03 mg/L, havendo ainda dois valores mais altos no Igarapé Elesbão I, no interior da Área Industrial. Esses teores devem continuar a decrescer.



Figs. 4 e 5 – Arsênio, em miligramas por litro, em águas dos Igarapés Elesbão II (fora da Área Industrial) e Elesbão I (no interior da Área Industrial), em setembro de 1997 (à esquerda) e abril de 2002 (à direita). Amostragens executadas e reportadas pela AMPLA Engenharia Ltda. Estão salientados em vermelho os valores superiores a 0,050 mg/L.

Arsênio e os moradores da Vila Elesbão

Devido à divulgação da contaminação por arsênio na Área Industrial e de teores anômalos no igarapé Elesbão II, houve natural preocupação do Governo do Estado quanto a possível contaminação dos moradores dos setores a norte e oeste da Área Industrial, que constituem a Vila Elesbão.

Para verificar a possibilidade de haver moradores contaminados por arsênio, foi chamado o Instituto Evandro Chagas, da Fundação Nacional da Saúde, que com uma equipe de 19 pessoas pesquisou 2.045 pessoas residentes em Vila Elesbão e nos locais Delta, Piçarreira, Estação, Matapi Grande e Matapi Mirim, todos vizinhos da Área Industrial. O estudo caracterizou a escolaridade, histórico, ocupações e costumes dessas pessoas, das quais foram tomadas amostras de sangue e de cabelo, para exame de arsênio.

O livro "Arsenic and Arsenic Compounds, second edition" (*ref. 7*) da World Health Organization, das Nações Unidas, traz importantes observações a considerar, algumas das quais estão resumidas a seguir.

Arsênio no corpo humano. O arsênio é elemento comum na natureza, sendo absorvido principalmente com água, embora possa também ser absorvido com alimentos, gases e pó. Em doses baixas ele é metabolizado e eliminado com a urina. Arsênio em compostos orgânicos, isto é, associado a carbono, é mais facilmente eliminado pela urina. Arsênio inorgânico, isto é, proveniente diretamente de minerais, tem metabolização mais difícil e, quando ingerido em doses maiores, o excesso pode ficar retido em órgãos do corpo humano, podendo ser carcinogênico. Arsênio pentavalente, o do minério óxido de manganês, é menos nocivo que o trivalente. O hábito de fumar aumenta a assimilação de arsênio. Peixes acumulam arsênio com eficiência, mas esse arsênio é frequentemente orgânico, menos maléfico que o inorgânico. Peixes de mar tem mais arsênio que os de água doce.

Arsênio no sangue. Devido à facilidade de sua eliminação, o valor de arsênio encontrado no sangue representa o arsênio ingerido nas últimas semanas, comumente representando o contido na água e alimentos. É um bom indicador das condições vigentes do meio-ambiente.

Arsênio em cabelo e unhas. O valor de arsênio em cabelo e unhas representa a quantidade de arsênio fixada no organismo nos últimos anos ou meses. Pode indicar surtos de alta contaminação, periódicos ou constantes.

Valores padrão. A WHO não indica concentrações de arsênio para serem usadas como padrão. Lendo o livro percebe-se que a existência de muitas variáveis (arsênio orgânico ou inorgânico, características fisiológicas dos indivíduos, alimentos mais ricos ou mais pobres em arsênio, água com mais ou menos arsênio etc.) inibe a definição de padrões.

Primeiros resultados do Inst. Evandro Chagas. Em dezembro de 2001 o Instituto Evandro Chagas apresentou seus primeiros resultados de análises de 1.377 pessoas para sangue e 512 para cabelo (*ref. 8*). Os resultados divulgados expressaram médias de grupos, segundo uma classificação por idade e uma por local de moradia. Com base em estudos anteriores na Amazônia, foi especificado que pessoas não expostas, ou seja, não contaminadas, poderiam apresentar até 1 a 2 ppm (mg/L) de arsênio em cabelo e de 1 a 5,1 µg/L (ppb, ou mg/m^3) em sangue.

Os dados então divulgados foram utilizados para o preparo das Fig. 6 e 7, que mostra a distribuição dos valores médios de arsênio em sangue e cabelo para as populações amostradas. A escala de valores, à direita dos gráficos, é logarítmica.

Conforme mostra a Fig. 6, a distribuição de arsênio pelas faixas etárias é muito homogênea pelos indivíduos amostrados. As médias são inferiores a 300 ppb (0,30 ppm ou 300 µg/L) em cabelo e a 6,5 ppb (0,006 ppm ou 6,5 µg/L) em sangue.

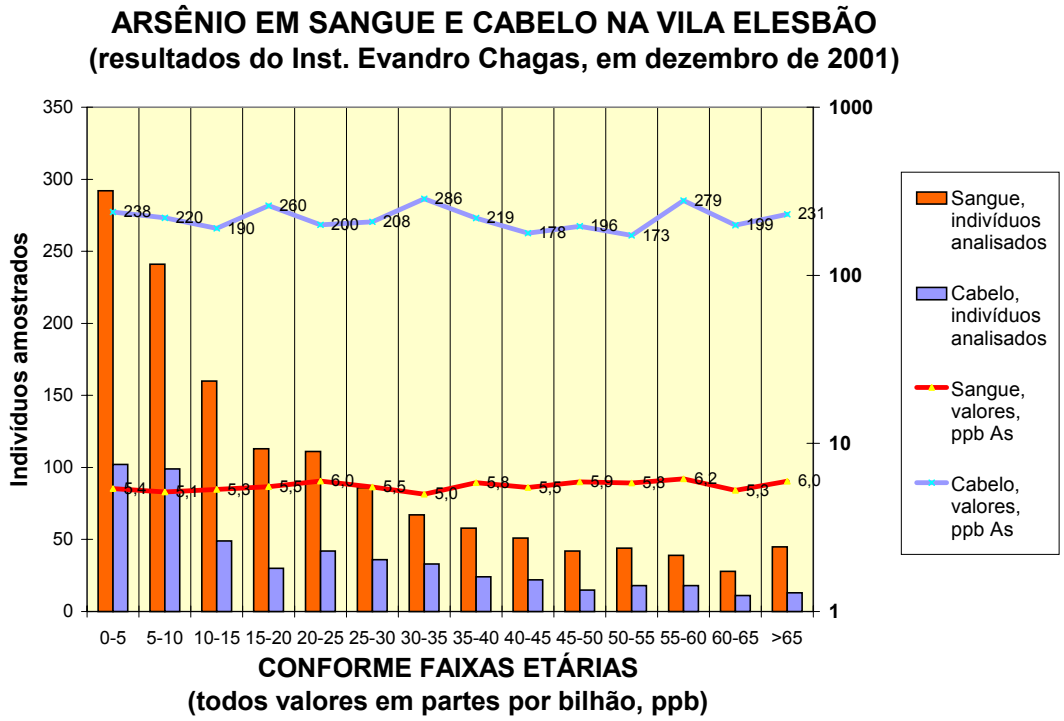


Fig. 6 – Distribuição de arsênio em partes por bilhão (ppb) em sangue de 1.377 pessoas e em cabelo de 512.

A Fig. 7 mostra os valores segundo os locais de moradia. Nota-se que os valores em cabelo são levemente menores nas pessoas que moram em Piçarreira, Matapi, Santana e Estação, locais mais distantes do Rio Amazonas.

Em abril de 2002 o Instituto Evandro Chagas apresentou novo relatório, relatando ter observado médias globais de 0,56 µg/g (560 ppb) em cabelo de 1.986 pessoas, e de 5,95 µg/L (5,95 ppb) em sangue de 1.927 pessoas (*ref. 9*). Não foram apresentados resultados individuais ou médias setoriais.

O instituto declarou que "não houve diferença estatisticamente significante entre as concentrações de As em sangue ou cabelo segundo a idade, tempo de moradia, local de residência, anos de estudo e ocupação das pessoas". Declarou também que **não encontrou na população, "como um todo, indícios de pessoas com problemas de saúde em decorrência da exposição ao Arsênio**". Informou ainda que "existem 67 pessoas com teores de As em sangue acima de valores citados na literatura internacional (10 ppb), os quais serão reinvestigados visando determinar as concentrações de As orgânico e inorgânico (especiação do As), permitindo concluir a avaliação desses indivíduos. No caso de As em cabelo, nenhum indivíduo apresentou teores acima de 2 ppm".

Em sua conclusão final, o instituto informa que "**As patologias identificadas na Comunidade do Elesbão através da Análise Clínico – Epidemiológica – Laboratorial não apresentam relação estatística significativa com as médias de Arsênio encontradas no sangue e no cabelo da população estudada.**"

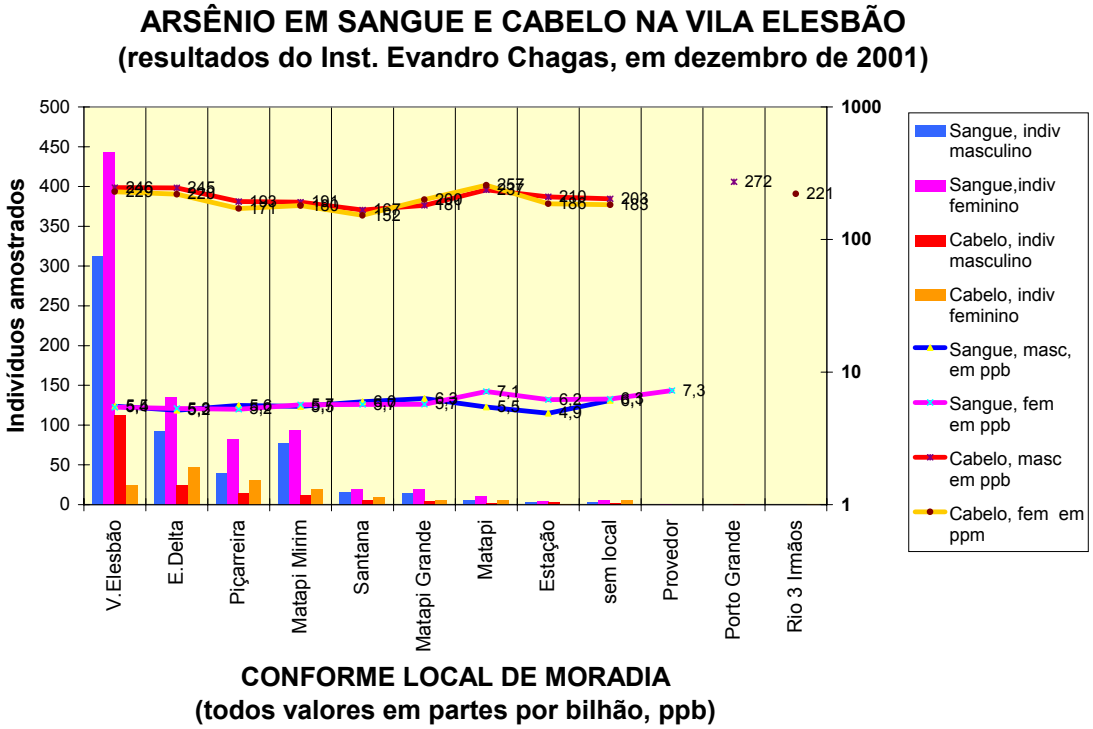


Fig. 7 – Distribuição de arsênio em partes por bilhão (ppb) em sangue de 1.377 pessoas e em cabelo de 512, segundo o local de moradia.

O instituto, portanto, não encontrou pessoas organicamente contaminadas por arsênio, porém encontrou 67 pessoas com teor relativamente alto de arsênio em sangue. Em função da observação feita a partir da Fig. 7, que pessoas moradoras mais próximas do Amazonas tem maiores teores em cabelo, conviria também examinar os locais de moradia dessas 67 pessoas.

Arsênio em minérios usados para pavimentação de ruas de Santana

Em 1997 a municipalidade de Santana solicitou à ICOMI um volume de minérios para "utilização na composição de concreto asfáltico, para emprego em vias do município". Ao invés de dar ao material cedido a destinação declarada, ele foi usado como revestimento direto de algumas ruas do município. Posteriormente, talvez devido ao conhecimento da contaminação de arsênio ao entorno da barragem de rejeitos, os habitantes de algumas dessas ruas ficaram preocupados com a possibilidade de sofrer contaminação por arsênio.

Para esclarecimento e tranquilidade desses moradores, a ICOMI providenciou, juntamente com a SEMA e o IBAMA, a amostragem desses materiais e a execução de ensaios de lixiviação e solubilização, como os efetuados com os rejeitos. Foram 15 amostras, todas tomadas com furos de sondagem. Um geólogo da ICOMI acompanhou a amostragem e caracterizou o material amostrado, conforme apresentado na Tabela V.

Seis das amostras compunham-se de misturas de vários tipos de minérios naturais, provavelmente restos de pilhas, mais terra e argilas. Oito das amostras eram compostas de misturas de materiais manganesíferos, aí incluindo restos de minérios naturais com aparas de escórias de pelotas, sinter e ferro-ligas, mais quantidades

variáveis de terra, laterita e argilas. Uma das amostras era composta de aluvião natural do local.

Tabela V – Localização e descrição das amostras coletadas de ruas de Santana		
Furo	Local	Características
1	Av. das Nações	**Minério** fino pardacento, com alguns fragmentos de pelotas mal formadas e friáveis
3	Av. D. Pedro	**Minério,** mistura de fragmentos de minérios óxido, carbonato com alguns fragmentos de escória
6	Rua Machado de Assis	**Minério** fino, com algumas pelotinhas mal formadas
7	Av. Rui Barbosa	**Minério** fino pulverulento
12	Av. Santana	**Minério** miúdo, com fragmentos de minério grosso
14	R. Salvador Diniz	**Minério** fino, pulverulento
2	Rua Machado de Assis	**Mistura** de material terroso com minério fino, com fragmentos de minérios óxido e carbonato e escória
4	Av. D. Pedro	**Mistura** de material terroso e manganesífero com fragmentos de minérios óxido e carbonato
5	Av. Rio Branco	**Mistura** de minério fino com laterita e blocos de ferro-liga
8	Av. Coelho Neto	**Mistura** de material terroso, pardo, com fragmentos de escória e blocos de argila branca
9	Av. Coelho Neto	**Mistura** de material terroso, pardo, com fragmentos de escória e blocos de argila branca
10	Av. Brasília	**Mistura** de minério fino, pulverulento, com alguns fragmentos de escória
11	Av. Brasília	**Mistura** de fragmentos de escória e minério fino
13	1ª Avenida	**Mistura** de minérios finos, pulverulentos, com poucas pelotas
15	Av. Brasília	**Aluvião**, argila pegajosa e material orgânico

As amostras foram ensaiadas por lixiviação e solubilização pelo laboratório Lakefield-Geosol, segundo a metodologia definida pelas normas ABNT-NBR 10005 e 10006, e seus resultados estão apresentados na Tabela VII (*ref. 3*).

A média de teor da solução resultante dos Ensaios de Solubilização das 6 amostras mais ricas em minério foi de 0,20 mg/L, enquanto a das 8 amostras com mais mistura de restos das operações metalúrgicas foi de 0,51 mg/L. Das amostras, foram solubilizados, respectivamente, 0,045% e 0,253% do arsênio contido nas amostras.

Os ensaios demonstraram que nenhuma das amostras é tóxica. As amostras 3 e 12 são classificáveis como Inertes (com menos de 0,05 mg/L no Ensaio de solubilização) e as demais são classificáveis como Não Inertes, por apresentarem mais de 0,05 mg/L no Ensaio de Solubilização. Convém notar que os Ensaios de Solubilização, realizados em meio ácido similar ao que ocorre na natureza no Amapá, apresentaram menores teores em solução, sugerindo que a classificação proposta é conservadora. Com exceção da amostra 5, as soluções não alcançaram

0,50 mg/L de arsênio e, pela resolução 20/86 do CONAMA poderiam ser descarregadas diretamente em drenagem. Os ensaios confirmaram o baixo grau de dissolubilidade do arsênio dos materiais amostrados, restringindo-se aos átomos desse elemento situados na periferia dos fragmentos das amostras.

Tabela VII – Resultados de ensaios de revestimento de ruas de Santana realizados pela Lakefield-Geosol em 2001

A-mos-tras	Teores			Ensaios de Lixiviação				Ensaios de solubilização			
	Mn %	As ppm	Fe %	As na amostra (mg)	Teor da solução obtida (mg/L)	As lixiviado (mg)	As lixiviado (%)	As na amostra (mg)	Teor da solução obtida (mg/L)	As solubili-zado (mg)	As solubili-zado (%)
1	32,1	1.566	18,0	78,30	0,04	0,03	0,041	156,60	0,35	0,140	0,089
3	23,2	766	9,3	38,30	0,01	0,01	0,021	76,60	0,02	0,008	0,010
6	39,9	1.937	16,5	96,85	0,08	0,06	0,066	193,70	0,23	0,090	0,046
7	37,5	1.777	13,4	88,85	0,07	0,06	0,063	177,70	0,29	0,114	0,064
12	41,8	1.684	7,7	84,20	0,01	0,01	0,010	168,40	0,01	0,004	0,002
14	42,3	1.996	13,9	99,80	0,06	0,05	0,048	199,60	0,31	0,124	0,062
2	39,9	1.305	9,1	65,25	0,02	0,02	0,025	130,50	0,17	0,066	0,051
4	38,1	1.398	9,3	69,90	0,02	0,02	0,023	139,80	0,37	0,148	0,106
5	37,0	1.111	9,9	55,55	0,80	0,64	1,152	111,10	1,80	0,720	0,648
8	23,4	291	3,3	14,55	0,01	0,01	0,055	29,10	0,24	0,096	0,330
9	17,2	116	1,7	5,80	0,01	0,01	0,138	11,60	0,19	0,074	0,638
10	32,7	935	8,9	46,75	0,05	0,04	0,086	93,50	0,42	0,166	0,178
11	26,6	339	3,5	16,95	0,03	0,02	0,142	33,90	0,40	0,160	0,472
13	40,7	1.785	14,8	89,25	0,12	0,10	0,108	178,50	0,48	0,192	0,108

Os resultados da amostra 5 indicam possibilidade de conter algo dos rejeitos da pelotização. De qualquer forma, os ensaios indicam que o material não é tóxico, não inerte, e que a água nele contida não é potável. O teor da solução solubilizada, ao pH 7, chegou a 1,80 mg/L, enquanto que a solução lixiviada, ao pH 5,08, chegou a 0,80 mg/L. Considerando que o pH de Santana pode estar entre 5 e 6, este último valor deve estar mais próximo da realidade.

Fatores de diluição das águas que atravessem os pavimentos

O capeamento das ruas e avenidas está fortemente compactado, sendo mais impermeável que os terrenos expostos entre elas. Devido à compactação, a maior parte das águas de chuva drena para fora dos capeamentos e é escoada ou penetra

no solo sem oportunidade de penetrar pelo capeamento. O fator dessa diluição é de difícil quantificação, mas sem dúvida é significativo.

O capeamento não superpõe-se ao nível freático de forma extensiva, mas apenas sobre as ruas e avenidas com ele pavimentadas, as quais correspondem a, se tanto, 10% da área total dos bairros ou quarteirões envolvidos. O fato da área capeada corresponder a um décimo da área total resulta num fator de diluição de pelo menos 10 vezes das águas que atravessem o capeamento.

Entre o capeamento e o nível freático há uma camada de solo que inevitavelmente dilui qualquer volume de água que atravesse o capeamento. A quantificação dessa diluição é também difícil.

Estimativa grosseira do arsênio eventualmente solubilizado na Área Industrial

Nos ensaios descritos foi observado que o minério óxido, sem misturas, apresenta fator de solubilização de 0,003% do arsênio nele contido, enquanto que o minério carbonático tem lixiviação de 0,013% do arsênio nele contido (Tabela V). O arsênio novo liberado dos carbonatos é absorvido pelos novos óxidos manganesíferos, que continuam formando-se ao decomporem-se os mármores. Quaisquer solubilizações de arsênio que ocorram em Serra do Navio e que não sejam assimiladas pelo minério são diluídas na drenagem e levadas ao mar pelos Rios Amapari e Araguari.

Os ensaios com amostras de minérios, de rejeitos da pelotização, misturas de restos da pelotização e sinterização e restos de minério e restos de minérios, mostraram os seguintes valores médios de solubilização (Tabelas IV, V e VII).

Rejeitos da pelotização	0,356% do arsênio contido foi solubilizado
Misturas de minérios e pelotização	0,253% do arsênio contido foi solubilizado
Restos de minérios	0,045% do arsênio contido foi solubilizado
Minério carbonato	0,133% do arsênio contido foi solubilizado
Minério óxido	0,003% do arsênio contido foi solubilizado

Entre 1957 e 1997 foram embarcados pelo Porto de Santana 34.127.862 toneladas de minérios e produtos manganesíferos, **contendo 56.784 toneladas de arsênio**, conforme discriminado na Tabela VIII.

Todos esses produtos ficaram pouco tempo expostos à intempérie, eis que foram embarcados em navios logo após sua chegada ao porto ou a sua produção. Nas ocasiões que não eram carregados nos navios diretamente dos trens eram estocados em pilhas por, no máximo, algumas semanas.

O mesmo não se pode dizer dos rejeitos da produção de pelotas e sinter, que totalizam 75.600 toneladas e que ainda estão em Porto Santana. Esse produto é em parte artificial e tem o maior índice de solubilização de arsênio de todos os considerados, sendo a fonte da contaminação que ocorreu na lagoa de rejeitos da usina de pelotização. Os ensaios de solubilização mostraram liberação de 0,356% do arsênio nele contido. Considerando que os rejeitos têm historicamente média de 0,19% de arsênio, a quantidade de arsênio que as 75.600 podem ter liberado é da ordem de 511 quilogramas (75.600 t * 0,19% de As * 0,356% de liberação do arsênio), conforme mostra a Tabela IX. Esse montante ficou retido na região da

barragem de rejeitos e aos poucos tem sido neutralizado, por precipitação juntamente a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês neo-formados.

Tabela VIII – Produção comercializada			
Produto	Toneladas	% de As	t de As contido
Minérios óxidos, naturais, provenientes de Serra do Navio	31.251.935 t	0,17%	53.128
Minérios carbonatos, naturais, provenientes de Serra do Navio	926.369 t	0,10%	926
Pelotas industriais, produzidas em Santana	1.273.883 t	0,14%	1.784
Sinter e ligas industriais, produzidas em Santana	675.675 t	0,14%	946
Total	34.127.862 t	0,17%	56.784

É mais difícil estimar quanto poderia ter sido eventualmente solubilizado dos produtos vendidos, visto que sua permanência na área do porto foi muito curta. Para chegar a uma quantificação inicial, ainda que insegura, poder-se-ia considerar que possa ter ocorrido solubilização de um décimo (10%) da solubilização medida com os ensaios executados atendendo as normas da ABNT. Como exemplo, para minérios óxidos naturais, cuja solubilização medida é de 0,003% do arsênio nele contido, poder-se-ia considerar que houvesse ocorrido solubilização de um décimo desse valor, ou seja, de 0,0003% do arsênio contido no minério.

Com esses critérios, a Tabela IX mostra que a solubilização máxima que pode ter ocorrido em Santana é da ordem de 2 toneladas de arsênio, distribuídos em 41 anos. A tabela também mostra que o arsênio contido nas 34.127.862 toneladas de produtos manganesíferos embarcados totalizou 56.784 toneladas (56.928 – 144).

Tabela IX – Solubilização máxima de arsênio em Porto Santana							
Produto	Total (ton)	Teor de arsênio (% As)	Arsênio contido (ton)	Solubiliza-ção máxima medida (% do As)	Solubiliza-ção máxima possível (% do As)	Arsênio solubili-zável (kg)	Período
óxido natural	31.251.935	0,17%	53.128	0,003%	0,001%	531	1957-1997
carbonato natural	926.369	0,10%	926	0,133%	0,013%	120	1985-1996
pelotas	1.273.883	0,14%	1.784	0,356%	0,0356%	634	1973-1985
sinter e ligas	675.675	0,14%	946	0,253%	0,025%	236	1988-1996
rejeitos pelotas	75.600	0,19%	144	0,356%	0,356%	511	1973-2001
Total	34.203.462	0,17%	56.928	Total solubilizável:		2.032	quilos

Arsênio na Foz e no Delta do Rio Amazonas

Recentemente o Laboratório de Química Analítica e Ambiental, LAQUANAM, da Universidade do Pará, efetuou detalhado trabalho de amostragem de águas do Canal Norte do Rio Amazonas desde em frente a Santana até próximo ao mar, analisando-as para arsênio. O trabalho foi repetido ao Rio Pará, desde o Canal de Breves até sua foz.

No Amazonas foram encontrados valores variando de 0,03 a 0,16 mg/m^3 As e no Rio Pará foram obtidos valores similares. Em seu relatório preliminar o LAQUANAM sugeriu que as operações da ICOMI poderiam ser responsáveis por esses valores, inclusive no Rio Pará (*ref. 10*)

A Fig. 8 mostra os locais amostrados e os valores obtidos, estando claro que os teores aumentam em direção ao mar, sendo os menores valores observados exatamente em frente a Santana e a Macapá.

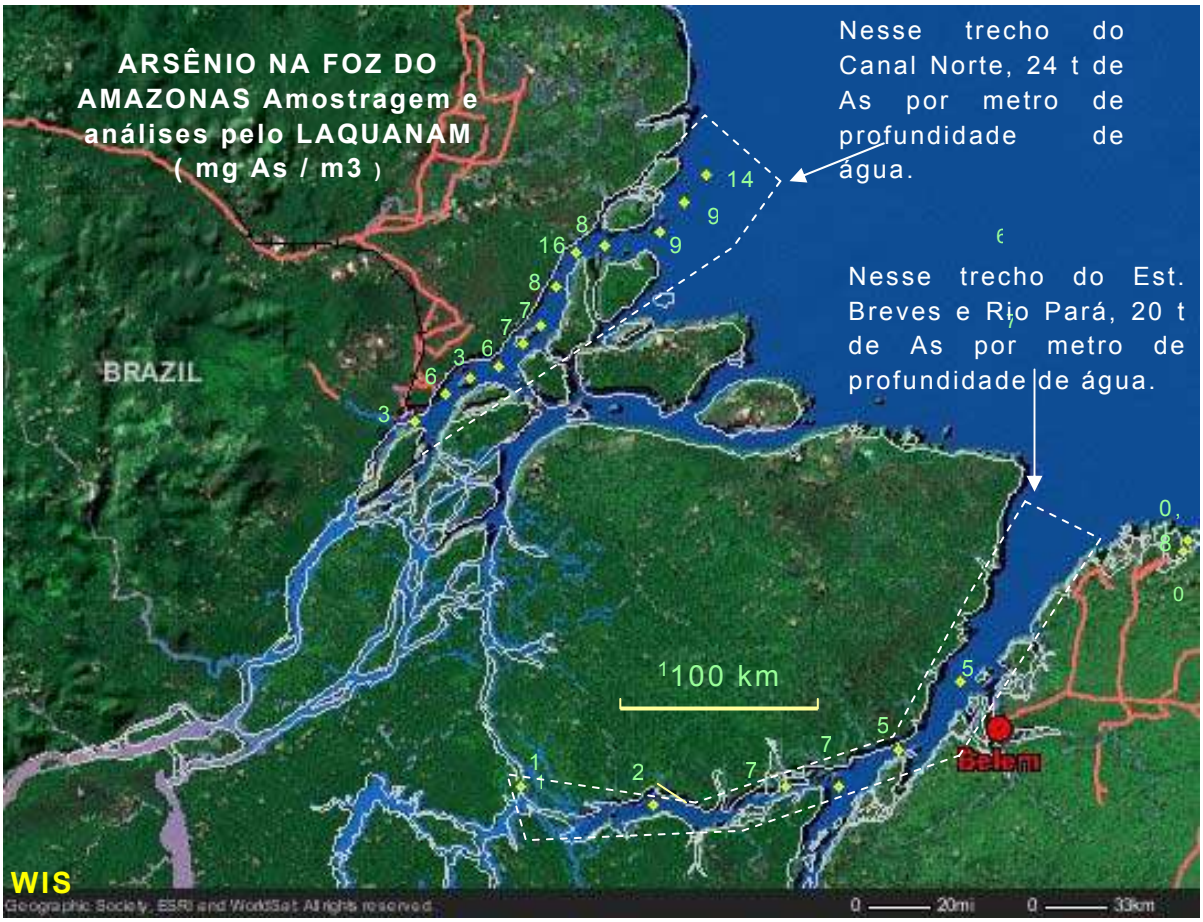


Fig. 8 – Pontos de amostragem de água do LAQUANAM, no Canal Norte do Rio Amazonas e Rio Pará. Valores de arsênio estão expressos em mg/m^3.

No mapa estão traçados dois polígonos, um sobre o Canal Norte do Amazonas e outro sobre o Rio Pará. O polígono sobre o Amazonas cobre uma extensão de 200 x 15 km, equivalente a 3 bilhões de metros quadrados. À concentração média de 8,01 mg/m^3 de arsênio, obtida das amostras do LAQUANAM, esta área contém 24

toneladas de arsênio por metro de profundidade da coluna de água. O polígono sobre o Rio Pará cobre aproximadamente 300 x 14 km, representando 4,2 bilhões de metros quadrados. À concentração média de 4,8 mg/m^3 de arsênio, obtida das amostras do LAQUANAM, esta área contém 20 toneladas de arsênio por metro de profundidade da coluna de água.

Se for considerada toda a extensão das fozes desses rios e do delta, o conteúdo de arsênio suplanta facilmente 100 toneladas por metro vertical da coluna de água.

Arsênio na Bacia Amazônica

Uma boa e importante fonte de informação sobre os valores de arsênio nos rios da Bacia Amazônica é o Projeto HiBAM – Hidrografia da Bacia Amazônica, um programa de pesquisa multinacional em execução pela Universidade de Brasília (UNB), Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Cooperátion (IRD/ORSTOM).

Os resultados mais recentes foram relatados por Seyler, do ORSTOM, e Boaventura, da UNB (*ref. 11*). São resultados de amostragens dos rios da bacia em pontos de controle sedimentométrico do DNAEE e operados pela ANEEL. Nesses pontos, onde são rotineiramente efetuadas medições de vazão, foram tomadas amostras para determinação dos teores de 16 elementos, inclusive arsênio, tanto na forma solubilizada como constituintes das partículas de sedimentos em transporte.

O arsênio ocorre nas formas solúvel e sólida. Como solúvel, aparece na forma iônica em sais e também como compostos orgânicos. Na forma sólida aparece adsorvido ou absorvido em óxidos e hidróxidos de ferro e de manganês.

Os citados autores informam que a vazão do Rio Amazonas em Óbidos é da ordem de 209.000 m^3 por segundo, e que anualmente o rio por ali transporta 600.000.000 t de sedimentos, dos quais 97% provêm das drenagens originárias nos Andes, sendo 62% pelo Rio Solimões, proveniente dos Andes peruanos e 35% pelo Rio Madeira, dos Andes bolivianos. Os demais 3% de sedimentos provêm dos rios originários da plataforma cristalina. Essa é a razão dos Rios Solimões e Madeira serem barrentos e os demais rios serem de águas limpas.

A Tabela X, preparada a partir das tabelas 16.1 e 16.3 do trabalho de Seyler e Boaventura (*ref. 11*), apresenta as datas de amostragem, vazão nos pontos de amostragem, massa sedimentar sólida em transporte, teores de arsênio nos sedimentos e dissolvido na água e o quantitativo de arsênio contido nos sedimentos sendo transportados. A partir dessas medições foram calculadas as massas de arsênio sendo transportadas, em toneladas por dia, e o teor total de arsênio nos pontos amostrados.

A Fig. 9 mostra os teores de arsênio dissolvido, em mg/m^3 (igual a µg/L). Os maiores valores, com até 1,5 mg/m^3, estão no Rio Solimões, diminuindo para leste devido à diluição pelos rios provenientes do escudo cristalino. As cabeceiras do Rio Madeira também apresentam resultados elevados, com 0,8 e 0,6 mg/m^3. Os rios que drenam o cristalino apresentam valores da ordem de 0,1 mg/m^3 ou menores.

A Fig. 10 mostra os teores de arsênio correspondentes aos sedimentos transportados. Esses valores foram obtidos a partir dos dados de vazão, da massa de sedimentos e das análises desses sedimentos. Os maiores valores foram observados próximo aos Andes, com 2,4 mg/m^3 no Rio Madeira e 18,6 mg/m^3 no Rio Solimões. Os teores decrescem para leste, devido à diluição com águas dos rios do cristalino.

As Figs. 9 e 10 indicam que ao passar por Óbidos o Rio Amazonas tem mais que 0,8 mg/m^3 de arsênio, sendo 0,7 mg/m^3 dissolvido e 0,1 mg/m^3 ou mais devido aos sedimentos em suspensão. As variações observadas podem ser devidas a mudanças sazonais na bacia e ao fato que os sedimentos são a miúde depositados nas várzeas e a seguir erodidos e colocados novamente em transporte.

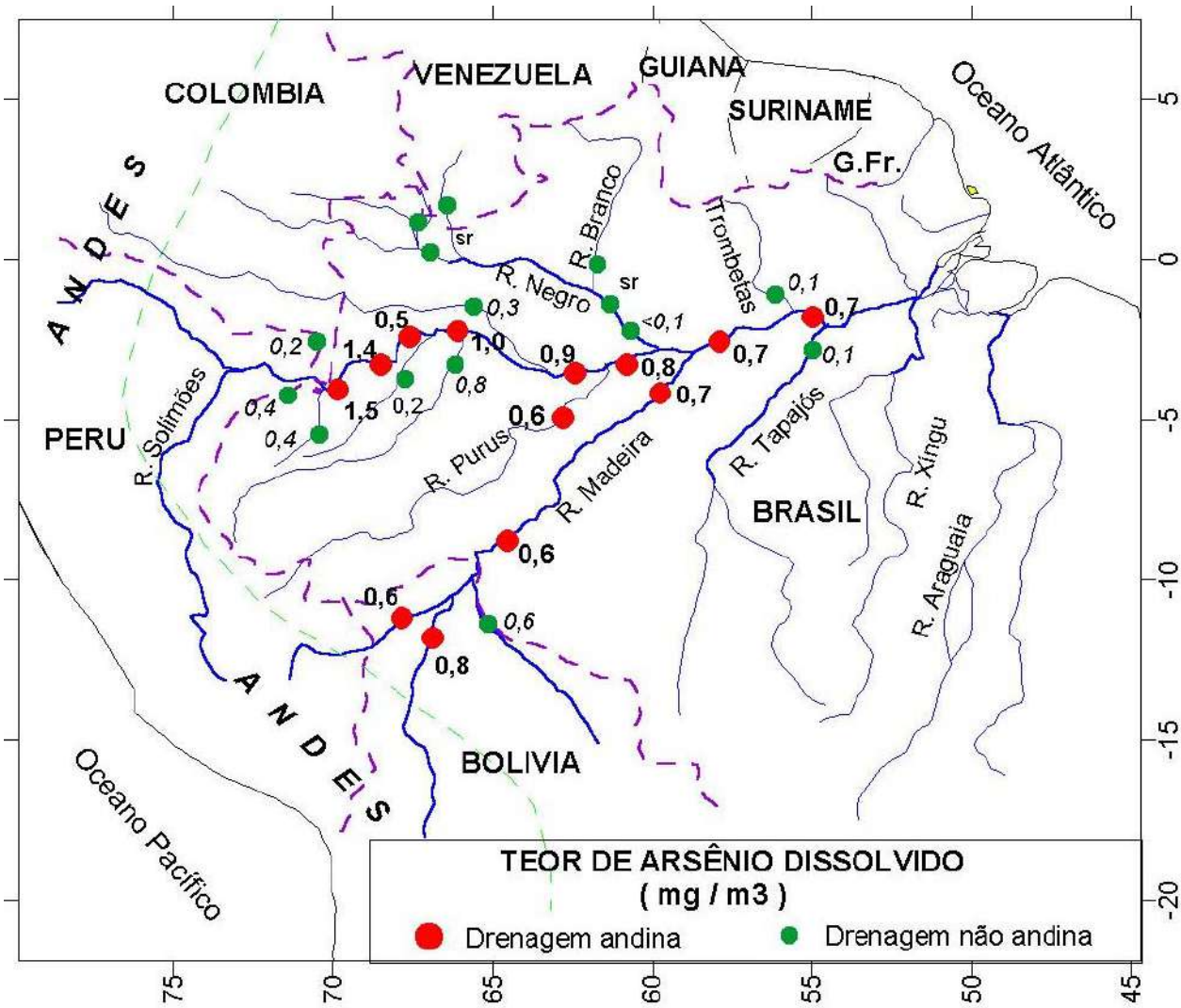


Fig. 9 – Teores de arsênio, em mg/m^3, dissolvido nas águas de rios da Bacia Amazônica, conforme apresentado por Seyler e Boaventura (*ref. 11*)

Tabela X – Conteúdo de arsênio nas águas de rios da Bacia Amazônica (*)											
Dados de Seyler e Boaventura							Dados calculados				
Rio	Distância do mar (km)	Vazão medida		Teor de As em solução (mg/m3)	Sedimentos em suspensão (g/m3)	Teor de As nos sedimentos (g/ton)	Teor As devido aos sedimentos (mg/m3)	Transporte de As em sedimentos (ton/dia)	Transporte de As em solução (ton/dia)	Transporte total de As (ton/dia)	Teor total de As na vazão (mg/m3)
		Vazão (m3/seg)	Data								
Solimões	**2.500**	**20.115**	**26/out/95**	**1,53**	**166,5**	**14,5**	**2,41**	**0,42**	**0,27**	**0,69**	**3,94**
Javari		1.565	27/out/95	0,36	127,6	5,8	0,74	0,01	0,00	0,01	1,10
Itaquaí		793	27/out/95	0,44	148,3	7,9	1,17	0,01	0,00	0,01	1,61
Solimões	**2.200**	**24.251**	**28/out/95**	**1,38**	**74,5**	**15,7**	**1,17**	**0,25**	**0,29**	**0,53**	**2,55**
Içá		5.354	31/out/95	0,15	41,4	3,5	0,14	0,01	0,01	0,01	0,29
Solimões		**32.539**	**29/out/95**	**0,49**	**46,0**	**9,7**	**0,45**	**0,13**	**0,14**	**0,26**	**0,94**
Jutaí		1.143	3/nov/95	0,15	13,5	3,4	0,05	0,00	0,00	0,00	0,20
Solimões	**1.900**	**34.333**	**3/nov/95**	**1,01**	**60,9**	**10,0**	**0,61**	**0,18**	**0,30**	**0,48**	**1,62**
Juruá		1.045	4/nov/95	0,85	56,3	10,1	0,57	0,01	0,01	0,01	1,42
Japurá		10.264	4/nov/95	0,33	28,5	13,6	0,39	0,03	0,03	0,06	0,72
Solimões	**1.380**	**46.847**	**7/nov/95**	**0,88**	**63,7**	**3,0**	**0,19**	**0,08**	**0,36**	**0,43**	**1,07**
Purus		2.534	9/nov/95	0,55	38,6	3,1	0,12	0,00	0,01	0,01	0,67
Solimões	**1.200**	**52.477**	**10/nov/95**	**0,77**	**127,1**	**2,8**	**0,36**	**0,16**	**0,35**	**0,51**	**1,13**
Negro	1.250	64.680	12/jul/96	0,05	8,9	7,9	0,07	0,04	0,03	0,07	0,12
Beni		**2.856**	**1/abr/94**	**0,83**	**937,0**	**19,9**	**18,65**	**0,46**	**0,02**	**0,48**	**19,48**
Madre Diós		5.092	2/abr/94	0,61	424,0	10,0	4,24	0,19	0,03	0,21	4,85
Mamoré		8.391	3/abr/94	0,61	409,0	11,9	4,87	0,35	0,04	0,40	5,48
Madeira	**1.950**	**29.000**	**12/abr/98**	**0,59**	**302,0**	sr	**sr**	**0,00**	**0,15**	**0,15**	**0,59**
Madeira	**1.200**	**5.132**	**15/nov/95**	**0,69**	**21,3**	**2,7**	**0,06**	**0,00**	**0,03**	**0,03**	**0,75**
Amazonas	**1.000**	**75.017**	**15/nov/95**	**0,73**	**46,1**	**81,9**	**3,78**	**2,45**	**0,47**	**2,92**	**4,51**
Trombetas		1.258	16/nov/95	0,12	14,8	17,1	0,25	0,00	0,00	0,00	0,37
Tapajós		6.027	18/nov/95	0,11	3,5	17,7	0,06	0,00	0,01	0,01	0,17
Amazonas	**650**	**81.090**	**17/nov/95**	**0,68**	**44,2**	**2,8**	**0,12**	**0,09**	**0,48**	**0,56**	**0,80**

(*) Tabela compilada a partir de medições de vazão e de amostragens e análises de água e de sólidos em suspensão apresentadas por P.T. Seyler e G.R. Boaventura em "Trace Elements in the Mainstem Amazon River", às páginas 307 a 327 do livro *The Biogeochemistry of the Amazon Basin*, editado por M.E. McClain e outros e publicado pela Oxford University Press em 2001.)

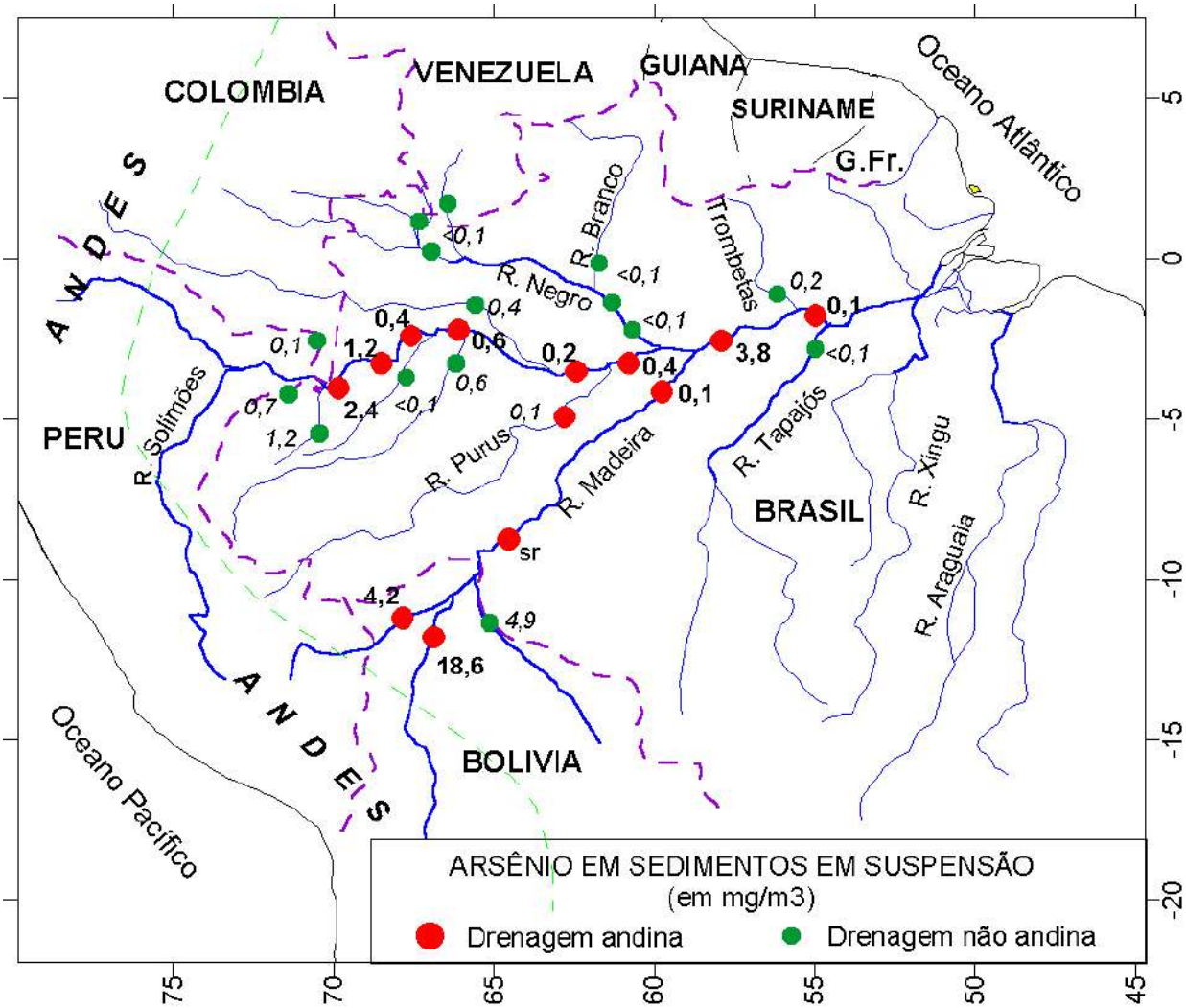


Fig. 10 – Teores de arsênio, em mg/m^3, transportados nos sedimentos em suspensão nos rios da Bacia Amazônica, conforme apresentado por Seyler e Boaventura (*ref. 11*).

Conhecendo os teores e as vazões, é possível determinar o quanto de arsênio, em toneladas por dia, é transportado diariamente pelos pontos de amostragem. A Fig. 11 apresenta os resultados obtidos. Os maiores valores estão nos rios com águas provenientes dos Andes, tendo sito obtidos valores de 0,26 a 0,69 t/dia no Rio Solimões, de 0,48 a 0,15 t/dia no Rio Madeira e de 0,56 a 2,92 t/dia no Rio Amazonas, estas últimas respectivamente em Óbidos e Itacoatiara.

Os números representam ocasiões específicas de fluxo do rio e indicam a variabilidade que ocorre. A vazão de 0,56 toneladas diárias de arsênio, conforme a amostra tomada em Óbidos, representaria 200 toneladas anuais de arsênio transportadas pelo rio ao mar, enquanto que a vazão de 2,92 toneladas diárias em Oriximiná representaria 1.065 toneladas anuais de arsênio. O valor real pode estar entre esses montantes.

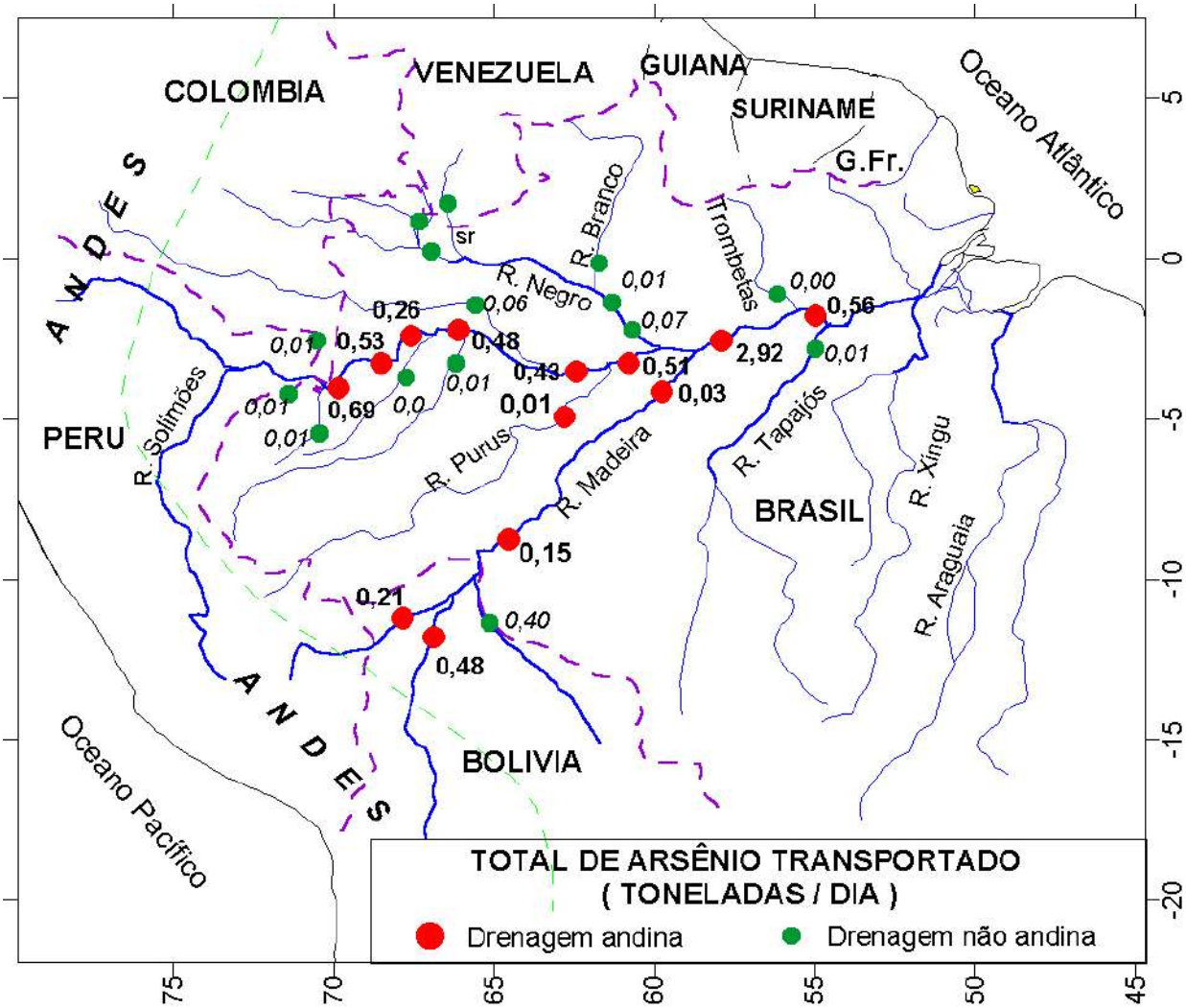


Fig. 11 – Arsênio transportado pelos rios da Bacia Amazônica, em toneladas por dia, conforme dados apresentados por Seyler e Boaventura (*ref. 11*)

Ferro e arsênio na Plataforma Sedimentar Marinha

Os sedimentos depositados sobre a plataforma marinha no delta do Amazonas têm sido muito estudados, por motivos científicos e também tendo em vista a possibilidade de ocorrência de petróleo. As observações apresentadas a seguir foram obtidas a partir de amostras coletadas em seções de sondagem efetuadas na plataforma.

McDaniel e outros (*ref. 12*) demonstraram, com estudos comparativos de isótopos de neodímio e de chumbo, que (tradução do original) "*... as lamas depositadas no Delta Amazônico derivam predominantemente das montanhas andinas. Além disso, ... elas não foram afetadas pelo intenso intemperismo que existe hoje na Bacia Amazônica.*" A essa conclusão havia chegado Gibbs (*ref. 13*), em 1967, com estudos dos sedimentos do Rio Amazonas. Nanayama (*ref. 14*) verificou que na plataforma há também minerais provenientes do escudo brasileiro. De modo geral, os sedimentos são constituídos de argilas, quartzo, alguns silicatos e óxidos e hidróxidos de ferro.

Burns (*ref. 15*) relata a presença de uma associação de minerais secundários de ferro, a cerca de um metro de profundidade e de espessura centimétrica a decimétrica, formando um nível lateralmente contínuo na plataforma marinha. Nesse nível predominam sulfetos, fosfatos e carbonatos de ferro. Verificou que esses minerais formam-se no próprio local onde se encontram, a partir de dissoluções e recristalizações, sob condições quimicamente redutoras, ou desoxidantes, dos hidróxidos, óxidos e sulfatos de ferro trazidos pelo rio e depositados à superfície dos sedimentos..

Sullivan e Aller (*ref. 16*) verificaram que as recristalizaçôes que deram origem a esses sulfetos, fosfatos e carbonatos de ferro causaram a liberação do arsênio que estava contido nos óxidos e hidróxidos de ferro e que o arsênio liberto encontra-se livre, dissolvido na água que preenche os poros dos sedimentos, aparecendo com teores máximos a profundidades de 0,25 a 1,5 metros. Informam que (tradução do original) "*a concentração máxima observada de arsênio é de uma ordem de magnitude maior que os níveis encontrados na maioria dos outros ambientes marinhos e concentrações elevadas de arsênio estendem-se por vários metros abaixo da superfície dos sedimentos. ... Esses padrões refletem intensas reduções químicas vinculadas ao ferro, de forma que o arsênio, que na superfície dos sedimentos ocorre na forma oxidada, nos oxihidróxidos de ferro, é reduzido e liberado quando soterrado pela sedimentação. Difusão para cima do arsênio possivelmente o libera para a coluna de água ou permite sua readsorção na zona superior dos sedimentos.*"

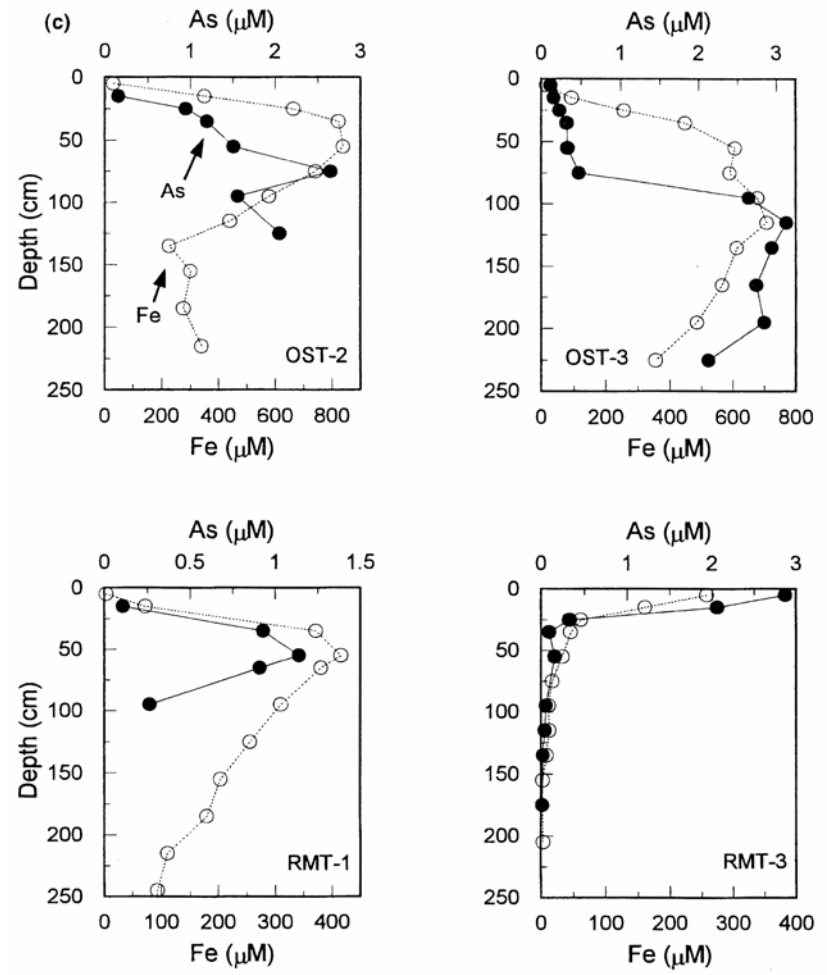


Fig. 12 – Análise de água dos poros de sedimentos da borda externa da Plataforma Marinha, na foz do Rio Amazonas. Resultados obtidos por sondagens realizadas pelo *Multidisciplinary Amazon Shelf Sediment Study* (*ref. 16*). O aumento dos teores de arsênio e ferro em solução à profundidade de 0,25 A 1,5 m deve-se à recristalização dos oxidróxidos de ferro em sulfetos e carbonatos de ferro.

Dessa forma, os teores de arsênio nas águas da plataforma sedimentar marinha podem ser maiores que no Rio Amazonas, com o excedente provindo dos sedimentos revolvidos por correntes marinhas ou ondas fortes.

Uso de manganês para retirada de arsênio de águas ricas em arsênio

A afinidade química entre manganês e arsênio é tão boa, ou até melhor, que a afinidade de arsênio por ferro. O minério óxido de Serra do Navio é bom exemplo disso. Conforme foi comprovado pelos ensaios de solubilização ora relatados, é muito difícil, nas condições atmosféricas naturais, liberar o arsênio absorvido nas estruturas dos óxidos e hidróxidos de manganês. Para tal seria necessário submeter os minerais a ambientes fortemente redutores, isto é, liberadores de oxigênio.

A afinidade entre manganês e arsênio tem sido usada técnica e comercialmente, na produção de equipamentos para remoção de arsênio de água, com finalidade de torná-la0020potável. Os mais modernos equipamentos, entre os quais os produzidos pela Pump House, Tonka Equip. Co. e Westech Inc. (*ref. 17 até 22*), empregam filtros de "greensand", que nada mais são que areias silicáticas finas, sobre as quais coloca-se permanganato de potássio. Na filtragem, à medida que a água passa pela areia fina, o permanganato oxida-se e forma óxidos e hidróxidos, absorvendo e retirando arsênio do líquido. Quando o filtro perde eficiência, remove-se os óxidos de manganês neo-formados e coloca-se mais permanganato. As referências citadas e outras estão disponíveis na Internet.

REFERÊNCIAS (Pela ordem de menção no texto)

1	Hidro Ambiente Projetos Cons. e Serviços S/C – "Dimensionamento dos depósitos estocados na Área Industrial da ICOMI, Santana – AP", agosto de 1999
2	Jaakko Pöyry Eng. – "Anteprojeto de disposição final dos resíduos da usina de pelotização/sinterização estocados na área industrial da ICOMI – Santana/AP", 1998
3	Fundação Coppetec – "Parecer sobre periculosidade dos rejeitos de mineração de manganês da pilha de rejeitos da área industrial, Santana, Amapá", 2001
4	Lakefield-Geosol – "Certificado de Análise, Solubilização e Lixiviação", 2001
5	JP Engenharia – "Monitoramento ambiental no interior e vizinhanças da Área Industrial ICOMI, Santana/AP, (março/2001), relatório 70-276-Ejpe-1800, 2001
6	AMPLA Engenharia – "Relatório de monitoramento ambiental, região de Santana, Amapá, abril de 2002"
7	World Health Organization, organização das Nações Unidas – "Arsenic and Arsenic Compounds (Second Edition", parte do Enrironmental Health Criteria 224, of the International Programme on Chemical Safety, 2001
8	Inst. Evandro Chagas – "Resultados parciais do estudo de saúde humana realizado na Comunidade do Elesbão, Santana – Amapá", dezembro de 2001
9	Inst. Evandro Chagas – "Resultado da investigação sobre exposição ao arsênio na Comunidade do Elesbão, Município de Santana – Amapá", abril de 2002
10	Pereira, S.F.P. – "Avaliação da contaminação por metais pesados no Delta do Rio Amazonas. Relatório Parcial", Univ Fed Pará, LAQUANAM, sem data
11	Seyler, P.T. e Boaventura, G.R. – "Trace Elements in the Mainstem Amazon River", pag. 307-327, em "The Biogeochemistry of the Amazon Basin", editado por McClain, M.e., Victoria, FR.L. e Richey, J.E., Oxford Press, 2001

12	McDaniel, D.K. e outros – "8. Provenance of Amazon fan muds: constraints from Nd and Pb isotopes", obtido de www-odp.tamu.edu/publications/155_SR/ABSTRACT/8.HTM, 2002
13	Gibbs, R.J. – "The geochemistry of the Amazon River System: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids" – Geol.Soc.Am.Bull. (78), pg. 1203-1232, 1967
14	Nanayama, F. – "7. An electron microprobe study of the Amazon fan", Proceedings Ocean Drill.Progr., Scient. Res. (155), 1997
15	Burns, S.J. – "30. Early diagenesis in Amazon fan sediments", Proceedings Ocean Drill.Progr., Scient.Res. (155), 1997
16	Sullivan, K.A. e Aller, R.C. – "Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments", Geoch. et Cosmoch. Acta (60), pg. 1465-1477, 1996
17	Clack Corp. – "Manganese greensand", disponível de Clack Corp. pela internet, 2002
18	Pump House – "Manganese greensand filtration", disponível pela internet de www.pumphousebc.com/ maganese_greensand_filtration.html, 2002
19	Subramanian, K.S. e outros – "Manganese greensand for removal of arsenic in drinking water", Water Quality Res. Journal Canada (32), pg. 551-561, 1997
20	Tonka Equip.Co – "Arsenic removal from potable water", disponível pela internet de www.tonkawater.com/ whatsnew/article.cfm?AID=10, 2002
21	Viraraghavan, T. e outros – "Arsenic in drinking water-problems and solutions", Water Sc. and Techn. (40), pg. 69-76, 1999
22	Westech Inc. – "Greensand filters", disponível pela internet de www.westech-inc.com/greensand.html, 2002