



INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

VICTOR LUZ DOS SANTOS

**CONCENTRAÇÃO DE BÁRIO E ELEMENTOS-TRAÇO
NOS CÓRREGOS AREIA E FEIO EM ARAXÁ-MG**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Uberlândia

2017

VICTOR LUZ DOS SANTOS

CONCENTRAÇÃO DE BÁRIO E ELEMENTOS-TRAÇO NOS CÓRREGOS AREIA E FEIO EM ARAXÁ-MG

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia ambiental, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Graduado em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Sueli Moura Bertolino

Uberlândia
2017

Agradecimentos

Agradeço a todos que acompanharam meu estudo e que de alguma forma contribuíram para realização do mesmo. Agradecimento especial à minha orientadora Sueli Bertolino por ter aceitado a ideia do trabalho e pela paciência e apoio durante o desenvolvimento dele. Agradeço também a mestrandas Luciana Pirete e ao meu amigo Pedro Corsino que me acompanharam nas campanhas de coleta de dados.

Resumo

A principal atividade econômica que mantém Produto Interno Bruto (PIB) da cidade de Araxá-MG nos valores atuais é a mineração, tanto de fosfato quanto de nióbio. Apesar dessas atividades gerarem benefícios econômicos para região e para o país, tem suas consequências ambientais. No processo de beneficiamento do nióbio (mineral pirocloro), o elemento bário, que integra o mineral pirocloro, é descartado e armazenado nas barragens juntamente com outros rejeitos. Muitas vezes os recursos hídricos assim como o solo localizados próximos à área de mineração podem ser contaminados por esses resíduos. A geologia da região de Araxá naturalmente pode elevar as concentrações de alguns elementos pela ação dos intemperes ao longo de centenas de anos (background). Portanto, o presente trabalho foi realizado com a finalidade de verificar, analisando alguns parâmetros físico-químicos, concentração de bário e elementos-traço, se há influência e até que ponto a mineração afeta a qualidade da água que abastece a cidade de Araxá. Para isso, foi realizada duas campanhas para coleta de água e as amostras foram analisadas no Laboratório de Qualidade da Água (LAQUA) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Foi verificado que em alguns pontos houveram inconformidades de alguns parâmetros com a Resolução do CONAMA 357/2005 e notou-se que na nascente do córrego Feio (P1), a concentração do elemento bário superou a concentração permitida de 0,7 mg/L, com valores de 1,05 e 1,24 mg/L. Em suma, apesar de alguns parâmetros estarem fora do que a Resolução vigente exige, não foi possível afirmar que a mineração contribui diretamente para este fato.

Abstract

The main economic activity that maintains high Araxá's Gross Domestic Product (GDP) is the mining of both phosphate and niobium. Although these activities generate economic benefits for the region and for the country, it has its environmental consequences. In the process of niobium (mineral pyrochlor) processing, the barium element, which integrates the mineral pyrochlore, is discarded and stored in the dams along with other wastes. Often the water resources as well as the soil located near the mining area can be contaminated by these wastes. The geology of the region of Araxá naturally can raise the concentrations of some elements by the action of the intemperes over hundreds of years (background). Therefore, the present work was carried out with the purpose of analyzing some physico-chemical parameters, barium concentration and trace elements, if there is influence and to what extent the mining affects the quality of the water that supplies the city of Araxá. Two campaigns were carried out to collect water and the samples were analyzed at the Water Quality Laboratory (LAQUA) of the Federal University of Uberlândia (UFU). It was verified that in some points there were nonconformities of some parameters with the Resolution of CONAMA 357/2005 and it was noticed that in the source of the Feio Stream (P1), the barium element concentration exceeded the permissible concentration of 0.7 mg/L, With values of 1.05 and 1.24 mg/L. In short, although some parameters are outside of what the current Resolution requires, it has not been possible to affirm that mining contributes directly to this fact.

Lista de Figuras

Figura 1 – Mapa de concentração de bário em junho de 1989	17
Figura 2 – Mapa de concentração de bário em junho de 1997	18
Figura 3 – Localização de Araxá - MG na região Triângulo Mineiro	21
Figura 4 – Mapa de identificação da região em estudo contendo seus pontos de amostragem	22
Figura 5 – Resultados de OD obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005	26
Figura 6 – Resultados de pH obtidos nas duas campanhas em comparação com as concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005	27
Figura 7 – Resultados de STD obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005	28
Figura 8 – Resultados de Turbidez obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005	29
Figura 9 – Resultados de Condutividade obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005	30
Figura 10 – Resultados de Bário obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005	31
Figura 11 – Gráfico das concentrações de elementos-traço da CAMPANHA 1 em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005	34
Figura 12 – Gráfico das concentrações de elementos-traço da CAMPANHA 2 em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005	36

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Distribuição de Íons nas posições A, B, X e Y na fórmula alternativa do pirocloro $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n} \cdot pH_2O$	12
Tabela 2 – Materiais utilizados em campo em cada campanha	23
Tabela 3 – Elementos-traço e outros metais que serão analisados nesse estudo	24
Tabela 4 – Resultados dos parâmetros físico-químicos e bário obtidos na primeira campanha e as concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005 para curso hídrico de classe 2	25
Tabela 5 – Resultados dos parâmetros físico-químicos e bário obtidos na segunda campanha e as concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005 para curso hídrico de classe 2	25
Tabela 6 – Tabela de resultados dos elementos-traço e outros metais encontrados na PRIMEIRA CAMPANHA 21/06/2016	32
Tabela 7 – Tabela de resultados dos elementos-traço e outros metais encontrados na SEGUNDA CAMPANHA 24/07/2016	32

Sumário

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	10
2.1	OBJETIVO GERAL	10
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	10
3	REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1	O MINERAL PIROCLORO E SEUS LIGANTES	11
3.2	EXTRAÇÃO DO NIÓBIO E SEUS IMPACTOS	14
3.3	ELEMENTOS-TRAÇO	19
4	METODOLOGIA	21
4.1	ÁREA DE ESTUDO	21
4.2	METODOLOGIA DE COLETA	22
4.3	METODOLOGIA DE ANÁLISE DOS PARÂMETROS	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E BÁRIO	24
5.2	ELEMENTOS-TRAÇO E OUTROS METAIS	32
6	CONCLUSÃO	38
	Referências	39

1 INTRODUÇÃO

O município de Araxá, localiza-se na macrorregião do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba (sudoeste mineiro), com uma população de 93.672, área total de aproximadamente 1.164,358 km² e área de perímetro urbano de 345 km², densidade demográfica de 80,45 hab/km² com Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) de 0,772. Essa região tem na sua formação geológica riquezas minerais como as águas sulfurosas e radioativas, o nióbio e a apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$. Essa riqueza mineral é responsável pelas duas maiores fontes econômicas do município: o turismo, que contribui com 44,1% do PIB e a atividade mineradora do nióbio e da apatita, resultando em 51,1% do PIB municipal. Constituído de terras planas e colinas, a altitude máxima é de 1.359 metros e a mínima de 910 metros. O relevo do município mostra variações entre situações geológicas típicas do cerrado e de serras. Sua vegetação intercala campos de pastagens com pequenas matas naturais, compondo paisagens deslumbrantes. A temperatura média da região é de 21,4°C e o índice pluviométrico médio anual de 1574,7 mm. O município, na questão hidrográfica, está localizado entre a Bacia do Rio Grande e a Bacia do Rio Paranaíba (IBGE, 2010). Sua rede hidrográfica é constituída basicamente por córregos e ribeirões e de acordo com a Companhia de Saneamento de Minas Gerais, COPASA (2016), a cidade de Araxá -MG é abastecida principalmente pelos córregos Areia e Feio.

Em Araxá, a atividade mineradora é representada por dois setores: a extração do fosfato (mineral apatita) e do nióbio (mineral pirocloro). Até a descoberta de depósitos de pirocloro, no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá), ambas na década de 1950, o uso do nióbio era limitado pela baixa oferta, custo elevado, com isso, pouca produção primária. A aplicação mais frequente do nióbio é como elemento de liga metálica, por isso tornou-se importante para desenvolvimento de materiais de engenharia. Esse elemento confere melhoria de propriedades em produtos de aço, principalmente os de alta resistência e baixa liga, usados na fabricação de automóveis e tubulações para transmissão de gases de alta pressão. É usado também, em superligas que operam a altas temperaturas, em turbinas de aeronaves a jato, entre outras aplicações (PINTO et al., 2011).

Apesar de todo benefício de trabalho, turismo e desenvolvimento gerado para Araxá, os danos causados ao ambiente, bem como à saúde da população no entorno da área explorada devem ser criteriosamente avaliados e monitorados, segundo Tavares (2011). Ainda segundo o autor, além da poluição visual, ar, solo e da água por diversos elementos químicos deletérios à saúde, a mineração de nióbio gera também chuva química profusa em bário. Estudo feito por Andrade (2007), mostra que existem

inúmeros tipos de minerais pirocloro, mas de acordo com Veen (1963), em Araxá, o báriopirocloro é a principal espécie do mineral que contem nióbio, fator que justifica a alta concentração simultânea de bário e nióbio na região.

Segundo o Instituto de Planejamento e Desenvolvimento Sustentável de Araxá - IPDSA (2002), alguns estudos confirmam que devido a formação geológica carregada de minerais com elementos, como o bário, na região onde se encontra a cidade de Araxá-MG, é plausível que os recursos hídricos dessa localização contenha traços naturais de concentração desse tipo de elemento, uma vez que o intemperismo, lixiviação pelas águas da chuva e até mesmo a passagem do rio por esse tipo de solo fazem com que o elemento percole ou seja carreado e se concentre no manancial. Contudo, a ação antrópica pode ser um potencializador da problemática, pois algumas décadas passadas foi observado o aumento na concentração de bário nas águas dessa região (PINTO et al., 2011), chegando a concentrações de 37 mg/L de bário (BEATO; VIANA; DAVIS, 2000).

Além disso, a presença dos elementos-traço é outra preocupação. Eles são assim denominados devido a sua presença em pouca quantidade nos solos e plantas (PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 1994), apesar de alguns elementos serem encontrados em concentrações maiores e também terem a mesma denominação (MCBRIDE, 1994). Quando esses elementos se encontram em quantidades específicas, tornam-se de suma importância para manutenção do ecossistema. Por outro lado, quando essas concentrações ultrapassam o limite máximo permitido, causam impactos negativos para ambientes terrestre e aquático, afetando a saúde do ecossistema, incluindo a humana e a qualidade ambiental (MCBRIDE, 1994).

Devido à presença de nióbio no solo (mineral pirocloro), a degradação ambiental causada pela sua mineração é de alta magnitude. É sabido que no processo de beneficiamento do nióbio são gerados subprodutos de compostos de bário que são descartados nos mananciais locais. Segundo a empresa responsável pela mineração, a concentração do elemento bário não está sendo alterada por suas atividades. No entanto, de acordo com alguns estudos e relatos de médicos e moradores da cidade, existe a preocupação da população quanto a qualidade da água e seus mananciais, devido a alta concentração do elemento bário.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi realizar o diagnóstico do elemento bário nos córregos Feio e Areia próximos à atividade de mineração.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Avaliar por parâmetros físico-químicos a qualidade da água dos córregos Feio e Areia;
- Verificar a divergência da concentração máxima permitida pela Legislação para o elemento bário;
- Quantificar elementos-traço (Cr, Cu, Ag, Ni, Zi) e outros metais;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 O MINERAL PIROCLORO E SEUS LIGANTES

A descoberta do mineral pirocloro como fonte de nióbio e tântalo, fez com que esse grupo de mineral se tornasse de grande interesse econômico (LOTTERMOSER; ENGLAND, 1988). Mesmo contendo grande concentração de nióbio neste mineral, ele ainda é vencido pelo grupo da columbita-tantalita que atualmente é o mineral que mais concentra esses elementos (ERCIT; ČERNÝ, 1989). A principal aplicação do nióbio é a sua mistura com outros elementos para fabricação de aços especiais de alto rendimento, materiais para reatores, manufatura de materiais extremamente duros e cerâmicas finas, importantes para a indústria eletroeletrônica, para a fabricação de dielétricos, resistores e outros componentes eletrônicos (WANG; WANG; YAO, 1997). Ainda, o grupo dos pirocloros é constituído por um número grande de espécies, e em seu trabalho, Andrade (2007) apresentou e exemplificou mais de trinta exemplares desse grupo e suas fórmulas químicas. O autor ainda citou o bário pirocloro, espécie que é encontrada em abundância na região de Araxá e finalizou dizendo que ele é utilizado para a produção de aços microligados, aços inoxidáveis e resistentes ao calor, e superligas (ANDRADE, 2007).

A fórmula geral alternativa do pirocloro é dada por $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n} \cdot pH_2O$ (LUMPKIN; FOLTYN; C. EWING, 1986; WANG; WANG; YAO, 1997), onde o sítio A (coordenação 8) pode conter principalmente os elementos Na, Ca, Sr, Pb, Ba, U e ETR (Elemento Terras Raras), o sítio B (coordenação 6) majoritariamente Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} e o sítio X é preenchido por O^{2-} , OH^- e F^- , (ERCIT; ČERNÝ; HAWTHORNE, 1993; ERCIT; HAWTHORNE; ČERNÝ, 1994; NASRAOUI; WAERENBORGH, 2001). O sítio Y por O^{2-} , F^- , Cs^+ , H_2O , OH^- e K^+ (ANDRADE, 2007) como mostrado na tabela 1.

Tabela 1 – Distribuição de Íons nas posições A, B, X e Y na fórmula alternativa do pirocloro
 $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}pH_2O$

Posição	
A	Ba^{2+} , Bi^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Cs^{+} , Fe^{2+} , K^{+} , La^{3+} , Mn^{2+} , Na^{+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sr^{2+} , Th^{4+} , U^{4+} , REE^{3+} , Y e H_2O
Coordenação 8	
Posição	
B	Al^{3+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Nb^{5+} , Sb^{5+} , Si^{4+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} , W^{6+} e Zr^{4+}
Coordenação 6	
Posição	
X	O^{2-} , OH^{-} e F^{-}
Posição	
Y	O^{2-} , F^{-} , Cs^{+} , H_2O , OH^{-} e K^{+}

Andrade 2007

Guimarães (1957) elaborou o primeiro estudo e publicação a respeito da presença de pirocloro na região de Araxá-MG. No seu trabalho ele detectou a presença de óxido de bário junto aos minerais pirocloro atribuído a presença do mineral barita e concluiu que o pirocloro estava contaminado por este mineral. Mais tarde, estudos mais aprofundados com técnicas que não haviam sido utilizadas antes, como a difração de raios X, feitos por Veen (1963), concluiu que o báriopirocloro $((Ba,Sr)(Nb,Ti)_2(O,OH)_7)$ é a espécie mais abundante contendo nióbio no depósito de Araxá.

O bariopirocloro, trata-se de um complexo óxido/hidróxido de nióbio, bário, titânio, e de terras raras do grupo do cério e tório. Além de conter o Nb em sua composição, conta também com a presença do tório na matéria prima original, o que lhe dá a característica de um mineral radioativo (RIO et al., 2002).

Na rocha, o bário é encontrado predominantemente na forma de carbonato de bário ($BaCO_3$) que quando associados a outros carbonatos, formam soluções sólidas e no manto de intemperismo que cobre a rocha, onde é lavrado o minério, é encontrado predominantemente na forma de barita ($BaSO_4$). Durante o processo de alteração das rochas, ocorre a oxidação de sulfetos (principalmente de ferro) e a lixiviação de carbonatos de bário, que viabilizam a neoformação de sulfato de bário (barita), águas subterrâneas ricas em ânion sulfato ou com algum bário solúvel (encontradas concentrações de até 5mg/L), sendo assim perfeitamente justificável sua presença natural (*background*), em concentrações não elevadas, sob influência geológica (WILHEIM, 2002).

Segundo a CETESB (2007) apud Savazzi (2008), o bário faz parte do meio ambiente, sendo encontrado normalmente, em águas naturais, em concentrações que variam entre 0,0007 a 0,9 mg/L sendo que suas principais fontes são o intemperismo e a erosão de minerais como a Barita, Feldspatos ricos em bário.

De acordo com Savazzi (2008), os compostos de bário podem causar a hipocalcemia, doença que diminui a concentração de potássio no sangue devido a presença de bário no plasma sanguíneo, podendo ocasionar taquicardia ventricular, hipertensão ou hipotensão arterial, fraqueza muscular e paralisia. A hipocalcemia pode causar também problemas gastrointestinais como vômitos, diarreia e cólicas abdominais (SAVAZZI, 2008). Segundo Beato, Viana e Davis (2000), bário é encontrado no corpo humano em diversas localizações, dentre elas mucosa intestinal, medula óssea, pulmão, baço, tecido ósseo, dentre outros. Em casos de intoxicação aguda por tal elemento químico, vítimas podem apresentar episódios de hipertensão e hipertonía muscular (BEATO; VIANA; DAVIS, 2000).

Ainda sobre os efeitos nocivos do metal bário, informações retirados da Agency for Toxic Substances Disease Registry, ATSDR (2007), afirmam que efeitos à saúde associados à exposição a diferentes compostos de bário dependem se os compostos são solúveis em água ou no estômago. O sulfato de bário e carbonato de bário são compostos mais comumente encontrados no solo e na água e ambos não são solúveis em água mas podem persistir por longo tempo no meio ambiente. O sulfato de bário por ser insolúvel em água não causa efeitos nocivos a saúde. Por outro lado, apesar do carbonato de bário ser insolúvel em água, ele dissolve-se no estômago, sendo assim prejudicial a saúde. Já os compostos de bário solúveis em água como o acetato de bário, cloreto de bário, nitrato de bário e hidróxido de bário, apesar de não permanecerem muito tempo no meio ambiente, podem causar efeitos nocivos a saúde (ATSDR, 2007).

Sabendo que as águas podem conter teores naturais de bário (Ba), derivados da geologia de uma região, mas também podem ser agravadas devido a atividades antrópicas, algumas portarias, normativas e resoluções passaram a determinar a concentração limite deste elemento para fins de potabilidade, emissão de efluentes e teores naturais. Segundo a Resolução Nº 357 do CONAMA (2005), as águas de rios classes 1 e 2 podem conter uma concentração de 0,7 mg Ba/L e os de classe 3, 1,0 mg Ba/L. Enquanto a Resolução Nº 430 do CONAMA (2011) classifica o lançamento de efluentes líquidos que não podem ultrapassar os 5,0 mg Ba/L. Já a Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde - MS (2011), determina que a água potável tenha valores máximos de 0,7 mg Ba/L. Ainda, de acordo com a Resolução Nº 396 do CONAMA (2008), para consumo humano de águas subterrâneas é permitido uma concentração de 0,7 mg Ba/L e para recreação permite-se um valor de 1,0 mg Ba/L.

3.2 EXTRAÇÃO DO NIÓBIO E SEUS IMPACTOS

De acordo com o Serviço Geológico do Brasil, CPRM (2002), existem cinco categorias que dividem os problemas oriundos da mineração, sendo eles a poluição do ar, água, sonora, a subsidência do solo e incêndios causados pelo carvão e por rejeitos radioativos.

Os ruídos e vibrações causados pela utilização de explosivos e maquinários das mineradoras são fatores que impactam diretamente a tranquilidade pública da região ao redor da mineradora, portanto algumas técnicas para conter o ruído sempre devem ser colocadas em prática, segundo (SILVA, 2007).

A poeira e os gases gerados no trabalho de perfuração (explosivos e escavação) da rocha e nas etapas de beneficiamento e transporte do produto são contaminações que afetam diretamente a população próxima a mineradora e também aos trabalhadores dela, de acordo com Silva (2007).

A poluição das águas é considerada a de pior tipo e de grande repercussão, já que a mesma é de suma importância para a sobrevivência humana. Segundo Silva (2007), no Brasil, a maior parte das mineradoras poluem as águas com lama, mas existe também a poluição por compostos químicos solúveis, porém são mais restritas. O controle da poluição é feito pela construção de barragens para conter e sedimentar a lama produzida no processo.

A geração e destinação de rejeitos não é um fator de grande problema segundo Silva (2007), mas precisa ser realizada com cautela. Segundo o autor, durante a fase de lavra, os rejeitos devem ser descartados em locais apropriados e afastados do sistema de drenagem de água e o depósito nunca deve exceder sua capacidade máxima, uma vez que quando atingem grandes volumes, tornam-se instáveis e sujeitos a escorregamentos.

Na unidade de produção de óxido de nióbio, a obtenção de produto é dada a partir do pirocloro. Este processo é um dos mais importantes avanços tecnológicos já feitos na área, especialmente do ponto de vista econômico (PRODUÇÃO, 2010). A mineração é um setor econômico essencial para o desenvolvimento de um país. Segundo Silva (2007), a mineração levanta recursos que contribui para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida de toda a população, no entanto ela deve ser realizada com responsabilidade social reconhecendo e mantendo sob controle os impactos que a atividade mineradora pode causar (SILVA, 2007).

Segundo um estudo feito por RIO (1999), o processo de obtenção do nióbio é constituído pelas fases de mineração, unidade de concentração, descarte de rejeitos, refino do concentrado, unidade de produção de óxido de nióbio, unidade de produção de óxido de nióbio especial, produção de ferronióbio padrão, britagem e

empacotamento, ligas grau vácuo (ferronióbio e níquel-nióbio), produção de nióbio metálico e purificação do nióbio metálico através da fusão. Segundo o estudo, dentre essas fases, a mineração e o descarte de rejeitos são as principais causadoras do impacto ambiental às águas, já que o processo de mineração a céu aberto, uma vez molhados, os compostos contaminantes são lixiviados atingindo as águas subterrâneas. O mesmo ocorre na fase de descarte nas barragens da mineradora (RIO, 1999).

A mineração é feita a céu aberto e sem explosivos. Uma esteira transporta o minério extraído da mina até a unidade de concentração onde é realizada a moagem úmida, separação magnética, deslame e flutuação. O processo de moagem úmida reduz o minério a partículas de tamanho inferior a 0,104 mm, permitindo a liberação dos cristais de pirocloro. Já a separação magnética elimina a magnetita - mineral com alto teor de fósforo. No deslame são removidas frações inferiores a 0,005 mm em ciclones de 25 mm. No processo de flutuação, o pirocloro é concentrado em células de flutuação onde partículas de pirocloro são expostas a reagentes químicos e coletadas em bolhas geradas pela injeção de ar no fundo das células. O concentrado flutuado tem um teor de 60% de Nb_2O_5 e o rejeito é depositado em uma barragem (RIO, 1999).

A etapa do refino do concentrado de pirocloro é trabalhado através de um processo pirometalúrgico, que inclui pelletização e sinterização do concentrado flutuado, seguido de fusão redutora (desfosforação). Água é utilizada apenas para granular o concentrado e para lavar os gases na fase de sinterização (RIO, 1999).

Os resultados do estudo de RIO et al. (2002), demonstram que os rejeitos de sulfato de bário e da escória metalúrgica são geradores de impacto ambiental e de exposição à radiação, devido a presença elevada de radionuclídeos, quando comparados aos demais rejeitos do processo operacional. O autor ainda afirma que mesmo após o encerramento das operações, o material estéril de mineração, a escória metalúrgica, o sulfato de bário e os rejeitos de flotação são fontes consideráveis de danos radiológicos ambientais (RIO et al., 2002).

Em Araxá no ano de 1982, foi detectada a contaminação por bário das águas subterrâneas derivadas da barragem B4 da mineradora local. A barragem recebia rejeitos da mineração e devido a má vedação e impermeabilização do solo, o processo de lixiviação carreava os contaminantes às águas do lençol freático. A mineradora assumiu a responsabilidade do vazamento e da contaminação e propuseram algumas ações mitigadoras como meio de correção do acontecido (PINTO et al., 2011).

Durante o processo de beneficiamento do nióbio, o mineral pirocloro (BaNb_2O_6) passa por um processo com cloreto de cálcio que substitui o bário por cálcio. Como produto final, além de outros, surge o cloreto de bário (BaCl_2), que devido a sua alta solubilidade, quando descartado na barragem de rejeito o bário vira um potencial poluidor das águas superficiais e, principalmente, as subterrâneas (BEATO; VIANA;

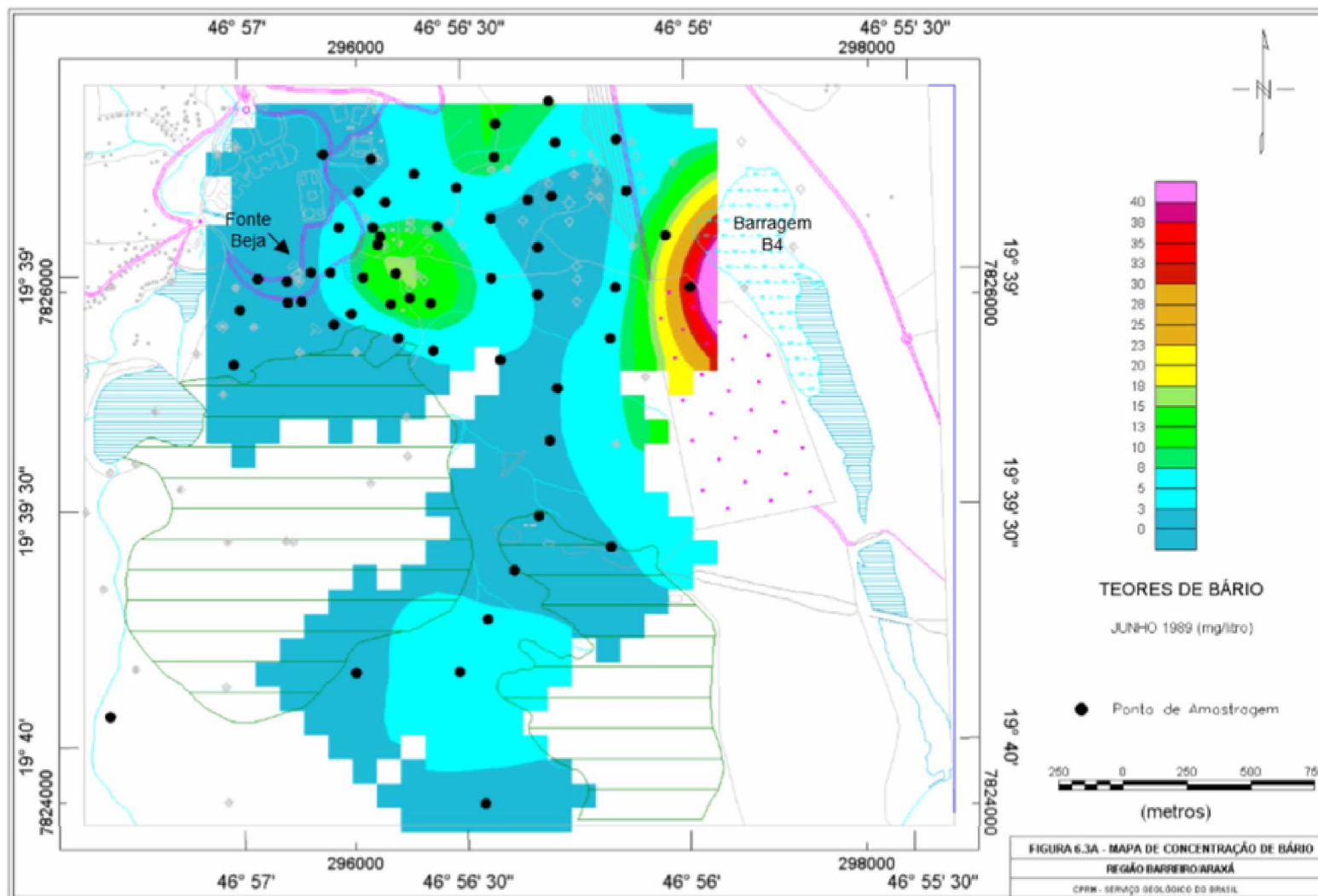
DAVIS, 2000).

Segundo Pinto et al. (2011), a empresa propôs neutralizar o efluente na própria unidade industrial antes de chegar a referida barragem, controlar e monitorar as águas subterrâneas precipitando a barita e substituir gradativamente o processo de lixiviação do minério. Segundo a Prefeitura de Araxá (2002), o processo de mitigação proposto pela mineradora teve resultado e diminuiu em mais de 80% a contaminação inicial.

O processo de neutralização adotado pela empresa foi de introduzir sulfato de sódio que entra em reação com o cloreto de bário formando barita, mineral que naturalmente é abundante na região e é pouco solúvel ($\text{BaCl}_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{ClNa}$). A introdução de sulfato de sódio é aplicada constantemente em alguns pontos a jusante da barragem, na própria barragem e no canal que recebe água bombeada dela (BEATO; VIANA; DAVIS, 2000).

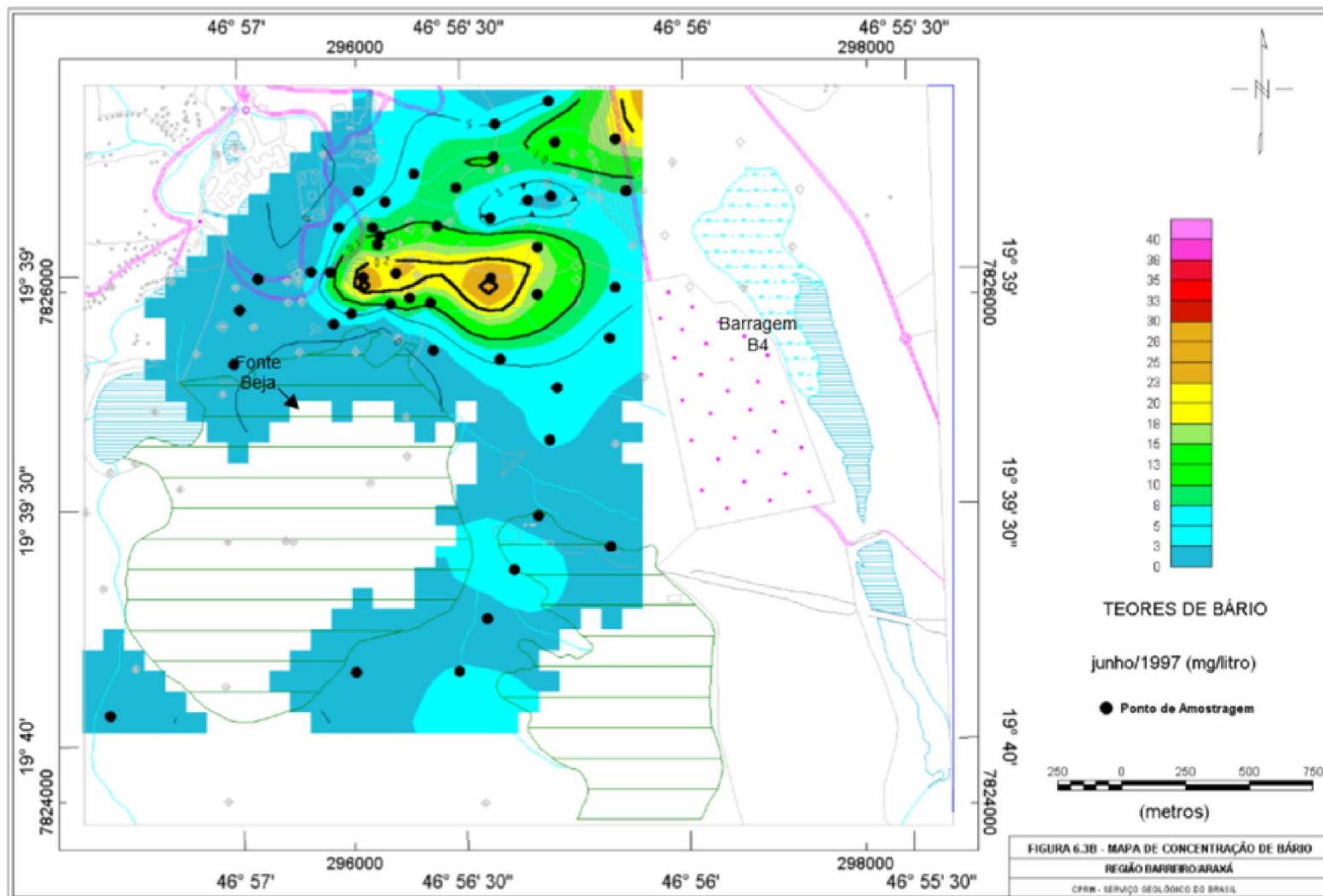
Na época inicial da contaminação por bário nos mananciais locais, devido ao vazamento da barragem B4, os teores encontrados eram por volta de 37,3 mg/L de bário, localizadas nas regiões próximas à barragem. Segundo o mesmo estudo, a pluma de contaminação em junho de 1989 e junho de 1997 se deslocou (Figuras 1 e 2), afastando da região da barragem e localizando-se onde não haviam poços de sangria. Essa fato indica que o processo de neutralização assim como de bombeamento estavam sendo realizados mas que precisava aplicar esses métodos nas regiões para onde a pluma se deslocava (BEATO; VIANA; DAVIS, 2000).

Figura 1 – Mapa de concentração de bário em junho de 1989



BEATO, 2000

Figura 2 – Mapa de concentração de bário em junho de 1997



BEATO, 2000

A pluma de contaminação da água dessa região contém cloreto de bário proveniente da mineração e da solução neutralizante sulfato de sódio, adotado pela empresa para minimizar o impacto. Devido ao fato, a contaminação aumentou consideravelmente os teores de cloreto de sódio e bário, atingindo valores médios de 18 mg Ba/L e inviabilizando o uso para consumo humano (BEATO; VIANA; DAVIS, 2000).

O estudo de Beato, Viana e Davis (2000), mostra que em três poços tubulares do mesmo aquífero dessa região houveram resultados anômalos na concentrações de bário. O teor de 2,5 mg Ba/L provavelmente é influenciado pela contaminação do lago receptor das águas superficiais da área contaminada, uma vez que os demais poços concentram apenas 0,6 e 0,4 mg Ba/L. O autor ainda compara os teores de bário encontrados nos poços fora da área de pluma e nota que eles são da ordem de 1,35 mg/L em média, derivados da dissolução do carbonato de bário existente na geologia local (*background*), e que as águas naturais de outro aquífero da região (Barreiro) apresentaram teores de bário entre 0,5 e 2,0 mg/L (BEATO; VIANA; DAVIS, 2000).

Atualmente não existem muitos estudos e técnicas de remoção do elemento bário de um recurso hídrico. No entanto, segundo Martins (2009), para o tratamento do efluente contaminado com esse metal pode ser utilizado a remoção via flotação por ar dissolvido (FAD), técnica a qual consiste na separação de partículas sólidas ou líquidas de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás, sendo o oxigênio (O₂) o gás mais comumente utilizado. Ainda, durante o processo, são adicionados alguns produtos químicos como sais de ferro, alumínio, sílica ativada, polímeros catiônicos e aniônicos para alterar as cargas da superfície das partículas, possibilitando a formação de flocos.

A eletroflotação é uma outra opção de tratamento de água contaminada com bário. Segundo, Mota (2011), este processo tem algumas vantagens quando comparado a outros processos de tratamento e ele consiste na introdução de eletrodos na água que através da eletrolise da mesma, geram bolhas de hidrogênio e oxigênio. O estudo afirma ainda que dependendo do material utilizado no processo é possível fazer, simultaneamente ao processo de eletroflotação, a eletrocoagulação aumentando a eficiência do tratamento.

3.3 ELEMENTOS-TRAÇO

Os elementos-traço (Cr, Cu, Ag, Ni, Zr), são encontrados em concentrações naturais nos solos, nas águas superficiais e subterrâneas, no entanto as ações antrópicas ou até mesmo processos naturais podem agravar essas concentrações (GUILHERME et al., 2005).

Segundo estudos de KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001), a lixiviação no perfil

do solo e o intemperismo de rochas são os principais processos naturais responsáveis por liberar elementos-traço nas águas, enquanto que a mineração, indústrias e efluentes municipais são exemplos de ações antropogênicas que também colaboram com esse fato.

Exemplos de contaminação por elementos-traço em solos, são as cinzas provenientes da queima de carvão e o descarte de produtos comerciais (NRIAGU; PACYNA, 1988). Fertilizantes, calcários, esterco e lodos de esgoto são fontes não-pontuais de poluição por elementos-traço em solo e água, e segundo os autores McBRIDE e SPIERS (2001), os fertilizantes podem demorar décadas para aumentarem significativamente a concentração de elementos-traço no solo e que o lodo de esgoto é uma fonte de poluição mais preocupante.

A presença dos minerais que formam a geologia de Araxá alteram a qualidade da água da cidade, mas é sabido que a ação antrópica também favorece essa alteração. Portanto, foi realizado o presente trabalho para verificar se existe influência e até que ponto os recursos hídricos da região são e estão afetados pela atividade mineradora, se os teores de bário dos córregos estão controlados assim como os demais parâmetros estudados.

4 METODOLOGIA

4.1 ÁREA DE ESTUDO

O município de Araxá, segundo dados do IBGE (2010), localiza-se na macrorregião Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba (sudoeste mineiro) e possui uma população de 93.672 habitantes. O relevo do município mostra variações entre situações geológicas típicas do cerrado e de serras. Sua vegetação intercala campos de pastagens com pequenas matas naturais, compondo paisagens deslumbrantes. O município na questão hidrográfica, está localizado entre a Bacia do Rio Grande e a Bacia do Rio Paranaíba, ambas com grande potencial hidrelétrico, e seus principais rios são o Rio Tamanduá e o Rio Capivara, ambos afluentes do Rio Paranaíba.

Figura 3 – Localização de Araxá - MG na região Triângulo Mineiro



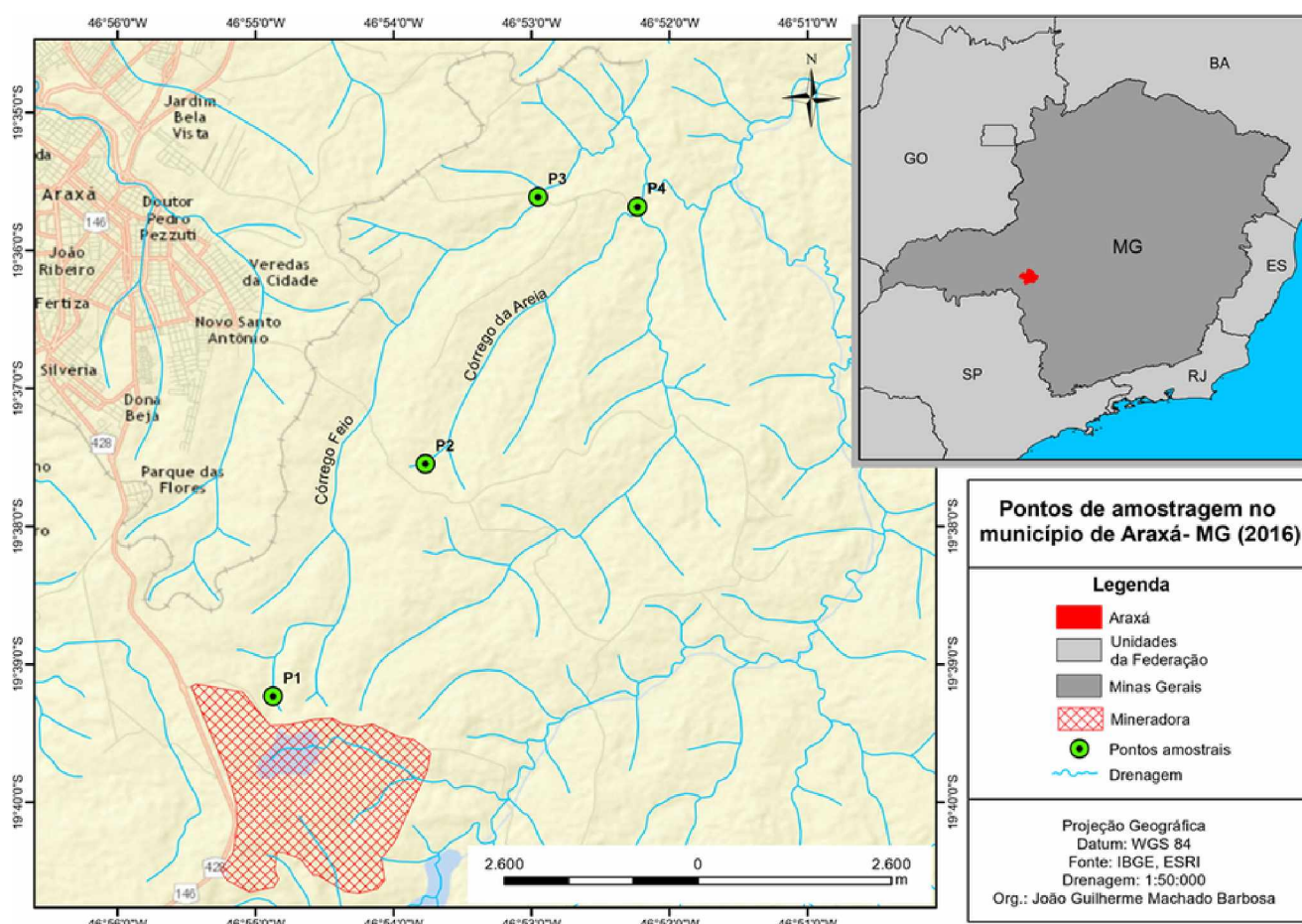
<http://jt-commodities.blogspot.com.br/2012/08/oferta-minerio-de-niobio.html>

Através do cruzamento de dados de uma carta topográfica antiga de Araxá com o aplicativo computacional Google Earth no software ArcGIS, foram determinados os pontos de coleta de água. Com as coordenadas dos possíveis pontos, foi realizada uma primeira visita para verificar a situação real dos pontos, se coincidem com pontos

de recursos hídricos, se eram de difícil acesso para então escolher os reais pontos amostrais e com o auxílio do aparelho GPS definir suas coordenadas.

Os pontos definidos para amostragem (Figura 4) foram em dois córregos que abastecem a cidade, o Feio e o Areia, e outros dois pontos na captação de água da COPASA nesses córregos, assim denominados: i) P1 de coordenadas $19^{\circ}39'14,1''$ S $46^{\circ}54'52,4''$ O; ii) P2 $19^{\circ}37'33''$ S $46^{\circ}53'46,2''$ referentes às nascentes dos córregos Feio e Areia, respectivamente; iii) P3 com coordenadas $19^{\circ}35'36,9''$ S $46^{\circ}52'57,3''$ (captação do córrego Feio); iv) P4 $19^{\circ}35'43,6''$ S $46^{\circ}52'14,7''$ O (captação do córrego Areia).

Figura 4 – Mapa de identificação da região em estudo contendo seus pontos de amostragem



4.2 METODOLOGIA DE COLETA

Em visitas ao local de estudo, nas datas 21 junho de 2016 e 24 de julho de 2016, com todos os pontos de coleta certificados e todos os equipamentos necessários em mãos, foi realizada a primeira e a segunda campanha seguindo as orientações da ABNT – NBR 9897 de coleta amostral.

Após a realização das coletas, as amostras foram levadas ao Laboratório de Qualidade da Água (LAQUA) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), armazenadas e preservadas de acordo com as normas da ABNT - NBR 9898. Os materiais e equipamentos levados para campo são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Materiais utilizados em campo em cada campanha

Material	Quantidade	Finalidade	Local
Multiparâmetro	1	Análise da água	LAQUA ¹
Balde	1	Auxílio da coleta	LAQUA
Corda	1	Auxílio da coleta	LAQUA
Frascos de 1L	5	Armazenamento das amostras coletas	LAQUA
Caixa de isopor e gelo	1	Armazenamento das amostras coletas	LAQUA
GPS	1	Auxílio da coleta	LATEC ²
1 - Laboratório de Qualidade da água; 2 - Laboratório de Tecnologia			

4.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE DOS PARÂMETROS

Para quantificar os metais (elementos-traço (Cr, Cu, Ag, Ni, Zi), bário e os demais) presentes na água foi utilizado o método de espectrometria de emissão óptica com plasma - ICP OES, marca Agilent®, modelo 5100. Essa fonte de plasma é chamada de tocha e consiste em três tubos de quartzo concêntricos através dos quais passam fluxos de gás argônio. A amostra a ser analisada passa por um processo dentro do aparelho, elevando-se a altas temperaturas. Ela chega a tocha transportada pelo argônio e é introduzida ao plasma por vaporização eletrotérmica. No plasma as amostras transportadas em forma de aerossol sofrem uma sequência de processos físicos-químicos: dessolvatação, vaporização, dissociação e ionização. Em seguida, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro (difratada pelas redes de difração). Cada região do espectro está associada uma transição eletrônica e as intensidades luminosas medidas, pois são proporcionais à concentração do elemento bário (MINCACHE, 2008).

Já para quantificação das características físico-químicas da água, foi utilizado o aparelho multiparâmetro, marca HANNA, modelo HI9829, para avaliar os parâmetros de OD, pH, sólidos dissolvidos totais, temperatura, turbidez e condutividade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para apresentação e discussão dos resultados, os dados foram agrupados em parâmetros físico-químicas, mensurados pelo equipamento multiparâmetro; e elementos-traço e outros metais, quantificados pelo ICP-OES, explicitado na Tabela 3.

Tabela 3 – Elementos-traço e outros metais que serão analisados nesse estudo

Categoria de metais	Metais
Elementos-traço	Cr, Cu, Ag, Ni, Zi
Outros metais	Ba, Sr, Mn, Fe, Al

Os córregos, Feio e Areia, são de suma importância para região de Araxá, uma vez que além de ajudar no fornecimento de água para cidade, são utilizados também para a irrigação de áreas produtivas e fonte de água para manejo da pecuária (WILHEIM, 2002). Devido a localização na zona rural de Araxá, ambos os córregos, em algumas faixas do seu trajeto, sofrem com a má conservação da mata ciliar e com avanço do gado até sua margem, descumprindo as normas do código florestal (SILVA, 2013a). Em 2013, foi constatado por Silva (2013b) que mesmo com a negligência dos proprietários de terra com alguns limites impostos pelo código florestal atual, a qualidade da água dos córregos atendiam aos padrões estabelecidos pela Resolução do CONAMA 357/2005 (SILVA, 2013a).

Apesar de em alguns trechos dos córregos estarem parcialmente degradados, com pouca mata ciliar, as nascentes e os demais pontos de coleta em estudo neste trabalho estavam bem conservados e com faixas de mata ciliar significativas.

5.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E BÁRIO

Com o desenvolvimento do trabalho foram obtidos alguns resultados de parâmetros que definem a qualidade da água. Esses resultados obtidos nas duas campanhas foram relacionados e comparados com os valores permitidos pela legislação de acordo com a classificação dos Córregos Feio e Areia quanto ao seu uso. Devido a ausência da deliberação de enquadramento, os corpos hídricos em estudo são enquadrados, na Resolução CONAMA 357/2005 para água doce, como classe 2 e as nascentes por serem APP's são de classe especial. Esses resultados estão apresentados nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Resultados dos parâmetros físico-químicos e bário obtidos na primeira campanha e as concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005 para curso hídrico de classe 2

Parâmetros	Nascente C. Feio (P1)	Nascente C. Areia (P2)	Captação C. Feio (P3)	Captação C. Areia (P4)	CONAMA 357/2005 Classe 2	CONAMA 357/2005 Classe 1
OD (mg/L)	8,82	8,67	9,02	9,09	>5	>6
pH	7,21	6,95	7,775	7,41	6,0 - 9,0	6,0 - 9,0
Sólidos Totais						
Dissolvi- dos (mg/L)	161,5	15	28,5	20	<500	<500
Temperatura (°C)	18,455	18,81	16,17	16,265	-	-
Turbidez (UNT)	3,15	5,35	9,05	10,9	<100	<40
Condutividade (μ S/cm)	323	29,5	57	40	-	-
Bário (mg/L)	1,0594	0,0355	-	0,0411	<0,7	<0,7

Tabela 5 – Resultados dos parâmetros físico-químicos e bário obtidos na segunda campanha e as concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005 para curso hídrico de classe 2

Parâmetros	Nascente C. Feio (P1)	Nascente C. Areia (P2)	Captação C. Feio (P3)	Captação C. Areia (P4)	CONAMA 357/2005 Classe 2	CONAMA 357/2005 Classe 1
OD (mg/L)	11,87	5,81	7,75	7,91	>5	>6
pH	7,03	6,92	7,29	7,61	6,0 - 9,0	6,0 - 9,0
Sólidos totais						
dissolvidos (mg/L)	159	12,33	26,66	20	<500	<500
Temperatura (°C)	18,44	20,59	16,46	16,96	-	-
Turbidez (UNT)	3,44	7,06	19,66	5,63	<100	<40
Condutividade (μ S/cm)	317,66	24	52,66	39,66	-	-
Bário (mg/L)	1,2412	0,0561	0,1394	0,0425	<0,7	<0,7

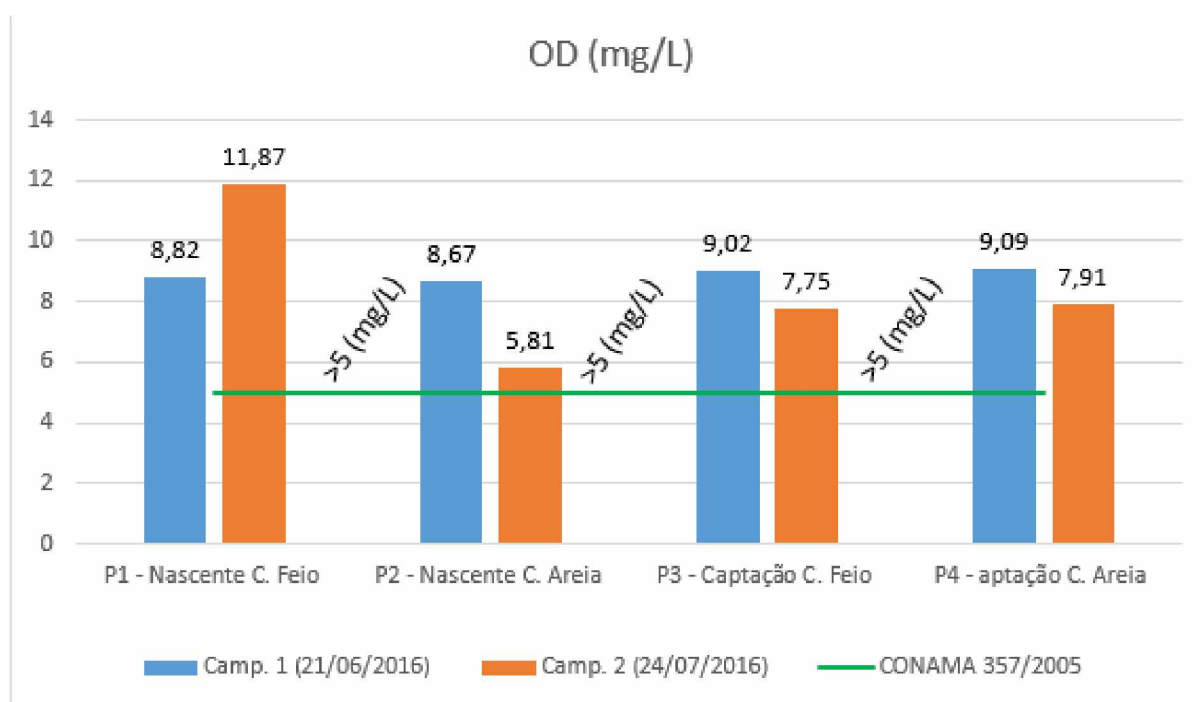
Segundo a resolução do CONAMA 357/2005 as classes especiais devem manter suas condições naturais, ou seja, devem ser mantidas as concentrações naturais encontradas, sem alterações pela ação humana. Por isso, foi inserido na tabela os valores máximos da classe 1 (classe com nível alto de conservação) estabelecidos

pela resolução vigente, apenas como instrumento de comparação como referência nas discussões das concentrações encontradas nas nascentes.

Oxigênio Dissolvido

Nos córregos, Feio e Areia, em todos os pontos amostrados, as concentrações de OD foram acima de 5 mg/L, estando dentro do que a Resolução 357/2005 do CONAMA estabelece para classe 2 (≥ 5 mg/L). A temperatura da água nesses pontos estavam variando entre 16,17°C e 20,59°C e a velocidade da correnteza era leve. A Figura 5 apresenta os valores da concentração de OD nos pontos amostrados para as duas campanhas.

Figura 5 – Resultados de OD obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005



A concentração de oxigênio dissolvido (OD) em um recurso hídrico é controlado pela capacidade de solubilização do oxigênio, além da temperatura, pressão atmosférica, salinidade e outros fatores climáticos e bioquímicos (FIORUCCI, BENEDETTI FILHO (2005) apud (MACÊDO, 2013).

As variações observadas entre uma campanha e outra ocorreram provavelmente devido às trocas gasosas com a atmosfera, tanto acrescentando oxigênio a nascente do córrego Feio (P1) e o retirando nos demais pontos, como explica Macêdo (2013), quando ele relata que a movimentação da água em contato com a atmosfera assim como o vento são as principais maneiras de ganho e perda de oxigênio para a água. No entanto a respiração de organismos aquáticos, as perdas para atmosfera, decomposição da matéria orgânica, nitrificação e oxidação química abiótica de substâncias como

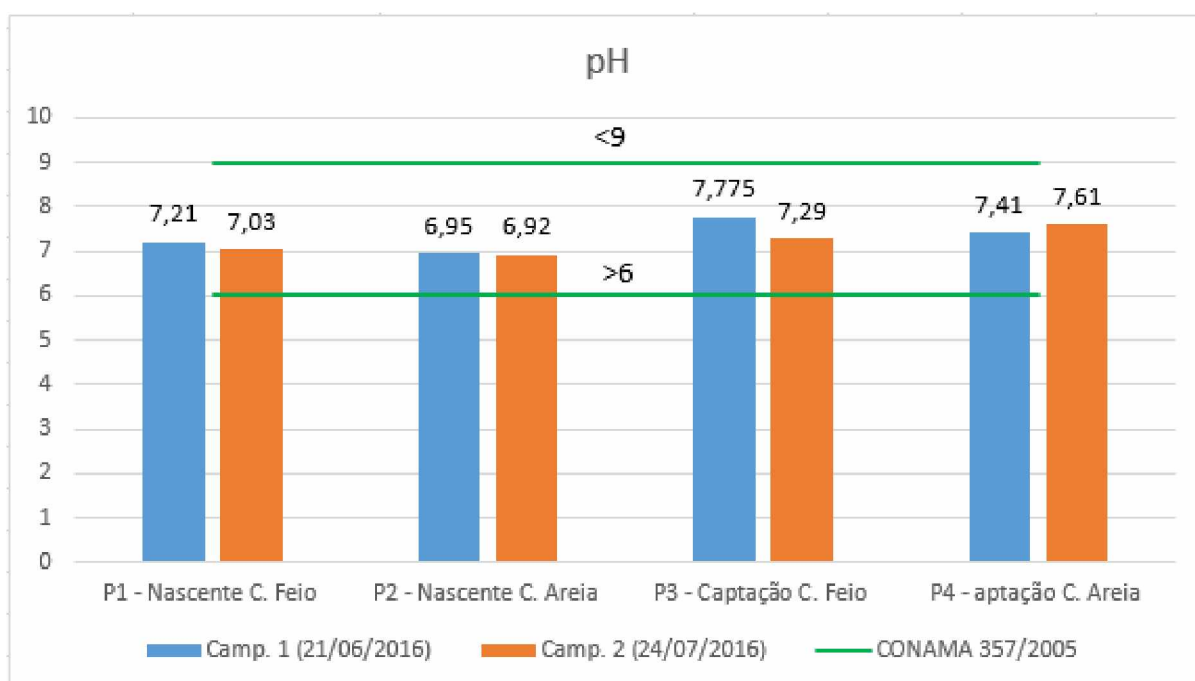
íons metálicos - ferro(III) e manganês (II) - são as formas mais comuns de perda de oxigênio dissolvido na água (FIORUCCI, BENEDETTI FILHO (2005) apud (MACÊDO, 2013)).

Outro fator que pode ter contribuído para o aumento da concentração de OD de 8,82 mg/L para 11,87 mg/L na nascente do córrego Feio (P1) foi o local de coleta, que apesar de ser o mesmo, foi coletada há uma distância de 3 metros da primeira campanha, onde havia um pequeno desnível que gerava uma queda d'água e aumentava a velocidade da mesma. Segundo AMBIENTE (2009), este desnível contribui para a aeração do manancial, uma vez que a reintrodução de oxigênio dissolvido na água através da superfície depende das características hidráulicas e é proporcional à velocidade.

Potencial Hidrogênico (pH)

Tanto no córrego Feio quanto no Areia os valores de pH praticamente se mantiveram na faixa neutra entre 6,9 e 7,7, em todos os pontos de amostragem como mostra a Figura 6. Segundo a resolução 357/2005 do CONAMA os valores encontrados em todos os pontos estão conforme o exigido, entre 6 e 9.

Figura 6 – Resultados de pH obtidos nas duas campanhas em comparação com as concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005



Despejos industriais ou domésticos são fatores antropogênicos que podem alterar o potencial hidrogênico da água, da mesma forma que a dissolução de rochas e a fotossíntese, fatores naturais, também o alteram (MINISTÉRIOS DA SAÚDE (2006) apud (MACÊDO, 2013)).

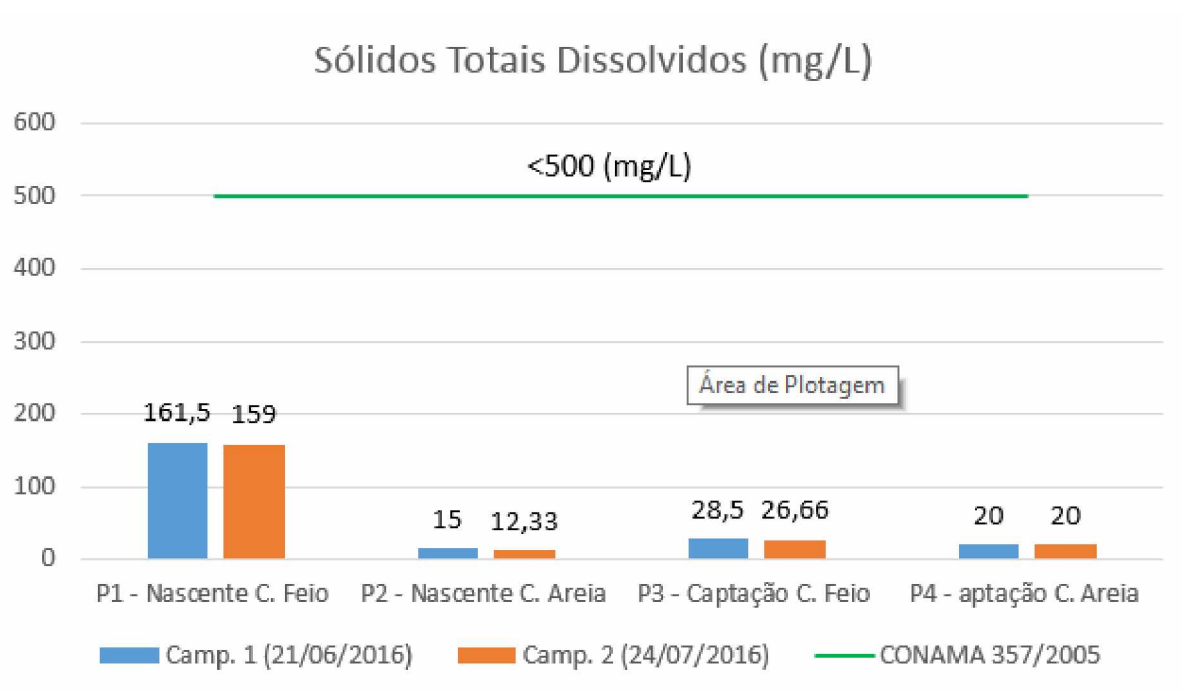
O potencial hidrogênico (pH) da água pode fornecer diversas informações a

respeito de sua qualidade, por isso é considerado um parâmetro de suma utilidade. As águas podem variar o seu pH entre 6-9 por diversos motivos. Devido a geologia do solo em que um manancial percorre, a água pode ter um teor de pH alterado. Da mesma forma, uma lagoa em que possui uma população de algas elevada pode atingir valor de pH muito elevado, já que as algas retiram o gás carbônico da água, fonte natural de acidez, ao realizarem fotossíntese (MACÊDO, 2013).

Sólidos Totais Dissolvidos (STD)

Segundo os dados obtidos nas coletas, apresentados na Figura 7, em todos os pontos de coleta os valores de sólidos totais dissolvidos estão de acordo com o exigido pela resolução 357/2005 do CONAMA, valores menores que 500 mg/L.

Figura 7 – Resultados de STD obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005



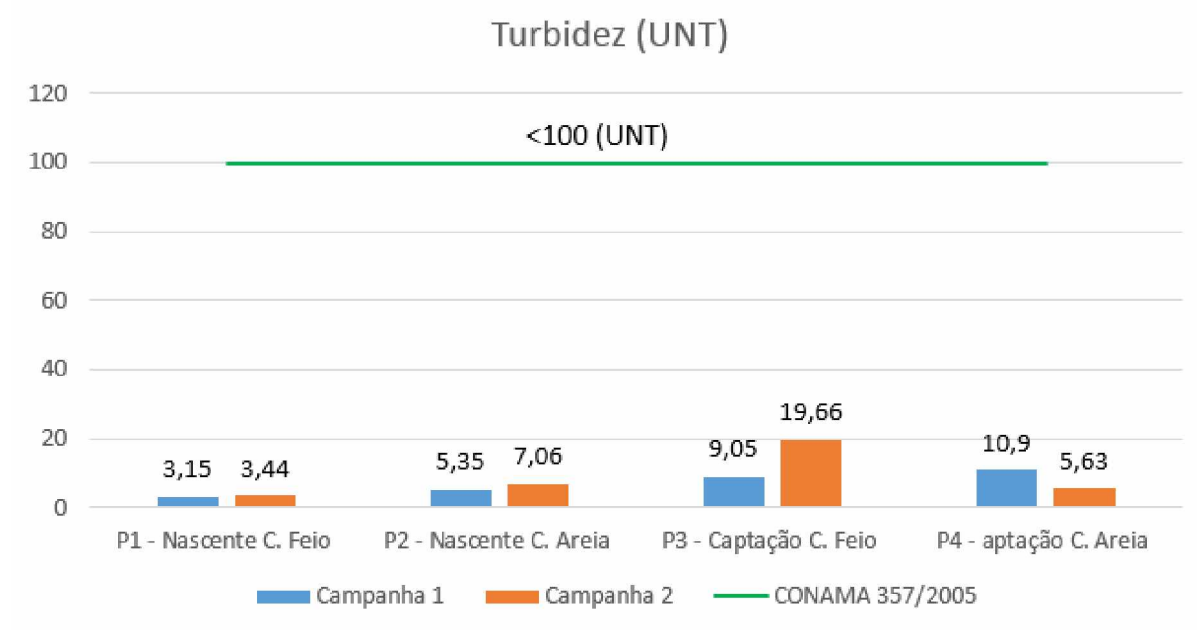
Nota-se que na nascente do córrego Feio (P1), na primeira e segunda campanha, os valores encontrados são muito maiores que os demais pontos atingindo concentrações de 161,5 mg/L e 159 mg/L respectivamente. Segundo TUNDISI e TUNDISI (2008), os sólidos totais dissolvidos (STD) incluem todos os sais presentes na água, os componentes não iônicos, assim como compostos orgânicos. Ainda, o autor destaca que devido a concentração de íons, o parâmetro de STD se correlaciona proporcionalmente e diretamente com a condutividade elétrica (TUNDISI; TUNDISI, 2008). Tal afirmação se confirma quando comparamos os valores de condutividade elétrica e STD do presente trabalho, destacando o ponto da nascente do córrego Feio (P1) que atingiu concentrações altas em ambos parâmetros. É possível relacionar a

atividade mineradora com o aumento da concentração de íons deste ponto, uma vez que a mesma se encontra muito próxima à nascente e que por infiltração e lixiviação pode estar acumulando íons no local.

Turbidez

Observa-se pela Figura 8, que todos os valores de turbidez encontrados nos pontos de amostragem estão dentro do que a resolução 357/2005 do CONAMA estabelece, sendo valores inferiores a 100 UNT.

Figura 8 – Resultados de Turbidez obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005



Define-se turbidez pela interferência da passagem de luz através do líquido. O bloqueio da passagem dos raios solares dentro da água ocorre devido a presença de partículas em suspensão e é expressa pela unidade de turbidez (UNT) (MINISTÉRIO DA SAÚDE (2006) apud (MACÊDO, 2013)). Assim sendo, no ponto da captação do córrego Feio (P3), na segunda campanha, observa-se um aumento excessivo na turbidez que pode ter ocorrido devido a alguma falha na hora da coleta, causado pelo movimento demasiado da água que fez com que levantasse partículas. Foi possível chegar a essa conclusão, uma vez que o local se encontrava com as mesmas características de quando foi feita a primeira campanha e sem maiores sinais que justificasse o aumento do parâmetro.

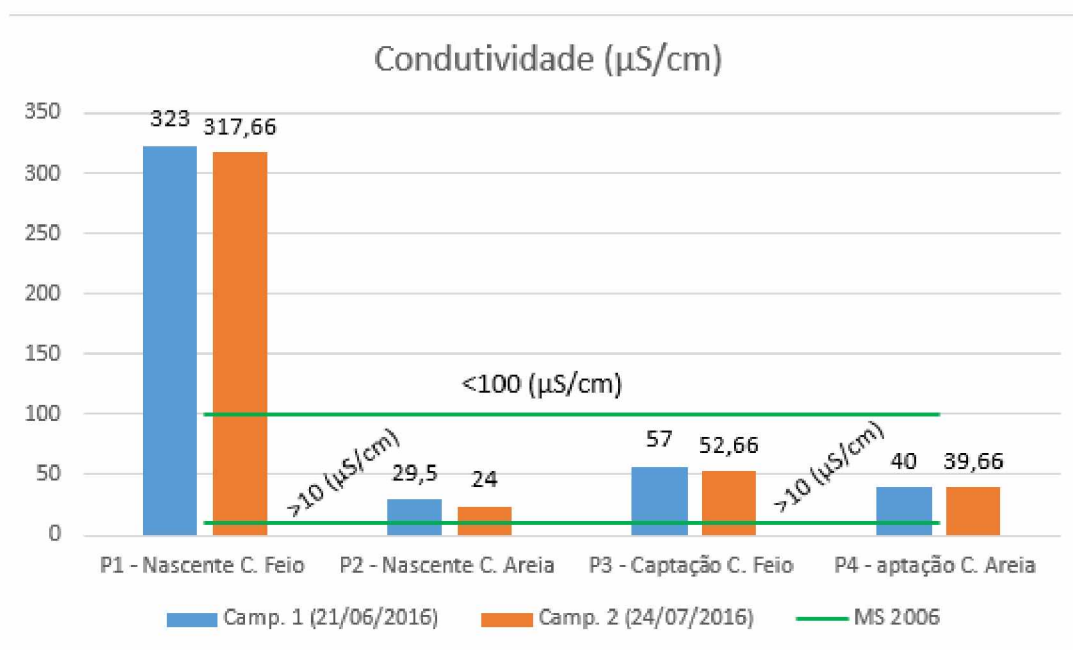
Turbidez expressa o grau de clareza da água, portanto quanto maior for a quantidade de material em suspensão na água, maior é sua turbidez e mais turva ela se encontra. A principal fonte causadora de turbidez são a argila, areia, resíduos orgânicos, material mineral, detritos e plânctons (SANTOS, ZANELLO (2008) apud

(MACÊDO, 2013)), justificando o aumento dos valores de turbidez quando comparamos os valores entre pontos diferentes no mesmo córrego (nascente e captação), uma vez que o recurso hídrico corre por quilômetros podendo carrear partículas ao longo do percurso.

Condutividade

Segundo o Ministério da Saúde - MS (2006), águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e águas poluídas por esgoto doméstico ou industriais podem atingir 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Com os resultados obtidos nesse trabalho, mostrados na Figura 9, observa-se que o único ponto amostral de águas naturais em desacordo com o ministério da saúde é a nascente do córrego Feio (P1). A geologia da região poderia ser um fator, mas como os demais pontos possuem baixos valores de condutividade, uma possibilidade seria efeitos da mineração, que por lixiviação leva elementos iônicos para as águas dessa nascente, já que a mesma se encontra muito próxima do ponto de amostragem. Esse fato é justificado pelo estudo feito no córrego Feio em Araxá, que revela que a condutividade elétrica era alta nesse manancial, mas que diminuía ao longo do curso d'água e que em épocas de chuva ela também foi menor, possivelmente devido a dissolução dos íons na água (SILVA, 2013a).

Figura 9 – Resultados de Condutividade obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005



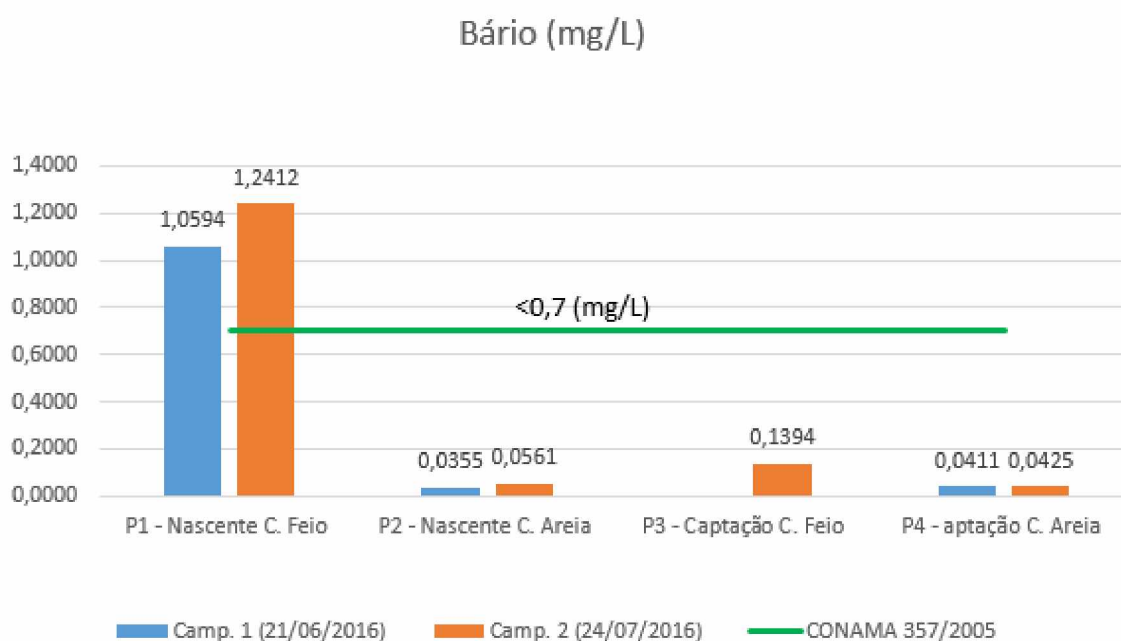
Bário

A concentração de bário nos pontos amostrados é apresentada na Figura 10. Apenas no ponto P1, nascente do córrego Feio, foi encontrado valores para este metal

acima do estabelecido pela Resolução do CONAMA 357/2005 (0,7mg/L). Na primeira campanha foi encontrado 1.059 mg Ba/L e na segunda campanha 1,241 mg Ba/L.

Em ambas as campanhas os teores superaram a concentração de 0,7 mg/L e o fato que pode explicar isso é a proximidade do ponto de amostragem à mineradora. Na década de 80 foi detectado um vazamento em uma das barragens da mineradora, mas que foi assumido a responsabilidade pela mesma e proposta de ações mitigadoras para minimizar o impacto ambiental (PINTO et al., 2011). Esse fato ocorrido pode justificar a elevada concentração de Bário nesta nascente, que mesmo após as ações de correção, não eliminou a contaminação a ponto de atingir o estabelecido pela resolução.

Figura 10 – Resultados de Bário obtidos nas duas campanhas em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005



Por outro lado, o estudo realizado por Beato, Viana e Davis (2000), conclui que devido ao *background* da região, as águas naturais do aquífero Barreiro apresentaram teores de bário entre 0,5 e 2,0 mg Ba/L, assim como as águas naturais do aquífero granular, localizado na mesma região, que concentra a média de 1,35 mg Ba/L.

É necessário informar que a amostra do ponto de captação do córrego Feio (P3) da primeira campanha quebrou, por motivo desconhecido, no tempo em que ficou armazenada na geladeira do laboratório até que fosse feita as análises. É de suma importância salientar também que tal fato não afetará as conclusões do trabalho.

5.2 ELEMENTOS-TRAÇO E OUTROS METAIS

Os resultados dos outros metais e dos elementos-traço (tabelas 6 e 7), foram relacionados e comparados com os valores permitidos pela legislação de acordo com a mesma classificação e enquadramento dos parâmetros anteriores.

Tabela 6 – Tabela de resultados dos elementos-traço e outros metais encontrados na PRIMEIRA CAMPANHA 21/06/2016

Parâmetros	Nascente C. Feio (P1)	Nascente C. Areia (P2)	Captação C. Feio (P3)	Captação C. Areia (P4)	CONAMA 357/2005 Classe 2	CONAMA 357/2005 Classe 1
Cromo (mg/L)	0,0049	0,0044	-	0,0039	<0,05	<0,05
Cobre (mg/L)	0,2751	0,3349	-	0,3205	<0,009	<0,009
Manganês (mg/L)	0,4266	0,1187	-	0,0297	<0,1	<0,1
Prata (mg/L)	0,0021	0,0006		0,0013	<0,01	<0,01
Níquel (mg/L)	0,0032	0,0044	-	0,0039	<0,025	<0,025
Zinco (mg/L)	0,0785	0,0705	-	0,0899	<0,18	<0,18
Ferro (mg/L)	0,8527	3,4232	-	0,6233	<0,3	<0,3
Alumínio (mg/L)	0,2476	0,8073	-	0,1762	<0,1	<0,1

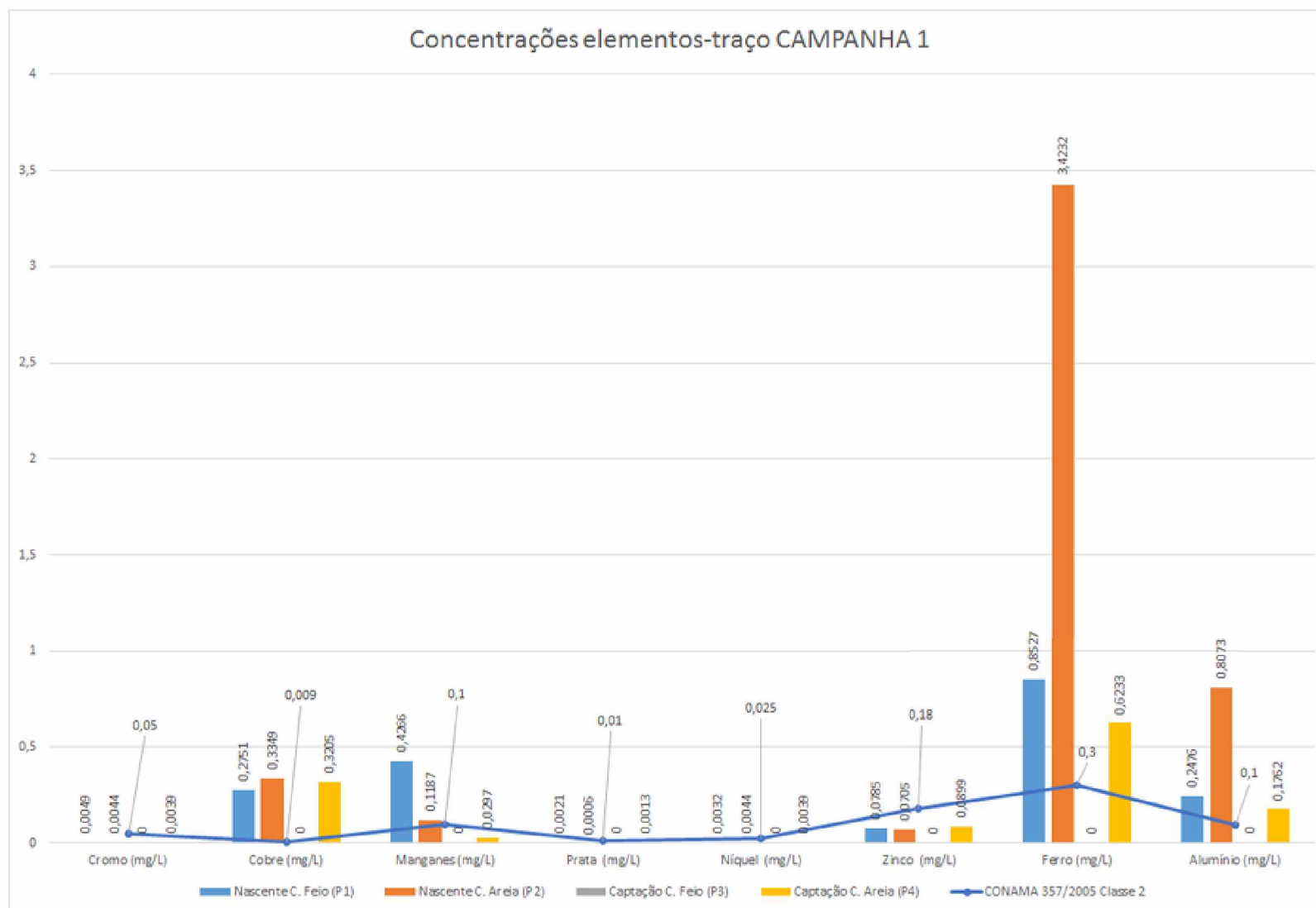
Tabela 7 – Tabela de resultados dos elementos-traço e outros metais encontrados na SEGUNDA CAMPANHA 24/07/2016

Parâmetros	Nascente C. Feio (P1)	Nascente C. Areia (P2)	Capta- ção C. Feio (P3)	Captação C. Areia (P4)	CONAMA 357/2005 Classe 2	CONAMA 357/2005 Classe 1
Cromo (mg/L)	0,0034	0,0048	0,0043	0,0038	<0,05	<0,05
Cobre (mg/L)	0,2880	0,4023	0,6151	0,4838	<0,009	<0,009
Manganês (mg/L)	0,5672	0,1519	0,0637	0,0268	<0,1	<0,1
Prata (mg/L)	0,0025	0,0031	0,0021	0,0023	<0,01	<0,01
Níquel (mg/L)	0,0064	0,0102	0,0073	0,0023	<0,025	<0,025
Zinco (mg/L)	0,1131	0,1186	0,2562	0,0434	<0,18	<0,18
Ferro (mg/L)	0,8139	2,1859	0,9618	0,6145	<0,3	<0,3
Alumínio (mg/L)	0,1564	0,1853	0,8692	0,135	<0,1	<0,1

Dentre os elementos analisados, na primeira campanha (Figura 11) o cobre, manganês, ferro e o alumínio foram os metais que ultrapassaram o permitido pela legislação vigente. A maior concentração de cobre encontrada foi de 0,3349 mg/L no ponto da nascente do córrego Areia (P2), sendo que o valor máximo permitido é de 0,009

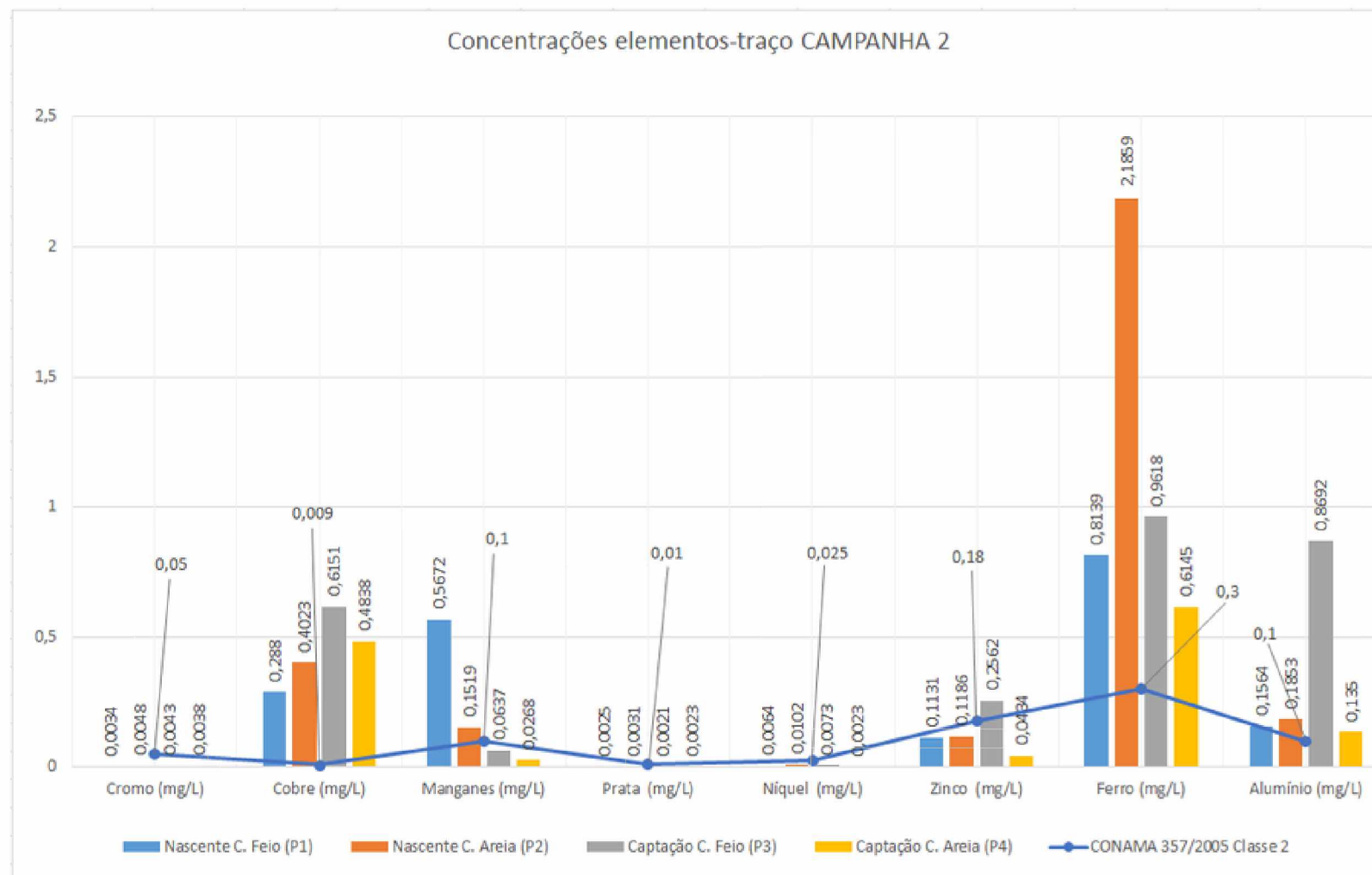
mg/L. Já o manganês atingiu sua maior quantidade no ponto da nascente do córrego Feio (P1) com 0,4266 mg/L sendo que a quantidade permitida é até 0,1 mg/L. Por sua vez, o metal ferro, atingiu mais de 10 vezes a sua concentração permitida segundo a legislação vigente, concentrando cerca de 3,4232 mg/L na nascente do córrego Areia (P2). Enquanto o metal alumínio, assim como o ferro e o cobre, também excedeu a concentração máxima permitida no ponto do córrego Areia (P2), atingindo 0,8073 mg/L sendo que o permitido são valores abaixo de 0,1 mg/L.

Figura 11 – Gráfico das concentrações de elementos-traço da CAMPANHA 1 em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005



Já na segunda campanha (Figura 12), além dos elementos que excederam as concentrações na primeira campanha, apenas o zinco também ultrapassou a concentração máxima permitida pela resolução vigente. A maior concentração de cobre encontrada foi de 0,4838 mg/L no ponto de captação do córrego Areia (P4), sendo que o valor máximo permitido é de 0,009 mg/L. Por sua vez, o manganês atingiu sua maior quantidade no ponto da nascente do córrego Feio (P1) com 0,5672 mg/L sendo que a quantidade permitida é até 0,1 mg/L. O zinco, que poderia atingir valores máximos de 0,18 mg/L atingiu a concentração de 0,2562 mg/L no ponto de captação do córrego Feio (P3). Já o metal ferro, ultrapassou o valor máximo permitido de 0,3 mg/L e chegou a uma concentração de 2,1859 mg/L na nascente do córrego Areia (P2). Por fim, o alumínio também excedeu a concentração máxima permitida, atingindo 0,8692 mg/L no ponto de captação do córrego Feio (P3), sendo que o permitido são valores abaixo de 0,1 mg/L.

Figura 12 – Gráfico das concentrações de elementos-traço da CAMPANHA 2 em comparação com concentrações estabelecidas pelo CONAMA 357/2005



Segundo Baker, Reeves e Hajar (1994) os valores excedentes para a nascente do córrego Feio (P1) podem ser explicados pela proximidade com a mineradora, uma vez que a mineração de metalurgia é uma das atividades antrópicas que mais contribuem para poluição com elementos-traço. Ainda segundo os autores, os rejeitos produzidos pela mineração geram grandes quantidades de Ni, Cr, Cu, Pb, Cd e Zn, que afetam a qualidades do meio ambiente (BAKER; REEVES; HAJAR, 1994).

A nascente do córrego Areia (P2), o ponto de captação do córrego Feio (P3) e o ponto de captação do córrego Areia (P4) não se encontram perto da mineradora, mas localizam-se na zona rural onde existem atividades de agropecuária consideradas fontes de contaminação por metais. Sendo assim, um estudo realizado em um córrego que atravessa um cultivo de tomate com uso intensivo de pesticidas, na cidade de Paty dos Alferes no Rio de Janeiro, confirmou essa relação quando encontraram valores altíssimos de elementos-traço (mg/L) no manancial: 0,98, 0,11, 0,59, 0,05, 0,03, 0,21 e 0,43 para Zn, Cd, Ni, Pb, Co, Cu e Mn, respectivamente (RAMALHO; A SOBRINHO; VELLOSO, 2000). Destaque para os valores de cobre e manganês que se aproximam dos valores encontrados nesse trabalho. Ainda segundo KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001), os elementos-traço e outros metais podem ser encontrados nos recursos hídricos devido ao *background* da região (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

As nascentes, tratando-se de APP's, estavam bem protegidas, cercadas e com mata nativa ao redor bem conservadas, apesar de alguns parâmetros estarem fora do recomendado. Destaque para nascente do córrego Areia (P2) que foi possível notar durante as campanhas que o solo de onde nascia a água tinha uma aparência metálica na sua camada superior. Não é possível afirmar se é um resíduo ou se é natural da área, mas de fato contribuiu para teores elevados de ferro e alumínio da água naquele ponto.

O presente trabalho detectou a presença de estrôncio nas águas dos córregos Areia e Feio. Este elemento não é classificado como elemento-traço e também não é classificado como elemento de risco, portanto não se encontra na resolução do CONAMA 357/2005. No entanto, foi possível concluir que a presença do estrôncio tem relação com o elemento bário, uma vez que o mineral bárriopirocloro pode variar sua composição química na posição "A" de coordenação 8 da fórmula geral do mineral, e dentre suas variações está o elemento estrôncio.

6 CONCLUSÃO

O parâmetro de condutividade e o elemento bário foram quantificados acima do estabelecido pela resolução do CONAMA 357/2005 apenas na nascente do córrego Feio, ponto de amostragem próximo à área de mineração. Contudo, as concentrações do elemento bário está dentro do valor *background* segundo a literatura.

Dentre os elementos-traço avaliados cobre e zinco apresentaram-se acima dos valores estabelecidos pelo CONAMA para corpos de água classe 2.

Os elementos-traço encontrados com altas concentrações no presente trabalho, podem ser derivados de atividades antropogênicas, uma vez que são problemas pontuais, ou seja, eles não se encontram com teores elevados por toda extensão do recurso hídrico. No entanto, não é possível confirmar tal afirmação devido a falta de estudos para comparação.

Outro elemento que pode ser destacado pela atividade da mineração é o manganês, e neste trabalho ele apresentou-se acima do estabelecido pelo CONAMA nas duas nascentes avaliadas. Enquanto ferro e alumínio foi quantificado acima do valor permitido em todos os pontos, o que pode ser atribuído à geologia da região.

Referências

- AMBIENTE, S. D. M. QUALIDADE DAS ÁGUAS INTERIORES NO ESTADO DE SÃO PAULO - SIGNIFICADO AMBIENTAL E SANITÁRIO DAS VARIÁVEIS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS E DOS SEDIMENTOS E METODOLOGIAS ANALÍTICAS E DE AMOSTRAGEM . 2009. Citado na página 27.
- ANDRADE, M. B. de. *Estudo cristalquímico de minerais do grupo do pirocloro no Brasil*. 2007. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 11.
- ATSDR. *Agency for Toxic Substances Disease Registry*. 2007. Citado na página 13.
- BAKER, A. J. M.; REEVES, R. D.; HAJAR, A. S. M. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte and tolerance in British populations of the metallophyte . *New Phytologist*, v. 127, p. 61 – 68, 1994. Citado na página 37.
- BEATO, D. A. C.; VIANA, H. S.; DAVIS, E. G. AVALIAÇÃO E DIAGNÓSTICO HIDROGEOLÓGICO DOS AQUÍFEROS DE ÁGUAS MINERAIS DO BARREIRO DO ARAXÁ, MG - BRASIL. In: *1st Joint World Congress on Groundwater*. [S.l.: s.n.], 2000. Citado 5 vezes nas páginas 9, 13, 16, 19 e 31.
- CONAMA. *Resolução 357/2005*. [S.l.], 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Citado na página 13.
- CONAMA. *Resolução 396/2008*. [S.l.], 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_396.pdf>. Citado na página 13.
- CONAMA. *Resolução 430/2011*. [S.l.], 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>. Citado na página 13.
- COPASA. *Companhia de Saneamento de Minas Gerais*. 2016. Acesso em janeiro de 2016. Disponível em: <<http://www.copasa.com.br/wps/portal/internet/>>. Citado na página 8.
- CPRM. *CPRM - Serviço Geológico do Brasil*. 2002. Acesso em janeiro de 2016. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/>>. Citado na página 14.
- ERCIT, T. S.; HAWTHORNE, F. C.; ČERNÝ, P. The structural chemistry of kalipyrochlore, a “hydropyrochlore”. p. 415 – 420, 1994. Citado na página 11.
- ERCIT, T. S.; ČERNÝ, P. Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. *The Society for Geology Applied to Mineral Deposits*, Berlin, v. 7, p. 27 – 29, 1989. Citado na página 11.
- ERCIT, T. S.; ČERNÝ, P.; HAWTHORNE, F. C. Cesstibtantite – a Geologic Introduction to the Inverse Pyrochlore. p. 235 – 255, 1993. Citado na página 11.
- GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. 2005. Citado na página 19.

GUIMARÃES, D. *Relatório sobre a jazida de pirocloro de Barreiro, Araxá, Minas Gerais*. Belo Horizonte, 1957. Citado na página 12.

IBGE. *Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística*. 2010. Acesso em outubro de 2015. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 21.

IPDSA, I. de Planejamento e Desenvolvimento Sustentável de A. *Plano Diretor Estratégico*. 2002. Acesso em Dezembro de 2015. Disponível em: <<http://ipdsa.org.br/>>. Citado na página 9.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. v. 3, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 37.

LOTTERMOSER, B. G.; ENGLAND, B. Compositional variation in pyrochlores from the Mt. Weld carbonatite laterite. Austrália, 1988. Citado na página 11.

LUMPKIN, G. R.; FOLTYN, E. M.; C. EWING, R. Thermal recrystallization of alpha-recoil damaged materials of the pyrochlore structure type. p. 113 – 120, 1986. Citado na página 11.

MACÊDO, J. A. B. de. *Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas*. 4 edição - atualizada e revisada. ed. [S.l.]: CRQ-MG, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 26, 27, 28, 29 e 30.

MARTINS, A. L. da S. *Remoção de Chumbo e Bário de um efluente aquoso via flotação por ar dissolvido*. 2009. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. Citado na página 19.

MCBRIDE, M. Environmental chemistry of soils. p. 406 –, 1994. Citado na página 9.

MCBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP–MS. *Comm. Soil Sci. Plant Anal*, 2001. Citado na página 20.

MINCACHE, D. Espectrometria de emissão atômica. Universidade Federal do Pará, 2008. Citado na página 23.

MOTA, I. de O. *REMOÇÃO DE CHUMBO E BÁRIO DE UM EFLUENTE AQUOSO SINTÉTICO VIA ELETROFLOTAÇÃO / ELETROCOAGULAÇÃO*. 2011. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. Citado na página 19.

MS - Ministério da Saúde. *Vigilância e Controle da Qualidade da Água para Consumo Humano*. Brasília, 2006. Citado na página 30.

MS - Ministério da Saúde. *Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde de 2011*. [S.l.], 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Citado na página 13.

NASRAOUI, M.; WAERENBORGH, J. C. Fe speciation in weathered pyrochlore-group minerals from the Lueshe and Araxá (Barreiro) carbonatite by 57Fe Mössbauer spectroscopy. p. 1073 – 1080, 2001. Citado na página 11.

- NRIAGU, J.; PACYNA, J. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. *Nature*, 1988. Citado na página 20.
- PIERZYNSKI, G.; SIMS, J.; VANCE, G. Soils and environmental quality. *Boca Raton, Lewis Publishers*, p. 313 –, 1994. Citado na página 9.
- PINTO, C. L. L. et al. Estudo de caso: principal polo produtor de fosfato e nióbio do país. 2011. Citado 5 vezes nas páginas 8, 9, 15, 16 e 31.
- Prefeitura de Araxá. *Vazamento da barragem da mineradora em Araxá*. 2002. Acesso em outubro de 2015. Disponível em: <<http://www.araxa.mg.gov.br/>>. Citado na página 16.
- PRODUÇÃO, A. do 4º período de Engenharia de. *Um estudo sobre a exploração e aplicação do Níobio (Nb)*. Montes Claros, 2010. Citado na página 14.
- RAMALHO, J. F. G. P.; A SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesq. Agropec. Brasil*, 2000. Citado na página 37.
- RIO, M. A. P. D. *Indústrias de Mineração Não Nucleares e o Aumento da Exposição à Radiação Natural*. 1999. Tese (BIOLOGIA) — UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- RIO, M. P. D. et al. Environmental radiological impact associated with nonuranium mining industries: a proposal for screening criteria. *Journal of environmental radioactivity*, p. 1 – 17, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 15.
- SAVAZZI, E. A. *Determinação de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrâneas coletadas no Aquífero Bauru*. 2008. Tese (Doutorado), Ribeirão Preto. Citado na página 13.
- SILVA, D. J. da. QUALIDADE DA ÁGUA DO Córrego Feio, Município de Araxá - MG. 2013. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 30.
- SILVA, D. J. da. QUALIDADE DA ÁGUA DO Córrego Feio, Município de Araxá - MG. 2013. Citado na página 24.
- SILVA, J. P. S. Impactos ambientais causados pela mineração. *Revista espaço da Sophia*, Brasília, Novembro 2007. Citado na página 14.
- TAVARES, E. *O lado maldito da mineração de nióbio*. 2011. Acesso em Setembro de 2015. Disponível em: <<http://www.raizdavida.com.br/site/portugues/o-lado-maldito-da-mineracao-do-niobio/>>. Citado na página 8.
- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. *Limnologia*. [S.l.: s.n.], 2008. 632 – p. Citado na página 28.
- VEEN, A. H. V. D. *A study of pyrochlore*. 1963. Tese (Doutorado). Citado 2 vezes nas páginas 9 e 12.
- WANG, X.; WANG, H.; YAO, X. Structures, phase transformations, and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth. . 1997. Citado na página 11.

WILHEIM, J. *Araxá plano diretor Diagnóstico e Tendencias*. Araxá, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 24.