

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE UNB PLANALTINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GESTÃO E REGULAÇÃO DE  
RECURSOS HÍDRICOS - PROFÁGUA**

**SERGIO NASCIMENTO MOREIRA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO E MANGANÊS NAS ÁGUAS  
SUPERFICIAIS NA BACIA DO RIO PARACATU (MINAS GERAIS)**

Brasília - DF  
2023

**SERGIO NASCIMENTO MOREIRA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO E MANGANÊS NAS ÁGUAS  
SUPERFICIAIS NA BACIA DO RIO PARACATU (MINAS GERAIS)**

Dissertação apresentada ao Programa de PósGraduação em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos – ProfÁgua, por meio da Universidade de Brasília, como parte do processo para obtenção do título de mestre. Especialidade: Gestão e Regulação dos Recursos Hídricos. Área de concentração: Instrumentos da Política de Recursos Hídricos  
Linha de pesquisa: Metodologias para implementação dos Instrumentos de Gestão de Recursos Hídricos

José Vicente Elias Bernardi  
**Orientador**

Brasília - DF  
2023

# **SERGIO NASCIMENTO MOREIRA**

## **AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO E MANGANÊS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS NA BACIA DO RIO PARACATU (MINAS GERAIS)**

Dissertação apresentada ao Programa de PósGraduação em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos – ProfÁgua, por meio da Universidade de Brasília, como parte do processo para obtenção do título de mestre.

Banca examinadora

---

Professor Doutor José Vicente Elias Bernardi (FUP/UnB)  
(Orientador)

---

Professor Doutor Carlos José Sousa Passos (FUP/UnB)  
(Examinador interno)

---

Professor Doutora Elisabete Lourdes do Nascimento  
(Examinador externo)

Brasília - DF, novembro de 2023

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela força e ânimo a mim concedidos durante este ciclo de período de estudos, pois quando meu humano falhou, Deus me guiou. A Jesus Misericordioso, que se fez presente a todo o momento, especialmente nos terços da misericórdia durante as madrugadas.

À minha esposa, Patrícia, e minha família pelo apoio nos estudos e paciência durante as minhas ausências. Por suas orações, que com certeza me auxiliaram a me manter firme na conclusão deste mestrado.

À entrega à missão do Frei Gilson, que foi fonte de animo durante este período de estudos, especialmente na Quaresma de São Miguel Arcanjo de 2022 e 2023.

Ao meu orientador, Dr. José Vicente Elias Bernardi, por toda a condução deste trabalho, aos seus sábios e diversos ensinamentos, por todos os estímulos durante este período.

Aos colegas de pós-graduação Lucas e Ygor do laboratório de Geoestatística da Faculdade UnB de Planaltina – FUP, pelas muitas idéias trocadas, pelas ajudas, etc.

Aos professores do Programa de PósGraduação em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos – ProfÁgua pelo muitos ensinamentos transmitidos.

À doutora e colega de faculdade, Rosangela Francisca de Paula Vitor Marques pelas orientações durante a qualificação do meu projeto de pesquisa.

E à Universidade de Brasília pela disponibilidade de suas estruturas para a realização do presente trabalho.

## RESUMO

Muitas atividades humanas têm gerado alterações na qualidade dos recursos hídricos. O presente trabalho tem o objetivo de realizar a avaliação de risco de contaminação por arsênio e manganês na bacia do rio Paracatu. Para tanto, foram utilizados dados de arsênio total e manganês total nas águas superficiais de 28 estações de monitoramento, do período de estiagem entre os anos de 2014 a 2021, na bacia do rio Paracatu, visando calcular os indicadores de poluição e avaliar a contaminação pela modelagem com algoritmos de geoestatística, Krigagem Indicativa, gerando mapas e sugestões no monitoramento dos recursos hídricos para os entes do SINGREH. Inicialmente foi realizada uma análise cienciométrica para mapeamento dos estudos já realizados na bacia do rio Paracatu utilizando a Krigagem Indicativa, mas não foram encontradas pesquisas com essa abordagem, demonstrando assim a relevância científica da presente pesquisa. A análise cienciométrica retratou que existe uma tendência dos estudos atuais sobre arsênio e manganês estarem mais voltados para temas com a abordagem em questões ambientais, contaminação e remediação. A partir de então, foram obtidos os dados de monitoramento de arsênio e manganês junto ao Instituto Mineiro de Gestão das Águas, os quais foram tratados através da estatística descritiva e da geoestatística. Os resultados expressam que a bacia do rio Paracatu encontra-se com alta a altíssima contaminação por arsênio e moderada a alta contaminação por manganês, e se encontra em deteriorização progressiva de sua qualidade. O uso da krigagem indicativa permitiu identificar *hotspot* de contaminação na área de estudo, que está associado à mineração, ao uso inadequado de insumos agrícolas e lançamento de esgoto doméstico. Estes *hotspot* permitiram sugerir adequações na rede de monitoramento no córrego Rico e ribeirão São Domingos e servir de suporte à tomada de decisão pelo órgão gestor dos recursos hídricos e ao comitê de bacia.

**Palavras-chave:** Recursos Hídricos. Fator de contaminação. Índice de Carga Poluidora. Krigagem indicativa.

## ABSTRACT

Many human activities have generated changes in the quality of water resources. The present work aims to carry out a risk assessment of arsenic and manganese contamination in the Paracatu river basin. To this end, data on total arsenic and total manganese in surface waters from 28 monitoring stations were used, from the dry period between the years 2014 and 2021, in the Paracatu river basin, aiming to calculate pollution indicators and evaluate contamination by modeling with geostatistics algorithms, Indicative Kriging, generating maps and suggestions for monitoring water resources for SINGREH entities. Initially, a scientometric analysis was carried out to map the studies already carried out in the Paracatu river basin using Indicative Kriging, but no research using this approach was found, thus demonstrating the scientific relevance of the present research. The scientometric analysis showed that there is a tendency for current studies on arsenic and manganese to be more focused on topics such as environmental issues, contamination and remediation. From then on, arsenic and manganese monitoring data were obtained from the Minas Gerais Water Management Institute, which were treated using descriptive statistics and geostatistics. The results show that the Paracatu River basin has high to very high arsenic contamination and moderate to high manganese contamination, and is experiencing a progressive deterioration in its quality. The use of indicative kriging made it possible to identify contamination *hotspot* in the study area, which is associated with mining, the inappropriate use of agricultural inputs and the discharge of domestic sewage. These *hotspot* made it possible to suggest adjustments to the monitoring network in the Rico stream and São Domingos stream and serve as support for decision-making by the water resources management body and the basin committee.

**Keywords:** Water resources. Contamination factor. Polluting Load Index. Indicative kriging.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	18
INTRODUÇÃO .....	18
OBJETIVOS .....	22
<b>CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	23
ECOTOXICOLOGIA DO ARSÊNIO .....	23
ECOTOXICOLOGIA DO MANGANÊS .....	24
O CASO DA BACIA DO RIO PARACATU .....	25
INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO .....	26
A GEOESTATÍSTICA .....	27
O USO DA KRIGAGEM INDICATIVA NA AVALIAÇÃO DE RISCO .....	27
<b>CAPÍTULO 3 - ANÁLISE CIENCIOMÉTRICA</b> .....	29
INTRODUÇÃO .....	29
METODOLOGIA .....	29
RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	30
<b>Análise de acoplamento bibliográfico</b> .....	31
<b>Análise das instituições</b> .....	33
<b>Análise de palavras-chave</b> .....	34
<b>Análise de co-citações</b> .....	36
CONCLUSÃO .....	37
<b>CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	38
ÁREA DE ESTUDO .....	38
COLETA DOS DADOS .....	39
<b>Monitoramento do IGAM</b> .....	40
ANÁLISES DOS DADOS .....	41
FATOR DE CONTAMINAÇÃO E ÍNDICE DE CARGA POLUIDORA .....	41
MÉTODOS GEOESTATÍSTICOS .....	42
<b>Krigagem Indicativa</b> .....	43
<b>Análise do Variograma</b> .....	44
<b>Modelo Geostatístico e mapa de risco</b> .....	44
<b>Validação do Modelo</b> .....	45
<b>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS</b> .....	47
CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO E MANGANÊS .....	47

<b>Estatística descritiva</b> .....	47
<b>Geoestatística – mapa de risco</b> .....	49
<b>FATOR DE CONTAMINAÇÃO E ÍNDICE DE CARGA POLUIDORA</b> .....	53
<b>Fator de contaminação</b> .....	53
<b>Índice de Carga Poluidora</b> .....	58
<b>CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO</b> .....	60
CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO E MANGANÉS .....	60
MAPAS DE RISCO – ARSÊNIO E MANGANÉS .....	60
FATOR DE CONTAMINAÇÃO E ÍNDICE DE CARGA POLUIDORA .....	68
AVALIAÇÃO DE RISCO USANDO A KRIGAGEM INDICATIVA .....	69
RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES .....	70
<b>CAPÍTULO 7 - CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	72
PRODUTO PARA O PROFÁGUA .....	73
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	74
<b>APÊNDICE A – Semivariograma</b> .....	80
<b>APÊNDICE B – Dados usados na pesquisa.</b> .....	14
<b>APÊNDICE C – Nota técnica</b> .....	14

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### INTRODUÇÃO

A exploração dos recursos naturais, especialmente dos recursos hídricos tem gerado degradação nos mais variados níveis. Atividades, como a mineração, têm tornando disponível no ambiente alguns elementos químicos, que muitas vezes são nocivos ao ser humano e à natureza, como por exemplo, o arsênio e o manganês.

As modalidades de uso dos recursos hídricos em uma bacia hidrográfica podem afetar tanto a quantidade como a qualidade destes recursos, como por exemplo, as atividades agrícolas e a mineração, que podem alterar a quantidade, através de captações de água superficial, e ainda podem alterar a qualidade de água, seja pelo escoamento superficial em poluições difusas ou pelo lançamento de efluentes nos corpos d'água (poluição pontual). Assim, podem interferir no abastecimento público, na irrigação de cultura, especialmente hortaliças, bem como reduzir a disponibilidade hídrica para outros usuários.

No que diz respeito à qualidade de água, a avaliação de elementos potencialmente tóxicos presentes nos corpos d'água é uma ferramenta crucial para o suporte na tomada de decisão. O arsênio foi identificado pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas - IGAM com concentrações acima do Valor Máximo Permitido - VMP desde o ano 2000 na bacia do rio Paracatu (IGAM, 2021).

Tendo em vista o seu alto grau de toxicidade e distribuição na bacia, este elemento pode afetar à saúde pública. Neste sentido, é imperativo o monitoramento contínuo do arsênio, a fim de servir de como ferramenta para nortear a tomada de decisão na bacia, seja pelo órgão gestor de recursos hídricos na emissão ou revisão das outorgas, ou ainda, servir como norteador para o Comitê da Bacia Hidrográfica - CBH Paracatu na execução do seu plano de bacia.

O arsênio (As) e o Manganês (Mn) são Elementos Potencialmente Tóxicos – EPT que podem causar doenças cancerígenas, doenças neurovasculares, doenças cutâneas e demais reações adversas no corpo humano. Os EPT's são liberados no ambiente através de fontes naturais, como as atividades vulcânicas e o intemperismo, e de fontes antrópicas, como as atividades minerárias, o uso de agrotóxicos, o lançamento de efluentes sanitários, etc.

A mineração, por exemplo, é uma das atividades de extrema importância na produção de veículos, máquinas, fertilizantes para a agricultura, etc. Mas esta atividade disponibiliza elementos potencialmente tóxicos no meio ambiente, causando danos muitas vezes irreversíveis, e tornando-os presente nos recursos hídricos (BOENTE et al., 2019). A produção minerária brasileira é responsável pela geração de riscos, em níveis diferenciados, para a saúde e bem-estar da população, principalmente quando essa exploração é feita em larga escala (ASTOLPHI et al., 2021).

Um exemplo é a produção de ouro, em que a rocha explorada é rica em arsênio (ASTOLPHI et al., 2021, p 58), enquanto que a concentração de ouro na rocha é pequeno, de modo que para extrair o ouro gera-se grande quantidade de resíduos, o que propicia a liberação de As direta ou indiretamente nos recursos hídricos (CASTILHOS, et al., 2020)

A presença do As e Mn nos recursos hídricos tem potencial de elevar o potencial Hidrogeniônico (pH), alterar a cor, tornar a água tóxica e imprópria para o consumo humano e dessedentação de animais. Nos animais e plantas aquáticas, estes elementos químicos são bioacumulados e levam efeitos negativos para o topo da cadeia alimentar (DE CASTRO; JONSSON, 2001). O manganês é um elemento essencial à vida dos seres vivos, em baixas concentrações, já o arsênio não tem função fisiológica nestes organismos, ao contrário, ele é altamente tóxico a eles (KANNOJIYA et al., 2022).

O arsênio é disponibilizado nos recursos hídricos através dos efluentes do processamento de minérios, que formam a drenagem ácida de mina e liberam este elemento na água. Outras fontes são os agrotóxicos e fertilizantes utilizados na produção agrícola, que são carregados para os cursos d'água através do escoamento superficial e lixiviação (ARAÚJO, et al., 2019). São 4 (quatro) áreas contaminadas com arsênio no Brasil: Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais); Vale do Ribeira (São Paulo e Paraná); Região Amazônica; região de Paracatu-MG (BUNDSCHUH et al., 2021).

O manganês é outro elemento que também é disponibilizado nos recursos hídricos através das atividades minerárias, contudo apresenta-se de forma natural com origem na geologia local (MULHOLLAND; BOAVENTURA; ARAÚJO, 2012).

Para o monitoramento dos ETPs, os órgãos gestores de recursos hídricos implantam suas redes de monitoramento, mas praticamente não fazem as

avaliações sobre a sua eficácia (CALAZANS et al., 2018). Todavia, os entes do Sistema Nacional de Gerenciamento dos Recursos Hídricos – SINGREH têm o papel fundamental no monitoramento e na tomada de decisão quanto à gestão dos recursos hídricos no que diz respeito a sua qualidade e disponibilidade para os mais variados modos de usos.

Por exemplo, na bacia do rio Paracatu, o órgão gestor dos recursos hídricos, o Instituto Mineiro de Gestão das Águas – IGAM realiza o monitoramento da qualidade de água para fins de gestão, mas suas redes de monitoramentos não são avaliadas.

Estudos do IGAM sobre a qualidade de águas no córrego Rico, afluente do rio Paracatu, apontaram que este curso d'água tem as maiores pressões ambiental em decorrências da área de mineração de ouro e um passivo de atividades históricas de garimpo, bem como o garimpo ilegal na atualidade. Aponta-se ainda que os lançamentos de esgotos sanitários do município e atividades das indústrias químicas e alimentícias também são pressões ambientais na bacia do rio Paracatu (IGAM, 2021).

Assim a avaliação do IGAM demonstrou que a concentração de arsênio no córrego Rico ultrapassou em alguns pontos de monitoramento em cem vezes o Valor Máximo Permitido (VMP) pela Resolução CONAMA n° 357/2005. Diante destas constatações, o órgão gestor concluiu que um “trecho do córrego Rico avaliado não está apto para os usos estabelecidos para águas de Classe 2 quais sejam: abastecimento para consumo humano após tratamento convencional; recreação de contato primário; irrigação; aquicultura e atividade de pesca” (IGAM, 2021, p. 4).

Neste cenário, a avaliação de risco e o monitoramento da qualidade de água na bacia do rio Paracatu são ferramentas importantes para a prevenção de contaminação dos recursos hídricos e atuação nas ações de remediação. A avaliação de risco é possível ser realizada utilizando a geoestatística, que permite criar mapas de risco e realizar o monitoramento da contaminação das águas superficiais por elementos potencialmente tóxicos, servindo como suporte à tomada de decisão na gestão dos recursos hídricos e nas ações em saúde pública (HASSAN; ATKINS, 2011). Os órgãos gestores de recursos hídricos implantam suas redes de monitoramento, mas não fazem as avaliações sobre a sua eficácia.

O uso de mapas de riscos e indicadores de poluição dos recursos hídricos são metodologias importantes no acompanhamento de elementos contaminantes e identificação dos locais com maior prioridade de atuação pelos gestores públicos para a correção ou mitigação de impactos negativos sobre a água. Todavia, não foi encontrado nas bases de pesquisas estudos que abordam estas metodologias para a bacia do rio Paracatu, neste sentido, o presente estudo se mostra como um trabalho inédito na bacia, podendo ser um trabalho pioneiro para o acompanhamento de elementos potencialmente tóxicos, que pode servir de auxílio na tomada de decisão.

O uso da krigagem indicativa e dos indicadores de poluição, permite para identificar trechos dos recursos hídricos mais contaminados, as estações de monitoramento mais afetadas e as principais fontes de poluição, servindo como norteador na tomada de decisão por parte dos entes do SINGREH. Portanto, o presente trabalho é um estudo relevante numa abordagem regional, bacia hidrográfica, mas também local, pois com o uso da krigagem foi apresentado os *hotspots* de contaminação por As e Mn.

Assim o presente trabalho se justifica como uma metodologia possível para a avaliação e identificação as áreas prioritárias dos recursos hídricos para o diagnóstico do risco de contaminação por arsênio e manganês na bacia do rio Paracatu, caracterizando o “*rio que temos*”, que pode ser utilizada, tanto pelo órgão gestor como o comitê de bacia, na gestão dos recursos hídricos, servindo de norte para o enquadramento dos corpos d’água, contribuindo para se alcançar “*o rio que podemos ter*”.

Ainda é importante destacar que com o trabalho criou mapas de áreas contaminadas através da geostatística, e a avaliação da evolução da contaminação por arsênio e manganês na bacia do rio Paracatu, os quais serão disponibilizados para o IGAM e CBH Paracatu, e poderá servir de suporte para as análises de emissões ou revisões das outorgas na bacia, ou ainda, subsidiar na execução e revisão do plano de recursos hídricos, servindo como norteador na alocação de recursos para a recuperação de trechos dos cursos d’água que estejam contaminados.

A análise sobre os trabalhos com arsênio e manganês nesta bacia revela que ainda não foram utilizadas técnicas de geoestatística, como a krigagem indicativa, para a avaliação de risco e monitoramento ambiental de arsênio e manganês. Neste

sentido, o presente trabalho se mostra como uma abordagem ainda não explorada para a bacia do rio Paracatu, e concomitantemente o trabalho é pioneiro, podendo identificar locais impactados com baixo custo e boa precisão.

Além do mais, ressalta-se que as análises que foram realizadas pelo IGAM se restringiram ao córrego Rico, sem detalhar os riscos de demais cursos d'água estar contaminados nesta bacia. Neste contexto, o presente trabalho tem a finalidade de avaliar a bacia do rio Paracatu, através da krigagem indicativa, para a predição dos riscos de contaminação por arsênio e manganês, de modo a subsidiar o comitê de bacia e o órgão gestor dos recursos hídricos na tomada de decisão.

## OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é a avaliação de risco de contaminação por arsênio e manganês na bacia rio Paracatu, de modo a servir como base para a tomada de decisão pelos gestores públicos, órgão gestor dos recursos hídricos (IGAM) e Comitê da Bacia do Rio Paracatu - CBH Paracatu.

Como objetivos específicos têm-se:

- Realizar uma análise cienciométrica sobre pesquisas já realizadas na área de estudo;
- Analisar a evolução da contaminação na bacia;
- Calcular o Fator de Contaminação por arsênio e manganês na bacia do rio Paracatu;
- Calcular o Índice de Carga Poluidora na bacia;
- Identificar a associação das concentrações de arsênio e manganês com as ações antrópicas presentes na área de estudo;
- Avaliar os riscos de contaminação por As e Mn, por meio da krigagem indicativa;
- Sugerir adequações no monitoramento do arsênio e do manganês na bacia do rio Paracatu.

## **CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO**

A revisão de literatura permite agrupar os pensamentos, métodos e críticas a determinado tema, releva o estado da arte, registrando o histórico de pesquisas para dar suporte a novos estudos (PAUL e CRIADO, 2020). Neste sentido foi realizada uma pesquisa na base de dados bibliográficos da plataforma *Web of Science* referente ao tema em estudo.

Os estudos sobre os elementos potencialmente tóxicos, também nomeados como metais pesados, retratam que eles naturalmente penetram os fluxos biogeoquímicos, mas têm sido intensificados pela exploração exagerada dos recursos naturais. Isto tem gerado alterações das características físicas, químicas e biológicas nos seres vivos, ambientes aquáticos e ecossistemas, de modo que tem representado uma ameaça à integridade dos ambientes aquáticos e à saúde humana (TAN et al., 2021).

### **ECOTOXICOLOGIA DO ARSÊNIO**

O arsênio é um elemento potencialmente tóxico que é liberado no ambiente através de processos geoquímicos e incêndios florestais (fontes naturais), e também são liberados por meio de agrotóxicos, conservadores de madeira, mineração e queima de combustíveis fósseis (fontes antropogênicas) (NG et al., 2019).

O As é encontrado no ambiente na forma orgânica (monometilarsênico) ou inorgânica (ácido arsenoso - As(III) e ácido arsênico - As(V)). Os compostos de arsênio inorgânicos são metilados por microorganismos e transformados nos compostos de arsênio orgânicos. As formas orgânicas são menos tóxicas que as formas inorgânicas (BISSEN & FRIMMEL, 2003). Ele tem a característica de trazer riscos à saúde humana quando entra na cadeia alimentar, uma vez que é altamente tóxico e não tem uma função biológica nos seres vivos (TAATI et al., 2020).

As vias de contaminação humana por arsênio são através da ingestão de água, solo ou peixes contaminados (MELLO, et al, 2007), que podem causar doenças como a Alzheimer (DANI, 2010), doenças gastrointestinais, doenças vasculares, diabetes, neuropatias periféricas (ANDRADE e ROCHA, 2016) e doenças cutâneas com sintomas de mudança de pigmentação da pele e o aparecimento de pápula e verrugas(CASTILHOS, et al., 2020).

O As se comporta como um verdadeiro veneno celular e leva a um aumento da permeabilidade capilar, fragmentação da bainha mielínica e infiltração gordurosa do fígado. Sua dose letal média é de 0,07 g/kg para os seres humanos. Além de tóxico, o arsênio é bioacumulativo, assim ele é acumulado à medida que salta para um nível trófico maior na cadeia alimentar, sendo assim sempre se soma esta substância no organismo (ANDRADE e ROCHA, 2016).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) define que o arsênio não deve passar de 10 partes por bilhão em água para consumo humano, entretanto em várias regiões do planeta o valor referenciado pode ser muito superior, tornando um problema alarmante (ANDRADE e ROCHA, 2016).

Países como Índia, Paquistão, Vietnã, China, Bangladesh e Taiwan têm a população vivendo exposta à contaminação da água de abastecimento público por arsênio, resultando em problemas sobre a saúde humana como doenças cancerígenas, males de pele e outras doenças (ADELOJU; KHAN; PATTI, 2021)

O arsênio, assim como outros elementos potencialmente tóxicos, é absorvido pelos organismos aquáticos e bioacumulados. Eles são responsáveis pela alteração nas funções biológicas fundamentais: a reprodução, o crescimento e a sobrevivência. Quando presente no ambiente aquático, o As altera as reações biogeoquímicas do meio, podendo ser adsorvido nos sedimentos ou ainda ser solubilizado e entrar na cadeia alimentar através da biota local, desencadeando o fenômeno chamado de bioacumulação (DE CASTRO; JONSSON, 2001).

## ECOTOXICOLOGIA DO MANGANÊS

Em estudo realizado por Veloso et al. (2019), constatou a presença de concentrações de manganês ao entorno da mineração de ouro em Paracatu, remetendo sua origem à geologia local, origem natural. No entanto, Fonseca et al. (2022) associou as concentrações de Mn em água superficial à presença de mineração no Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais. Já Gomes et al. (2019) relatou que o Mn também tem origem de efluentes industriais.

O manganês é um metal essencial à vida de muitos organismos vivos, porém o seu excesso pode causar contaminação a estes organismos (GOMES et al., 2019). Ele atua em alguns organismos com a função de co-fator enzimático em uma faixa ótima de concentração, de acordo com o requerimento de cada organismo vivo, assim, o seu excesso provoca efeitos adversos que interferem no crescimento ou

até mesmo na morte. No ambiente aquático, isto provoca a alteração de características físico-química da água, de modo que interfere na atuação de microorganismos nos processos de decomposição de material orgânica deste meio (DE CASTRO; JONSSON, 2001).

Nos seres humanos, a contaminação por manganês causa a doença degenerativa denominada mal de Parkinson, além da redução da absorção de ferro, que pode evoluir para anemia, podendo afetar ainda o sistema respiratório, reprodutivo e o sistema nervoso central (SANTOS et al., 2018).

## O CASO DA BACIA DO RIO PARACATU

Na bacia do rio Paracatu as principais atividades desenvolvidas são: agricultura irrigada, pecuária de corte e leite, silvicultura, e exploração mineral de ouro, chumbo e zinco. Esta região tem predominância de solos com altas concentrações de arsênio originadas da geologia local, em função da prevalência de minerais sulfetados, sendo mais comum a arsenopirita (ESPER et al, 2012; RESENDE; COSTA, 2015; FEITOSA et al., 2021).

Em estudo realizado por Feitosa et al. (2021), especialmente, no córrego Rico, afluente do rio Paracatu, retrata que as altas concentrações de arsênio não tem associação com riscos não oncológicos (sem risco de câncer), bem como para doenças cancerígenas para o ser humano. Isso é explicado pelos processos de adsorção e co-precipitação do arsênio no meio aquoso, em função de fatores de efeito local (Bidone et al., 2018).

O manganês também tem origem nos minerais sulfetados na bacia do rio Paracatu (fonte natural) e também nos resíduos das atividades de exploração de ouro (fonte antrópica). No córrego Rico, por exemplo, a mineração de Au tem contribuído para que as águas superficiais tenham elevadas concentrações de Mn, sendo uma das principais fontes de toxicidade para as comunidades aquáticas (MULHOLLAND; BOAVENTURA; ARAÚJO, 2012).

Estudos na bacia do rio Paracatu retratam a presença de altas concentrações de arsênio e manganês nas águas superficiais no córrego Rico e córrego São Domingos, afluente do Ribeirão Santa Rita, ao entorno de uma mineração de ouro adjacente à área urbana do município de Paracatu de  $270 \mu\text{gL}^{-1}$  e  $325 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente (VELOSO et al., 2019).

Em um estudo realizado por Barbosa (2015) na área de estudo, abordando a evolução temporal do manganês em 27 (vinte e sete) estações de monitoramento, no período de 2006 a 2013, foi identificado que 92,59% das estações apresentaram violação deste parâmetro em relação à Resolução CONAMA nº 357/2005. Já analisando o arsênio, somente 7,41% das estações apresentaram violação deste parâmetro.

O IGAM realiza o monitoramento da qualidade de água na bacia do rio Paracatu desde 1997, e tem constatado que as concentrações de As e Mn têm ultrapassado o VMP desde o ano 2000 em várias estações de monitoramento. Diante destas constatações, o órgão gestor de recursos concluiu que um trecho do córrego Rico, afluente do rio Paracatu, não estava apto para os usos estabelecidos para águas de Classe 2 quais sejam: abastecimento para consumo humano após tratamento convencional; recreação de contato primário; irrigação; aquicultura e atividade de pesca. Assim foi cancelada as outorgas existentes no referido trecho, bem como foi suspensa a emissão de novas outorgas pelo prazo de 5 (cinco) anos através da Portaria IGAM nº 09/2020 (IGAM, 2021).

## INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO

Os indicadores de contaminação retratam o grau de degradação de um determinado meio avaliado e são de fácil compreensão pelo leitor não especialista na temática avaliada (TOMLINSON et al., 1980). Assim, o uso de indicadores é uma ferramenta eficaz para a comunicação da comunidade científica com a sociedade sobre a alteração da qualidade dos recursos hídricos em uma área de estudo qualquer.

Um indicador comumente utilizado nos estudos de avaliação de qualidade de água é o Fator de Contaminação – FC, que é um indicador de contaminação de um ambiente. Ele denota a contribuição antrópica de um elemento potencialmente tóxico (YAN et al., 2020). O FC é calculado pela razão entre o valor medido de um EPT e o valor de fundo (*background*) (GYAMFI, et al., 2019). O valor de fundo refere-se às características geológicas locais, ou seja, são contribuições de fontes naturais (MATSCHULLAT; OTTENSTEIN.; REIMANN, 2000).

E o Índice de Carga Poluidora - ICP é a integração entre os fatores de contaminação e também é um indicador que avalia o grau de contaminação por elemento potencialmente tóxico (YAN et al., 2020).

## A GEOESTATÍSTICA

A geoestatística tem como fundamento de que os atributos de um ponto amostral têm de alguma forma a influência em sua vizinhança, o que é chamado de dependência espacial, logo, entende-se que estes atributos têm uma característica de continuidade no espaço. Assim, uma variável ambiental estudada sendo avaliada em escala local tem em média características semelhantes, ou seja, há uma correlação entre os pontos amostrais. A este fenômeno, diz-se que as variáveis são regionalizadas (ALMEIDA, 2006; BERNARDI, et al., 2015).

A geoestatística estuda os valores de uma amostra considerando a sua localização no espaço, ou seja, variáveis regionalizadas, diferentemente da estatística tradicional. No estudo do comportamento das variáveis regionalizadas é fundamental o uso do semivariograma e a krigagem (BERNARDI et al., 2015).

O semivariograma mostra o grau de dependência espacial e variabilidade num conjunto de dados ( $\gamma(h)$ ). Ele expressa o tamanho da zona de influência em torno de uma amostra (*range*), a anisotropia e a continuidade na origem (*nugget*). O semivariograma expressa também o campo regionalizado ( $0 < \gamma(h) < a$ ), em que a variável tem dependência espacial entre as amostras (CAMBARDELLA et al., 1994) e o campo aleatório ( $\gamma(h) > a$ ), sem dependência espacial (ALMEIDA, 2006; YAMAMOTO & LANDIM, 2013).

O alcance (*range*) de um semivariograma refere-se à distância em que as amostras estão correlacionadas espacialmente. O efeito pepita (*nugget*) refere-se à descontinuidade da dependência espacial na origem e está relacionada a erros de medidas na amostragem. O patamar (*sill*) é quando o semivariograma atinge a máxima variância, ou seja, a partir de uma distância  $a$  (*range*) as amostras passam a não ter correlação espacial entre si (ALMEIDA, 2006; ANTUNES & ALBUQUERQUE, 2013).

Assim, tem-se a geoestatística como uma ferramenta muito importante na avaliação e monitoramento de elementos potencialmente tóxicos, como o arsênio e o manganês (TAATI, et al, 2020), e para subsidiar a criação de políticas públicas em gestão dos recursos hídricos (HASSAN; ATKINS, 2011).

## O USO DA KRIGAGEM INDICATIVA NA AVALIAÇÃO DE RISCO

A Krigagem Indicativa (KI) são métodos geoestatísticos comumente usados para identificar locais com a presença de elementos potencialmente tóxicos através

de mapas de risco, ou seja, através da representação gráfica da probabilidade de determinado elemento exceder limites específicos (BOENTE et al., 2019). A KI é um método geoestatístico não paramétrico em que a variável estocástica é transformada em distribuição binária (ANTUNES; ALBUQUERQUE, 2013).

Os mapas de probabilidade gerados pelos métodos geoestatísticos são úteis para a tomada de decisão, pois são de fácil compreensão. As zonas de calor representam as áreas de maior risco, denotando os locais de maior atenção para as ações de monitoramento, remediação, atenção à saúde pública, etc (ANTUNES & ALBUQUERQUE, 2013; BOENTE et al., 2019).

## CAPÍTULO 3 - ANÁLISE CIENCIOMÉTRICA

### INTRODUÇÃO

A cienciometria é o estudo quantitativo das atividades científicas, que permite perceber como a pesquisa tem evoluído em determinado tema, qual a rede de pesquisadores que usam a mesma base bibliográfica, entre outros aspectos (BITTENCOURT e PAULA, 2012).

A análise de uma extensa quantidade de pesquisas de determinado assunto, usando ferramentas estatísticas, revisão bibliométrica, permite a identificação de tendências, autores, métodos, teoria e lacunas de pesquisa de uma determinada área (PAUL e CRIADO, 2020).

A análise cienciométrica tem sido utilizada em estudos sobre a bioacumulação de metais pesados (LEI; FU; HO, 2018), fitorremediação de áreas contaminadas com elementos potencialmente tóxicos (metais e metalóides) (ZHANG, et al., 2021), tratamento de água para a remoção de contaminantes para atendimento aos parâmetros de potabilidade (FU et al., 2013), entre outros estudos.

### METODOLOGIA

Para a análise cienciométrica foi realizado um estudo para identificar o conteúdo científico nas pesquisas com arsênio e o manganês na bacia do rio Paracatu, utilizando a coleção principal da plataforma “Web of Science”. Esta plataforma é uma das principais bases de dados bibliométricos de trabalhos publicados mundialmente, com alto fator de impacto (Journal Citation Reports - JCR), e que tem boa qualidade dos trabalhos publicados, pois estes são revisados por pares (PAUL; CRIADO, 2020).

Para a pesquisa foi utilizado os operadores booleanos “and” e “or” com as palavras-chave “arsenic”, “manganese”, “Paracatu”, “kriging” e “heavy metal”. Foram formadas as seguintes expressões: 1) “arsenic” and “Paracatu” and “manganese” and “Kriging”; 2) “heavy metal” and “Paracatu” and “Kriging”; 3) “Potentially toxic elements” and “Kriging” and “Paracatu”; 4) “arsenic” and “Paracatu” or “manganese” and “Paracatu”. O período da pesquisa foi delimitado entre 2007 e 2021.

O resultado da pesquisa foi exportado da “Web of Science” para um arquivo no formato de texto, por meio da opção “*Registro completo e referências citadas*”, no qual constam dados de autores, coautores, título, resumo, fontes de pesquisa e referências citadas. Este arquivo foi analisado no software VOSviewer, versão 1.6.18.

O VOSviewer é um programa de computador gratuito, de fácil uso, e muito útil para a construção de mapas bibliométricos (VAN ECK, WALTMAN, 2010), nele foram gerados os mapas que deram embasamento para a análise de acoplamento bibliográfico, análise de co-ocorrência e análise de co-citações. Segundo Paul e Criado (2020), os software Viewer disponibilizados como VOS (Visualization of Similarities), por exemplo, o VOSviewer, permitem a criação de uma bibliografia gráfica e são amplamente usados na comunidade acadêmica.

Os mapas de visualização gerados por este programa têm a representação gráfica da rede de pesquisa por círculos e linhas de conexão entre eles, diferenciando clusters através de cores distintas. Os círculos se referem a uma unidade de análise, por exemplo, autores, documentos, palavras-chave, etc. Enquanto maior o círculo, maior a pontuação ou importância da unidade de análise (VAN ECK, WALTMAN, 2010). Já as linhas de conexão da rede de pesquisa dizem respeito à similaridade entre as conexões, enquanto mais próximas maiores são a similaridade entre os círculos (ZUPIC; CATER, 2015).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Da pesquisa realizada no *Web of Science*, somente obteve-se resultado para a expressão “*arsenic*” and “*Paracatu*” or “*manganese*” and “*Paracatu*”, que retornaram em 82 documentos para o período de 2007 a 2021. Isso demonstra que não há na bacia do rio Paracatu a avaliação de risco associado à contaminação por arsênio e manganês, demonstrando assim, a alta relevância científica do presente trabalho para a área de estudo.

Ainda verificando as pesquisas mundiais sobre a krigagem indicativa e arsênio ou manganês na água, também não foram identificados estudos com esta abordagem. Somente observaram-se pesquisas abordando mapas de risco e arsênio na Índia (SARKAR; PAL, 2021), no Iran (DIZAJI et al., 2020) e no México (LIMÓN-PACHECO et al., 2018).

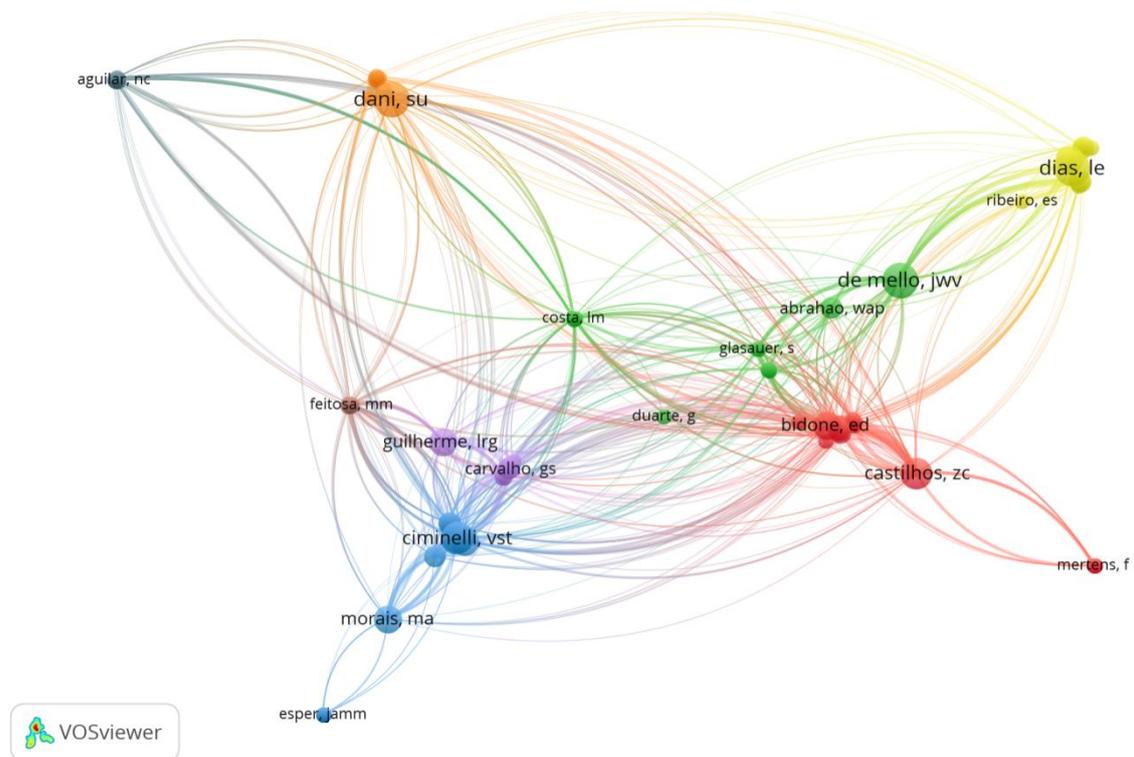
Neste sentido, a análise cientiométrica aqui descrita, limita-se aos estudos com As e Mn na bacia do rio Paracatu.

### **Análise de acoplamento bibliográfico**

A análise de acoplamento bibliográfico mostra o conjunto de autores que usam a mesma base bibliográfica nos estudos com o arsênio e manganês na bacia do rio Paracatu.

Utilizando o software VOSviewer, foram identificados 82 autores que formam 8 redes de pesquisas (clusters) que usam a mesma base bibliográfica conforme a figura 1.

Figura 1: Mapa da análise de acoplamento bibliográfico.



A rede de pesquisa na cor vermelha é composta pelos principais autores: Bidone, E. D, Castilhos, Z. C. e Cesar, R. Estes avaliaram as concentrações de arsênio em água potável próximos à mina de ouro em Paracatu/MG e a distribuição do As nas bacias hidrográficas em torno da mina.

O cluster na cor verde, composta principalmente por de Mello, J. W. V., Abrahao, W. A. P. tem estudado o ciclo biogeoquímico do arsênio, a sua mobilidade e os mecanismos de contaminação da água.

A rede azul, composta principalmente por Ng, J. C.; Ciminelli, V.; Gasparon, M. e Caldeira, C. tem avaliado as vias de exposição de arsênico, sua distribuição de risco à saúde e a sua bioacessibilidade na bacia do rio Paracatu

O agrupamento amarelo e roxo tem os principais autores: Guimaraes, L. A. D. P.; de Assis, I. R.; Dias, L. E.; Cordeiro, A. L., Freire, A. S., Ono, F. B.; Guilherme, L. R. G.; Mendes, L. A. e Carvalho, G. S., que têm trabalhos com a área de concentração nas ciências do solo, e abordam a fertilidade do solo na recuperação de áreas degradadas por mineração com rejeitos contendo arsênio.

Já a rede de pesquisa laranja está com a área de concentração na medicina e é composta principalmente pelos autores Dani, S.U.; Malavolta, C. R. G.; dos Santos, M. J.; Serrano-Neves, P. M.; Terrier, L., e Walter, G. F. que abordam a intoxicação por arsênio.

Os autores Dani, S.U.; de Mello, J. W. V. e Dias, L. E.; são os que mais publicaram entre as redes de pesquisa, demonstrando a diversidade de áreas de concentrações que tem realizado estudos na bacia do rio Paracatu (Tabela 1)

Tabela 1: Número de publicação e citações dos pesquisadores das principais redes.

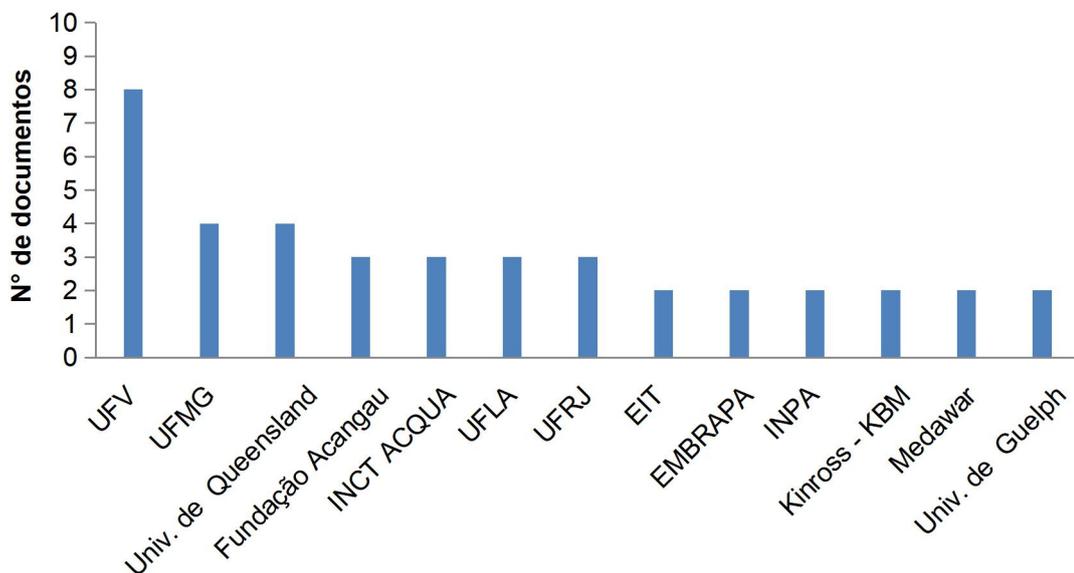
Nº	Autor	Artigos	Citações	Nº	Autor	Artigos	Citações
1	Dani, S. U.	5	61	13	Becquer, T.	2	16
2	de Mello, J. W. V.	5	38	14	Caldeira, C. L.	2	30
3	Dias, L. E.	5	15	15	Carvalho, G. S.	2	37
4	Castilhos, Z. C.	4	33	16	Cesar, R.	2	25
5	Ciminelli, V. S. T.	4	30	17	Cordeiro, A. L.	2	3
6	Gasparon, M.	4	30	18	Delbem, I. D.	2	9
7	Bidone, E. D.	3	28	19	Freitas, E. T. F.	2	9
8	de Assis, I. R.	3	4	20	Melo, R. F.	2	11
9	Guilherme, L. R. G.	3	38	21	Oliveira, J. A.	2	11
10	Morais, M. A.	3	9	22	Ono, F. B.	2	37
11	Ng, J. C.	3	30	23	Santos, M. C.	2	25
12	Abrahao, W. A. P.	2	6	24	Sierpe, R.	2	25

### Análise das instituições

Os principais trabalhos científicos desenvolvidos sobre arsênio e manganês na bacia do rio Paracatu são desenvolvidos por autores da Universidade Federal de Viçosa - UFV, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG e Universidade de Queensland (Austrália). Há também autores do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, com foco em recursos minerais, água e biodiversidade – INCT ACQUA, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, Kinross Brasil Mineração – KBM, entre outros (Figura 2).

As três primeiras instituições que mais tiveram publicações na área de estudo naturalmente se justificam por sua finalidade de serem instituições de ensino e pesquisa. Já as últimas instituições listadas são instituições de pesquisa (INCT ACQUA e EMBRAPA) e uma empresa de exploração mineral na cidade de Paracatu/MG (KBM). Estas últimas instituições têm os objetivos dos estudos voltados para subsidiar o setor econômico na exploração dos recursos naturais.

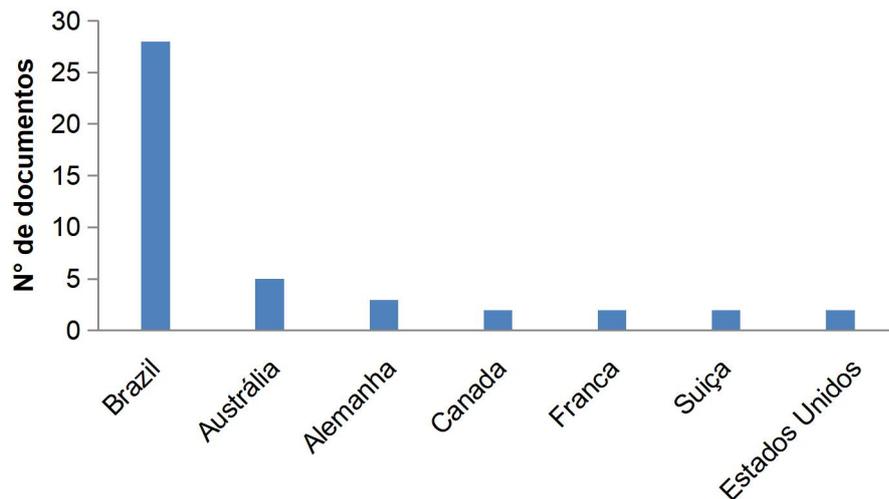
Figura 2: Ranking das principais instituições que realizam pesquisas na bacia do rio Paracatu.



As 82 publicações identificadas são provenientes de 7 países. O Brasil lidera o ranking com 28 documentos publicados, seguido da Austrália e Alemanha (Figura 3). A diversidade de autores internacionais em estudos na bacia do rio Paracatu se refere à elaboração de trabalhos em conjunto com autores nacionais, demonstrando

assim, o intercâmbio entre instituições nos estudos sobre arsênio e manganês na bacia do rio Paracatu.

Figura 3: Ranking dos principais países que realizam pesquisas na bacia do rio Paracatu



### Análise de palavras-chave

A análise de co-ocorrência identifica os termos e conceitos que estão sendo utilizados pelas redes de pesquisa em relação aos estudos do As e Mn na área de estudo.

Foram identificadas 199 palavras-chaves que foram 6 clusters com 30 termos que se repetem no mínimo 2 vezes entre os trabalhos. As palavras-chave *risk assessment*, *exposure*, *contamination*, *toxicity*, *accumulation* demonstram que os pesquisadores têm avaliado os impactos da exploração de recursos minerais e a contaminação de ambiente (Figura 4).

As palavras-chave *oxisols*, *iron quadrangle*, *sulfide substrate* demonstram que as pesquisas antigas na bacia do rio Paracatu estavam voltadas para a caracterização do ambiente, provavelmente focadas em dá subsídios ao uso econômico dos recursos minerais (Figura 5).

Figura 4: Mapa da análise de co-ocorrência.

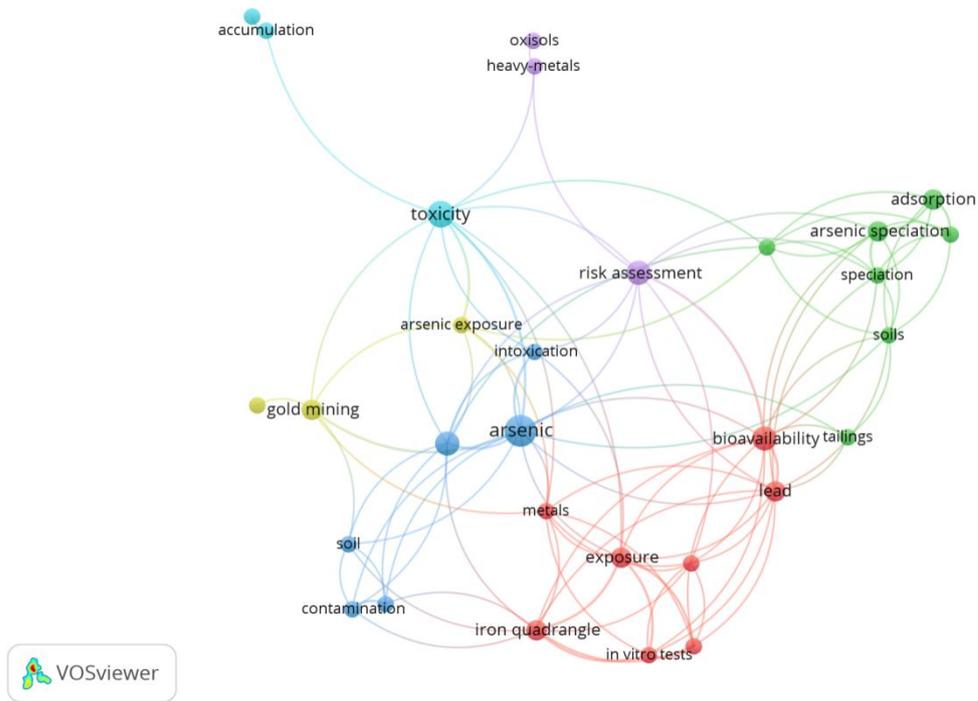
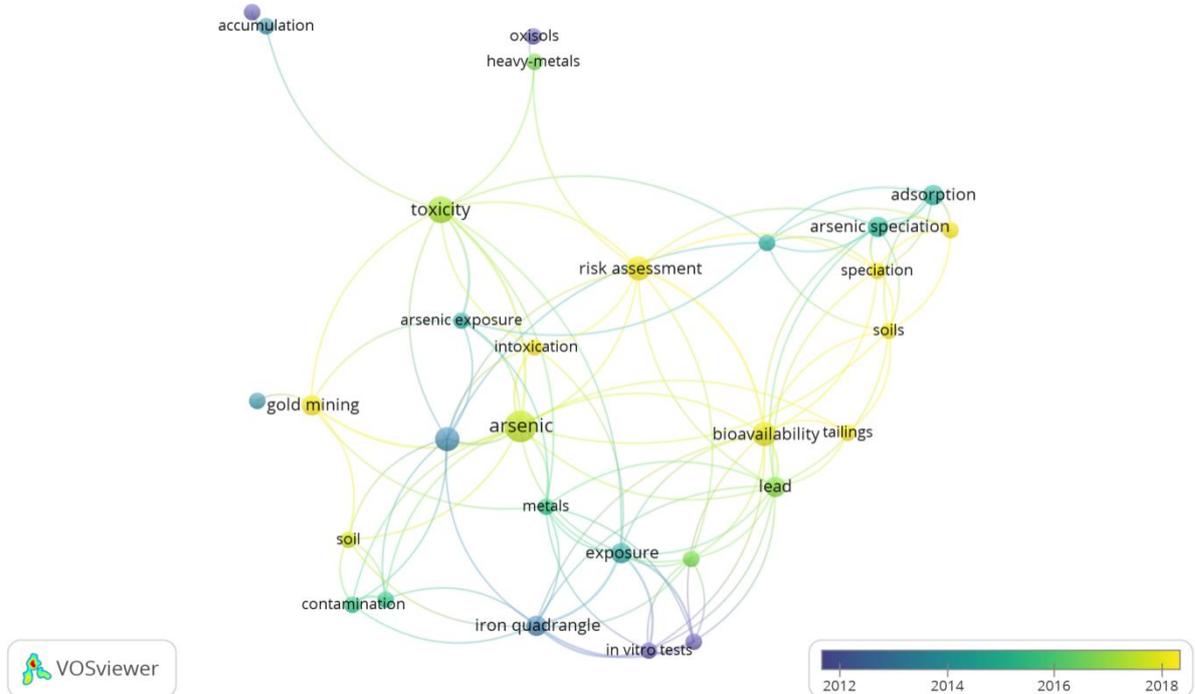


Figura 5: Mapa da evolução temporal da análise de co-ocorrência.



As pesquisas mais recentes demonstram a atenção da academia voltada para os estudos dos impactos ambientais gerados da exploração mineral. Tal constatação é ratificada quando se percebe que as palavras-chave mais utilizadas recentemente são *tailings*, *risk assessment*, *exposure*, *contamination* e *toxicity*.

A palavra-chave *gold mining* também demonstra a preocupação com os impactos ambientais na área de estudo, pois há na bacia algumas minerações de ouro, que está associado á disponibilização de arsênio no ambiente (CASTILHOS, et al., 2020).

Essa linha de pesquisa fica reforçada com a publicação da Portaria IGAM n° 24/2020, que cancelou por cinco anos as outorgas existentes e suspendeu a emissão de novos atos no córrego Rico em função da constatação de valores elevado de arsênio. O córrego Rico é o principal curso d'água impactado pelas atividades de mineração de ouro na bacia do rio Paracatu (IGAM, 2021).

### **Análise de co-citações**

Na análise de co-citações são identificados os artigos e livros mais referenciados pelos autores nos estudos sobre o arsênio e manganês na bacia do rio Paracatu. Dos 82 trabalhos da rede de pesquisa, foram identificadas 1243 referências citadas pelos autores, dos quais 32 delas foram citadas ao menos três vezes, destas últimas foram listadas as que mais foram citadas no quadro 1.

Constatou-se que os trabalhos sobre As e Mn na área de estudo utilizaram referências que abordam a biodisponibilidade de metais no ambiente (RUBY et al, 1996), a avaliação da contaminação por arsênio através da mineração de ouro e chumbo (MELLO, JAIME et al., 2005), seus impactos na saúde humana (MANDAL; SUZUKI, 2002; ONO et. al., 2015), além de discutir o futuro da humanidade frente as explorações minerais (DANI, S. U., 2010).

Quadro 1 – Ranking das referências mais citadas.

<b>Autores</b>	<b>Título</b>	<b>Periódico</b>	<b>Citações</b>
MELLO, JAIME et al. (2005).	Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian Soils and Sediments (11 pp)	Journal of Soils and Sediments -	7
HENDERSON, R. D. (2006).	Paracatu Mine Technical Report	Kinross GoldCorporation, Technical Report	5
MANDAL, BADAL KUMAR; SUZUKI, KAZUO T. (2002)	Arsenic round the world: a review	Talanta	5
MATSCHULLAT, JORG ET AL. (2000).	Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil	Applied Geochemistry	5
F. B. ONO & R. TAPPERO & D. SPARKS & L. R. G. GUILHERME (2015)	Investigation of arsenic species in tailings and windblown dust from a gold mining area	Springer	5
DANI, SERGIO U (2010)	Gold, coal and oil	Medical hypotheses	4
MCMASTER, GREGORY S.; WILHELM, W. W (1997)	Growing degree-days: one equation, two interpretations	Agricultural and forest meteorology	4
MOLLER JC, BATELOCHI M, AKITI Y, MAXWELL S, BORGES AL (2001)	Geologia e caracterização dos recursos minerais de Morro do Ouro, Paracatu, Minas Gerais	Pinto CP, Martins-Neto MA (Eds.)	4
RUBY, MICHAEL V. et al (1996)	Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test	Environmental science & technology	4

## CONCLUSÃO

A análise cienciométrica evidenciou que os estudos na bacia do rio Paracatu têm abordado a caracterização dos recursos minerais, mas também a avaliação da contaminação por arsênio e manganês especialmente seus impactos na saúde humana.

Não há pesquisas que abordam a krigagem indicativa e o arsênio na bacia do rio Paracatu, bem como também não há pesquisas que abordam a krigagem Indicativa e o manganês na área de estudo, demonstrando assim a relevância do presente trabalho.

## CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS

### ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio Paracatu é uma sub-bacia do rio São Francisco que ocupa os estados de Minas Gerais, Goiás e o Distrito Federal. A área de estudo se restringe a porção no estado de Minas Gerais.

A área de estudo apresenta o clima tropical e classificação de Koeppen Aw (quente e úmido com chuvas de verão), a precipitação média anual é na ordem de 1300mm e temperaturas médias anuais de 21 a 24° C. A vegetação predominante é do bioma cerrado. E sua formação geológica é do período Neoproterozóico, com presença de rochas de filitos, dolomitos, ardósias, quartzitos, entre outros (MULHOLLAND; BOAVENTURA; ARAÚJO, 2012).

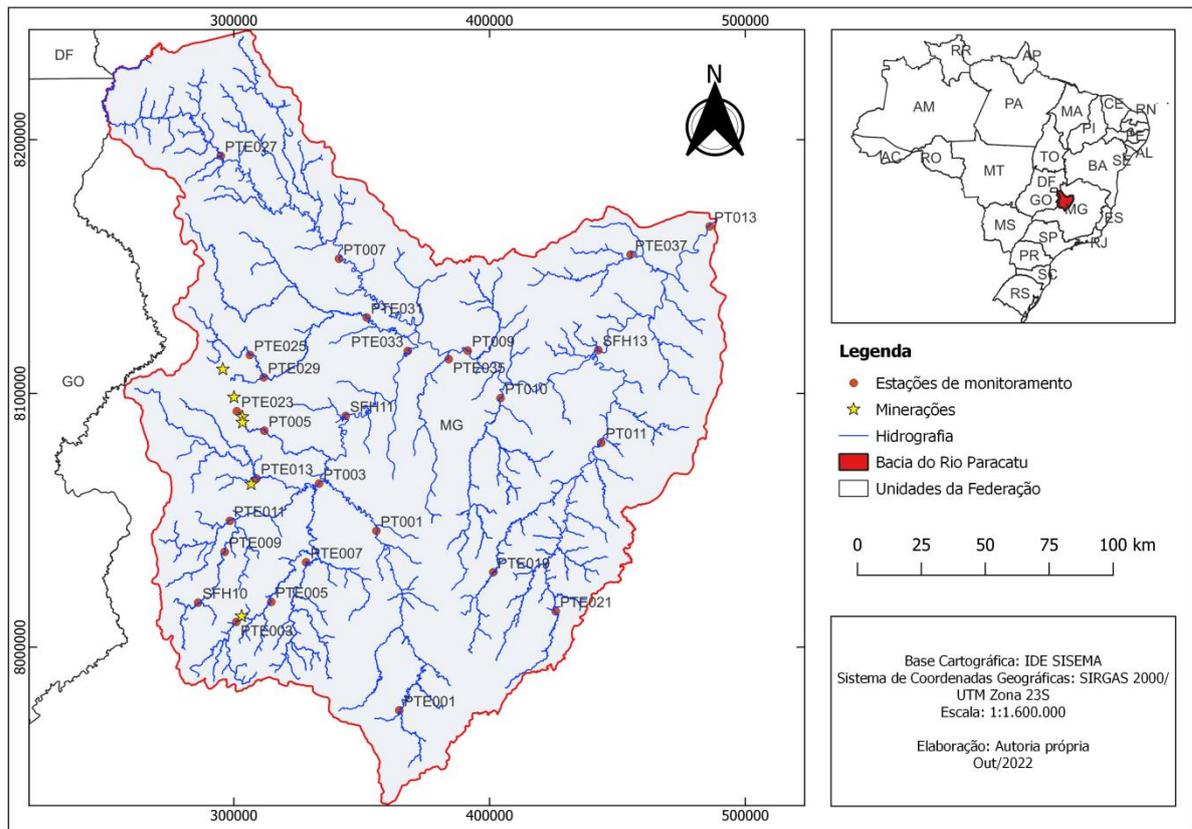
As principais atividades econômicas desenvolvidas na região são a agricultura, pecuária, industrial e mineração. Em Paracatu/MG, por exemplo, tem a maior mineração de ouro a céu aberto do Brasil (CASTILHOS et al., 2015). A mineração é desenvolvida no local mais alto da cidade, “Moro do ouro”, sendo um local de várias nascentes de cursos d’água, como o córrego Rico, córrego São Domingos e o ribeirão Santa Rita (IDE SISEMA, 2021).

A extração mineral realizada em Paracatu/MG ocorre em uma área muito próxima ao perímetro urbano, sendo uma das poucas operações nesses moldes no mundo. (ASTOLPHI et al., 2021). Neste município também há a extração de outro mineral, o chumbo, que também tem o arsênio como resíduo (CASTILHOS, et al., 2020). A exploração do chumbo é realizada na região conhecida como Morro Agudo, juntamente com a exploração de minério de zinco (IDE SISEMA, 2021).

Igualmente, há extração de chumbo e minério de zinco no município de Vazante/MG, também pela empresa Nexa, apresentando características semelhantes ao que ocorre em Paracatu/MG, pois a extração é realizada relativamente próxima ao núcleo populacional, a sede do município, e sua área da jazida abrangem a rede de drenagem de água fluvial (IDE SISEMA, 2021).

A distribuição espacial das minerações na bacia do rio Paracatu, porção mineira, bem como os pontos de coleta para análise de qualidade de água realizados pelo IGAM que foram utilizando no presente trabalho estão representados na figura. 6 e descritas na tabela B4.

Figura 6: Distribuição espacial das estações de monitoramento na bacia do Rio Paracatu.



## COLETA DOS DADOS

Para a realização de tal pesquisa, inicialmente foi necessário a coleta das informações espaciais relacionadas à localização das minerações com licença de operação presente na área de estudo para a extração de ouro, chumbo e minério de zinco. Estes dados foram obtidos junto à Agência Nacional de Mineração – ANM, no Sistema de Informações Geográficas da Mineração – SIGMINE e à Infraestrutura de Dados Espaciais do Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos - IDE - SISEMA.

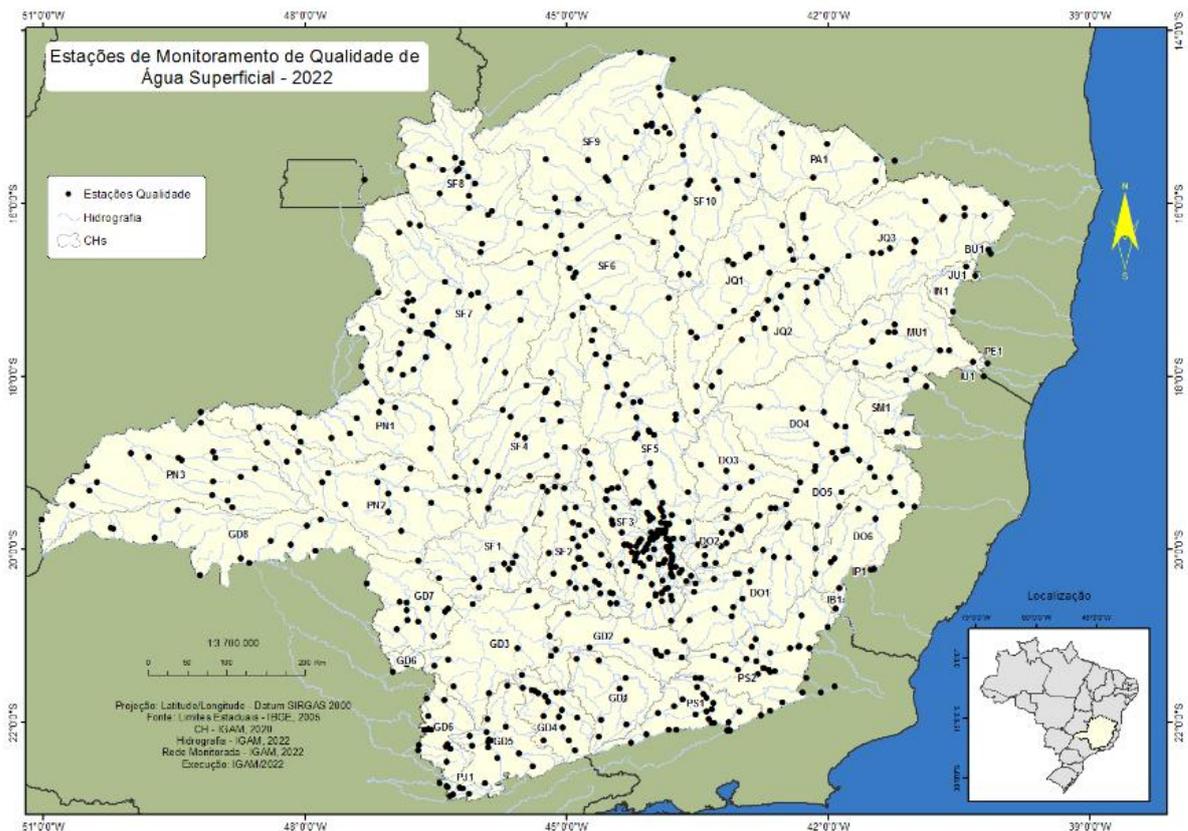
Identificadas as minerações, foi obtida a série temporal de dados de qualidade de água junto ao IGAM, em 28 estações de monitoramento, para a avaliação das concentrações dos metais pesados, arsênio e manganês, na bacia do rio Paracatu. O tratamento dos dados foi realizado inicialmente em planilhas do Excel, com a exclusão dos anos em que havia falhas de medições das concentrações dos metais em estudo, resultando em dados do período de estiagem entre os anos de 2014 e 2021.

## Monitoramento do IGAM

O Instituto Mineiro de Gestão das Águas realiza o monitoramento da qualidade das águas superficiais no Estado de Minas Gerais desde 1997 através do Projeto Águas de Minas. No projeto são realizadas análises das características físico-químicas da água com frequência semestral (IGAM, 2023).

A rede de monitoramento é composta por 657 estações de amostragem (rede-macro) distribuídas nas bacias hidrográficas dos rios São Francisco, Grande, Doce, Paranaíba, Paraíba do Sul, Mucuri, Jequitinhonha, Pardo, Buranhém, Itapemirim, Itabapoana, Itanhém, Itaúnas, Jucuruçu, Peruípe, São Mateus e Piracicaba/Jaguari, conforme apresentado na figura 7 (IGAM, 2023).

Figura 7: Rede de monitoramento da qualidade das águas superficiais do IGAM.



Fonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas - IGAM (2023).

Nas regiões em que há pressões ambientais decorrentes de características locais, por exemplo, a contaminação pela operação de atividades potencialmente poluidoras (mineração, grandes áreas urbanas), o IGAM realiza um

acompanhamento focado em avaliar os parâmetros que são mais afetados por tais características, denominando assim de monitoramento dirigido. Atualmente são 21 estações distribuídas no Estado de Minas Gerais para tal acompanhamento, sendo contempladas as bacias do Ribeirão Pampulha, Rio Doce e Paraopeba (IGAM, 2023).

Em 2016, o IGAM iniciou a implementação da Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade das Águas - RNQA, por meio do Programa de Estímulo à Divulgação de Dados de Qualidade de Água - QUALIÁGUA criado pela Agência Nacional das Águas (ANA, 2023).

Para o presente trabalho foram utilizadas 28 estações de monitoramento da qualidade de água superficial, pertencente à RNQA, distribuídas na bacia do rio Paracatu, as quais estão representadas no mapa da figura 6.

## ANÁLISES DOS DADOS

Os dados referentes às concentrações de arsênio e manganês foram tratados no software STATISTICA, pelo teste de Shapiro-Wilk para verificar a distribuição de frequência. Foi considerada a probabilidade  $p < 0,0001$  com diferença significativa e intervalos de confiança de 95% entre as médias dos elementos.

Ainda foram feitas as análises estatísticas para o cálculo da média aritmética, mediana, desvio padrão, identificação das concentrações mínimas e máximas dos elementos estudados, e cálculo da média móvel. A média móvel foi calculada integrando o tempo no período estudado (2014 a 2021) para a criação dos mapas de risco. A mediana foi utilizada como a referência para os valores de fundo (background) dos elementos estudados, uma vez que ambos apresentam distribuição assimétrica de frequência.

## FATOR DE CONTAMINAÇÃO E ÍNDICE DE CARGA POLUIDORA

Para a avaliação do risco ambiental pela exposição ao As e Mn na bacia do rio Paracatu foram realizados os cálculos dos indicadores, Fator de Contaminação - FC (Adaptado de GYAMFI et. al, 2019) e Índice de Carga Poluidora - ICP ou Pollution Load Index - PLI (GHANNAM, H.E., 2021). As tabelas 2 e 3, expressam as faixas de avaliação do FC e do ICP, respectivamente.

O FC foi calculado da seguinte forma:

$$FC = \frac{C_m}{C_b}$$

Onde “ $C_m$ ” é a concentração medida do metal e “ $C_b$ ” é a concentração de fundo desse mesmo metal.

Onde FC é o fator de contaminação de cada metal estudado.

Tabela 2 - Níveis do Fator de Contaminação.

FC	Nível de Contaminação	Cor
FC < 1	Baixa contaminação	
1 ≤ FC < 3	Moderada contaminação	
3 ≤ FC < 6	Alta contaminação	
FC ≥ 6	Altíssima contaminação	

Fonte: Elaboração do próprio autor, adaptado de Gyamfi et. al, 2019

A concentração de fundo dos metais ou background foi calculada através da mediana (MATSCHULLAT, et. al., 2000; YAN, et. al, 2020), pois os dados do As e Mn, apresentam distribuição não paramétricas, após realizado o teste de normalidade no software Statistica.

Já o ICP foi calculado pela seguinte equação:

$$ICP = (FC1 * FC2 * FCn)^{1/n}$$

Tabela 3 - Níveis do Índice de Carga Poluidora.

ICP	Indicativo
ICP < 1	Ambiente não poluído
ICP = 1	Ambiente com níveis basais de poluentes
ICP > 1	Deteriorização progressiva da qualidade do ambiente.

Fonte: Elaboração do próprio autor, adaptado de Tomlinson et al., 1980.

## MÉTODOS GEOESTATÍSTICOS

Os mapas de risco foram criados utilizando os métodos geostatísticos de krigagem indicativa, através das médias móveis, com a avaliação dos modelos gaussiano, esférico e exponencial. Assim, foi avaliado e escolhido, através da

validação cruzada, o melhor método e modelo, ou seja, aquele mais ajustado para realizar as predições dos valores não observados.

### Krigagem Indicativa

O uso da Krigagem Indicativa (KI) ou Indicator Kriging (IK) permite que o erro na estimativa dos valores dos poluentes seja a menor possível, não superestimando valores baixos, nem subestimando valores altos de contaminantes, reduzindo assim o efeito de suavidade dos mapas gerados (JUANG et al., 2004).

As concentrações de As e Mn na bacia do rio Paracatu tem a distribuição de frequência com comportamento não paramétrico, assim a KI é o melhor interpolador a ser usado (CHEN et al., 2009), pois não dependem da função de distribuição de frequência dos dados e tem bom desempenho na presença de *outliers* (TAATI et al., 2020).

A KI estima a probabilidade de não excedência a um valor limite específico, em um local não amostrado (HASSAN; ATKINS, 2011), e é calculada através da transformação dos valores observados,  $Z(x)$ , em valores binários, função  $i(x, z_k)$  da seguinte forma:

$$i(X, Z) = \begin{cases} 1, & \text{if } Z(X) \leq Z_k \\ 0, & \text{if } Z(X) > Z_k \end{cases}$$

Onde,  $Z_k$  é um valor limite específico.

Então, em um local não amostrado ( $X_0$ ), o estimador de KI é calculado através da expressão abaixo:

$$i^*(X_0, Z) = \sum_{\alpha=1}^n \lambda_j i(X_j, Z)$$

Onde,  $i^*(X_0, Z)$  é o valor estimado em  $X_0$ ,  $i(X_j, Z)$  é o valor observado em um ponto  $j$ , e  $\lambda_j$  é o fator de ponderação de krigagem para o valor estimado (ANTUNES; ALBUQUERQUE, 2013).

A KI foi utilizada para criar os mapas de risco à contaminação pelos metais na bacia do rio Paracatu. Os mapas retratam a probabilidade de excedência a um determinado valor limite, gerando áreas de calor (*hotspots*) para os locais contaminados. Todo este processamento ocorreu utilizando o módulo “*geoestaistical wizard*” do software Arc Gis Pro 2.7.0.

### Análise do Variograma

O variograma estima a variabilidade espacial de uma variável aleatória em função de uma distância específica, de modo a representar os seus atributos regionais (ANTUNES; ALBUQUERQUE, 2013). O semivariograma é a divisão do variograma por 2 (dois), e pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} \{Z^*(x_i) - Z(x_i + h)\}^2$$

Onde,  $\gamma(h)$  é a semivariância para uma distância  $h$ ;  $N(h)$  representa o número de pares de dados para a uma distância  $h$ , e  $Z^*(x_i)$  e  $Z(x_i + h)$  são os valores da variável regionalizada de interesse (por exemplo, concentração de As ou Mn) em locais  $x_i$  e  $x_i + h$ , respectivamente.

### Modelo Geostatístico e mapa de risco

Os mapas de riscos foram calculados a partir das concentrações do arsênio e manganês, usando a Krigagem Indicativa com o seu variograma ajustado usando o modelo mais adequado para realizar as previsões.

A escolha do melhor modelo de interpolação permite fazer o cálculo preciso dos valores preditos, assim não propicia a interpretação incoerente de determinada variável ambiental. Sendo assim, é necessário inicialmente realizar uma análise exploratória dos modelos a fim de definir quem melhor representa a variável regionalizada, e somente após isto, realizar a predição da variável (ARÉTOUYAP et al., 2016).

As expressões dos modelos que foram testados seguem abaixo, conforme proposto por Yamamoto e Landim (2013):

Modelo gaussiano:

$$\gamma(h) = C_0 + C \left( 1 - \exp\left(-\left(\frac{h}{a}\right)^2\right) \right)$$

Modelo esférico:

$$\gamma(h) = \begin{cases} C_0 + C \left\{ \frac{3}{2} \left(\frac{h}{a}\right) - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a}\right)^3 \right\}, & 0 < h < a \\ C_0 + C, & h \geq a \end{cases}$$

Modelo exponencial

$$\gamma(h) = C_0 + C \left( 1 - \exp\left(-\frac{h}{a}\right) \right)$$

Onde, " $\gamma(h)$ " refere-se à semi-variância, " $C_0$ " é efeito pepita (*nugget*), " $C$ " é o patamar ou soleira (*sill*) e " $a$ " é o alcance (*range*). O *nugget* refere-se à variância a uma distância  $h = 0$ , o *sill* é uma estimativa da variância na qual não há mais dependência espacial, em uma distância chamada de alcance (HASSAN; ATKINS, 2011).

Os mapas de risco foram feitos utilizando os dados da Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade das Águas – RNQA da bacia do rio Paracatu, nos cursos d'água superiores a ordem 3, de modo que as estações de monitoramento e a rede de drenagem apresentaram-se relativamente adensadas.

Assim, a melhor técnica para a representação do mapa de risco foi utilizando toda a delimitação da bacia. Foi testado o método do Buffet, utilizando o comprimento do alcance (*range*) de cada modelo, mas este método foi descartado, uma vez que os Buffet's se sobrepuseram e não trouxe boa clareza ao mapa de risco, o que dificultaria a compreensão de um leitor.

### Validação do Modelo

A validação cruzada permite avaliar o desempenho dos modelos testados, permitindo criar mapas de riscos com maior precisão das probabilidades calculadas pela krigagem indicativa (HASSAN; ATKINS, 2011). Para avaliar o desempenho dos modelos geoestatístico foi realizado a comparação entre os valores observados  $Z(x_i)$  e os valores estimados  $Z^*(x_i)$ . Para tanto, foi realizada a validação cruzada com o cálculo do Erro Médio (ME) e o Erro Quadrático Médio (RMSE), Erro Quadrático Médio Padronizado (RMSSE), e Erro Médio Padronizado (ASE), conforme expressões abaixo (ALMEIDA, 2006; ARÉTOUYAP et al., 2016; AHMED, et al., 2019):

$$ME = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n |Z^*(x_i) - Z(x_i)|$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z^*(x_i) - Z(x_i))^2}$$

$$RMMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{Z^*(x_i) - Z(x_i)}{\sigma^2(x_i)} \right]^2}$$

$$ASE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sigma^2(x_i)}$$

Onde,  $\sigma^2(x_i)$  é a variância da krigagem para a localização  $x_i$ ,  $Z^*(x_i)$  e  $Z(x_i)$ .

Para validação dos modelos tem-se que os valores de ME sejam próximos de zero (0), indicando que as previsões dos modelos não são enviesadas, ou seja, são imparciais, e os valores de RMSE próximos de 1 (um) indicam um bom ajuste entre os valores observados e preditos (ALMEIDA, 2006; ARÉTOUYAP et al., 2016).

## CAPÍTULO 5 - RESULTADOS

### CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO E MANGANÊS

#### Estatística descritiva

O relatório da estatística descritiva dos dados é apresentado nas tabelas 4 e 5, aonde foram agrupados os cálculos dos valores máximos, mínimos, média, mediana e desvio padrão das concentrações de arsênio e manganês, utilizando o software STATISTICA, versão 12. Ainda foi listado o Valor Máximo Permitido – VMP para os elementos estudados, conforme limites estabelecidos na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA n° 357/2005 e Portaria de Consolidação do Ministério da Saúde n° 5/2017 (Anexo XX).

Tabela 4 – Estatística descritiva sobre as concentrações de arsênio.

Parâmetros estatísticos	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
N° de amostras	28	28	28	28	28	28	28	28
Mínimo	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Máximo	61,10	47,30	95,60	121,10	139,72	130,11	67,02	92,48
VMP	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Média	4,05	3,41	6,40	6,48	6,75	6,36	3,85	5,11
Mediana	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Desvio Padrão	11,73	9,33	20,07	23,13	26,33	24,50	12,58	17,62

VMP – Valor Máximo Permitido conforme a Portaria do CONAMA n° 357/2005 e Portaria de Consolidação n° 5/2017.

Verifica-se que os dados de arsênio, no período de 2014 a 2021, têm o valor mínimo de 1,00  $\mu\text{gL}^{-1}$  e valor máximo de 139,72  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Percebe-se que em todos os anos da série estudada houve estações que atingiram concentrações acima do VMP. Os valores médios anuais variaram de 3,41  $\mu\text{gL}^{-1}$  a 6,75  $\mu\text{gL}^{-1}$ , a mediana foi de 1,00  $\mu\text{gL}^{-1}$  e o desvio padrão oscilou de 9,33 a 26,33.

O ano de 2018 teve a maior variabilidade das concentrações de arsênio, demonstrado pelo desvio padrão de 26,33, resultando num incremento de 13.972,19% por fontes antrópicas, uma vez que o valor de fundo foi definido pela média da mediana anual que foi igual a 1,00  $\mu\text{gL}^{-1}$ .

Este incremento está associado à exploração de ouro na bacia do córrego Rico e vai de encontro com estudos realizados por Resende et. al (2015) e Barbosa

(2015) na bacia do rio Paracatu, no ano de 2010, que identificou pontos amostrais com concentrações de arsênio de  $110,00 \mu\text{gL}^{-1}$  e  $52,00 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente. Neste sentido percebe-se que as concentrações de As tem uma tendência de aumento na área de estudo.

Já para os dados de manganês, verifica-se que no período de 2014 a 2021 o valor mínimo foi  $3,00 \mu\text{gL}^{-1}$  e valor máximo chegou a  $536,00 \mu\text{gL}^{-1}$ . Assim, percebe-se que nos anos de 2015, 2016, 2018 e 2021 houve estações que atingiram concentrações acima do VMP. Os valores médios anuais variaram de  $19,34 \mu\text{gL}^{-1}$  a  $85,68 \mu\text{gL}^{-1}$ , a mediana oscilou entre  $16,80 \mu\text{gL}^{-1}$  a  $34,20 \mu\text{gL}^{-1}$  e o desvio padrão variou de 7,97 a 128,50 (Tabela 5).

Tabela 5 – Estatística descritiva sobre as concentrações de manganês.

<b>Parâmetros estatísticos</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>	<b>2019</b>	<b>2020</b>	<b>2021</b>
N° de amostras	28	28	28	28	28	28	28	28
Mínimo	3,00	5,90	7,00	7,40	8,77	8,22	8,95	4,69
Máximo	50,10	130,00	536,00	39,10	104,94	61,42	51,25	355,67
VMP	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Média	21,40	28,46	85,68	19,34	21,82	22,46	20,95	30,97
Mediana	20,80	22,15	34,20	16,80	16,89	20,58	18,80	18,99
Desvio Padrão	11,47	23,45	128,50	7,97	18,29	11,27	10,31	64,31

VMP – Valor Máximo Permitido conforme a Portaria do CONAMA nº 357/2005 e Portaria de Consolidação nº 5/2017.

O ano de 2016 teve a maior variabilidade das concentrações de manganês, demonstrado pelo desvio padrão de 128,50, resultando num incremento de 2.709,21% por fonte2s antrópicas, uma vez que o valor de fundo foi definido pela média da mediana anual que foi de  $19,78 \mu\text{gL}^{-1}$ . Assim como o arsênio, o manganês também tem origem da exploração de ouro no córrego Rico. Tais concentrações de Mn vão de encontro com o estudo realizado por Bidone et. al (2016), no ano de 2010, que identificou concentrações deste elemento em  $104,1 \mu\text{gL}^{-1}$ .

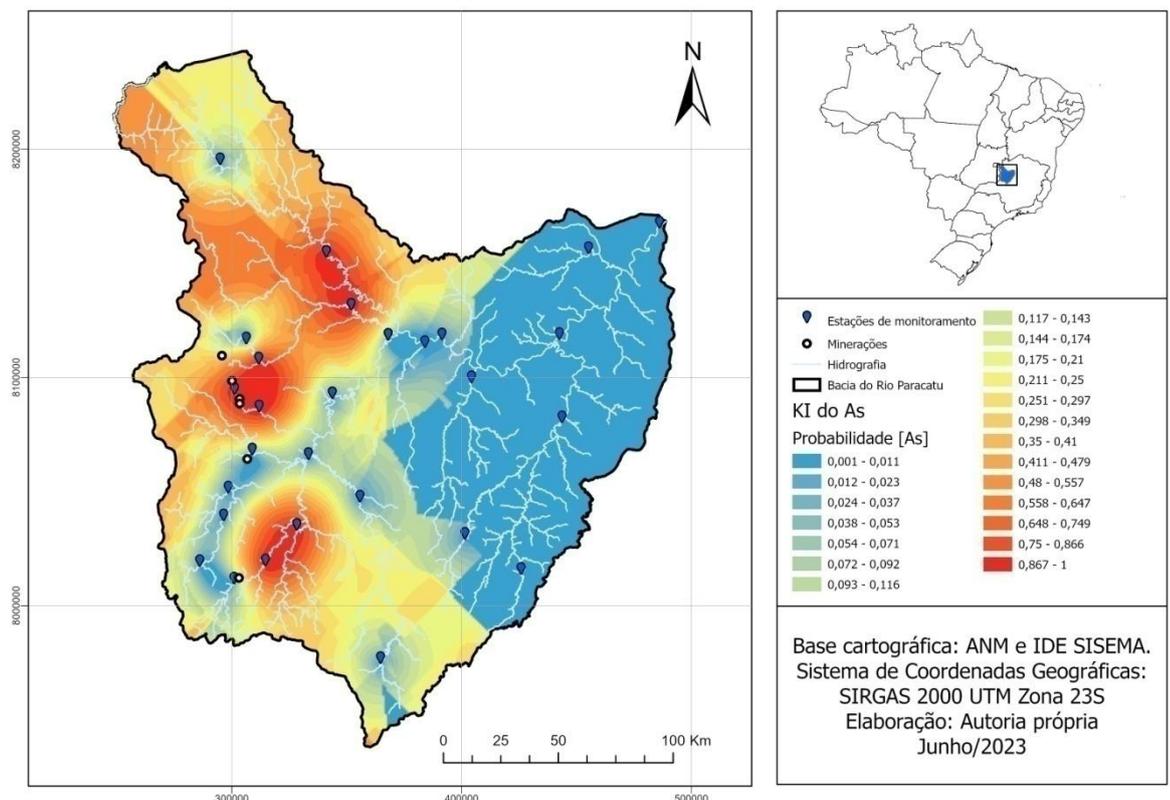
A toxicidade de um elemento potencialmente tóxico depende da sua concentração e tempo de exposição (DE CASTRO; JONSSON, 2001), assim pode-se estimar que a bacia do rio Paracatu encontra-se com uma taxa crescente da toxicidade por As e Mn, uma vez que estes EPT's têm concentrações elevadas com o tempo de exposição também crescente.

## Geoestatística – mapa de risco

A geoestatística permite calcular as concentrações de arsênio e manganês considerando o efeito de vizinhança, uma vez que a variabilidade destes dados tem um efeito de continuidade no espaço. Tal cálculo não é possível ser realizado utilizando a estatística tradicional uma vez que ela não considera o efeito de vizinhança (BERNARDI et al., 2015).

A distribuição espacial da probabilidade de maior excedência dos valores de background do arsênio está nas porções noroeste e sudoeste da bacia do rio Paracatu, especialmente na região do município de Paracatu, Unaí e Vazante. As elevadas concentrações nas regiões de Paracatu e Vazante estão associadas à exploração mineral (BIDONE et al, 2016) conforme se pode verificar a localização espacial das minerações na área de estudo através na figura 8.

Figura 8 – Mapa da probabilidade de ocorrência de arsênio na bacia do rio Paracatu.



A mineração é uma das fontes de arsênio, pois este elemento encontra-se naturalmente nas rochas em uma forma não reativa, por exemplo, na arsenopirita,

sem potencial de causar danos aos recursos hídricos, à fauna e ao ser humano. Mas na exploração mineral, o As reage com o oxigênio e a água, formando a drenagem ácida de mina, nas pilhas de rejeito da mineração, o que pode ser carregado para os cursos d'água, causando a contaminação dos mesmos (BIDONE et al, 2018).

Outras formas de contaminação dos recursos hídricos por arsênio são através do transporte de material particulado (poluição atmosférica), ou a lixiviação deste elemento até as águas subterrâneas e posteriormente às águas superficiais (poluição do solo e água) (VELOSO et al, 2019).

Para a região de Unaí não há mineração em operação que contribua com As no ambiente, como por exemplo, a exploração de ouro (IDE-SISEMA, 2023), mas é expressivo o uso da terra para a agricultura e pecuária, conforme figura 10, a qual é a origem do arsênio nesta região, uma vez que este elemento é liberado no ambiente também pela aplicação de pesticidas e fertilizantes (BUNDSCHUH et al, 2021).

Alguns pesticidas e fertilizantes têm o As em sua composição, quando aplicados, especialmente em excesso, podem ser carregados para os cursos d'água pelo escoamento superficial ou lixiviado no solo, o que vão resultar na contaminação dos recursos hídricos (RUÍZ-HUERTA, et al, 2017).

A distribuição espacial da probabilidade de maior excedência dos valores de background do manganês está na região noroeste, central e sudeste, conforme a figura 9. Estas áreas têm o uso do solo predominantemente pela agricultura e pecuária, o que é uma fonte de Mn no ambiente, conforme apresentado no mapa de uso e cobertura do solo na figura 10.

Figura 9 – Mapa da probabilidade de ocorrência de concentrações do Mn.

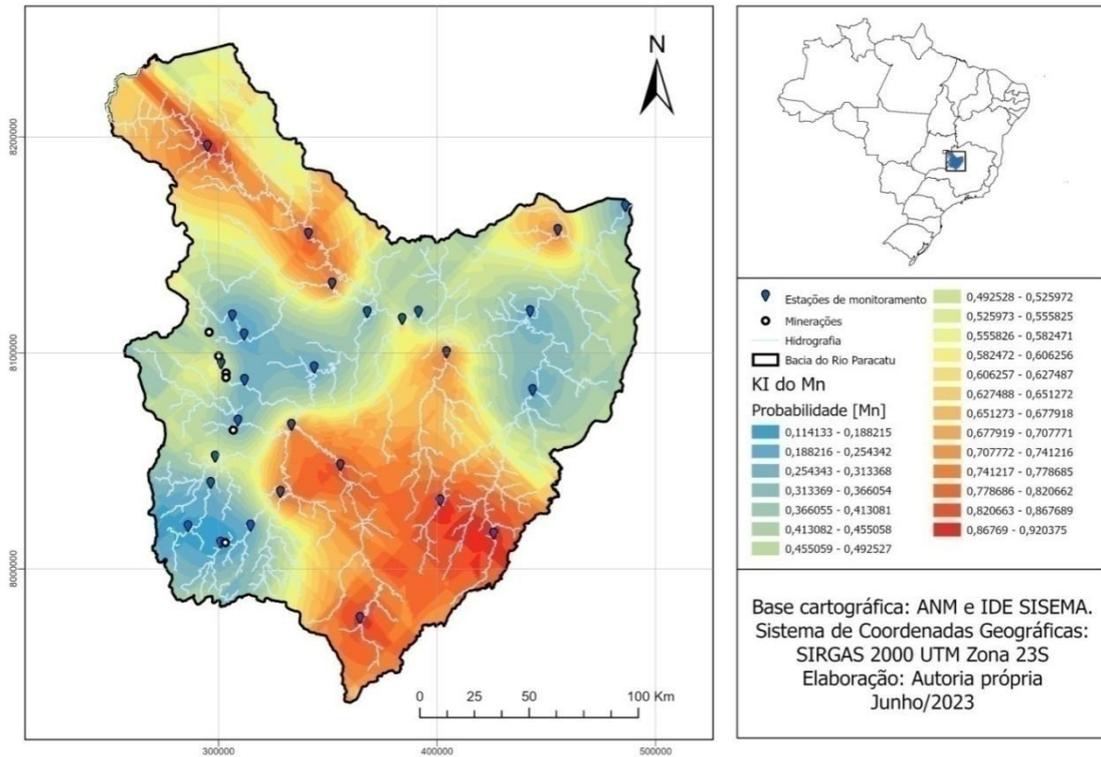
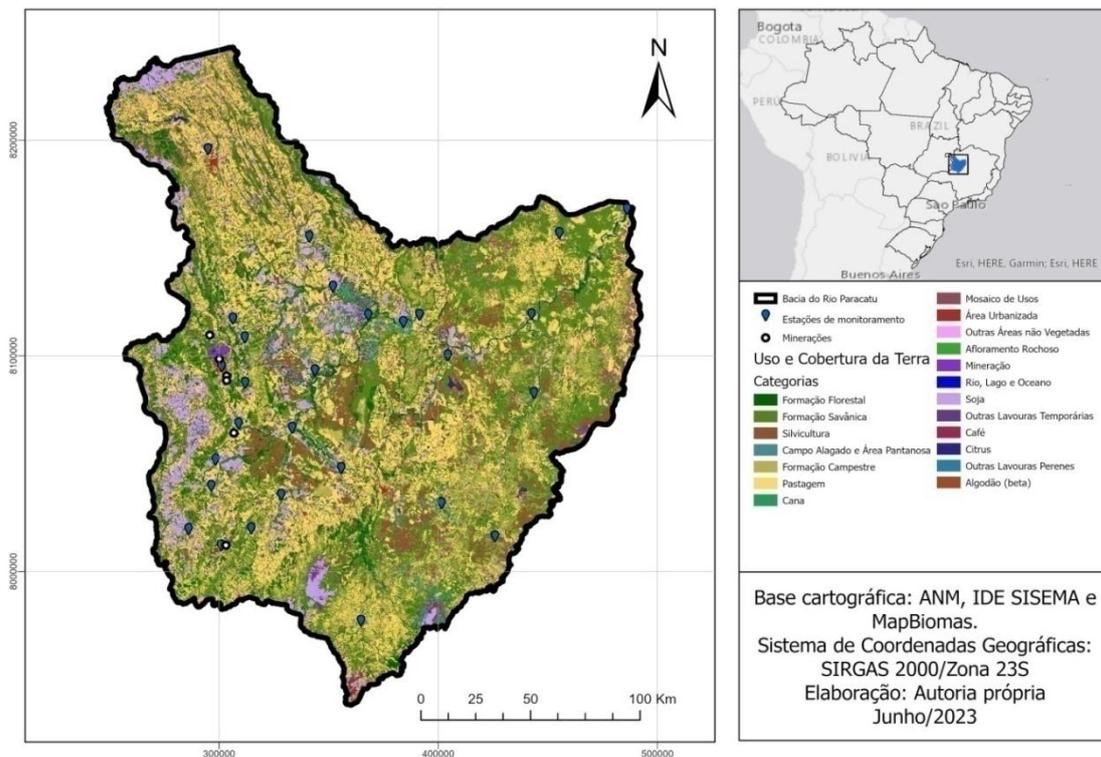


Figura 10 - Mapa de uso e ocupação do solo da bacia do rio Paracatu.



O manganês está presente nos fertilizantes e pesticidas, mas também é encontrado naturalmente no solo, por exemplo, nos cambissolos (LANG BURAK et al, 2013). Assim, o uso inadequado de insumos agrícolas e as práticas não conservacionistas do solo têm contribuído para as altas concentrações de manganês na bacia do rio Paracatu.

A dependência espacial pode ser classificada através da razão entre o efeito pepita (Co) e a variância máxima (C) da seguinte maneira: alta ( $Co/C < 25\%$ ); moderada ( $25\% < Co/C < 75\%$ ); e baixa ( $Co/C > 75\%$ ) (CAMBARDELLA et al., 1994).

Assim, os modelos geoestatísticos testados para a confecção dos mapas de riscos apresentaram alta dependência espacial para o arsênio, enquanto que para o manganês apresentou moderada dependência espacial, conforme se pode perceber na tabela 6.

Os modelos do As e Mn apresentaram bom desempenho após validação cruzada, uma vez que o erro médio (ME) foi próximo a zero (0), o erro médio quadrático padronizado (RMMSE) ficou próximo a um (1), e o erro quadrático médio (RMSE) foi semelhante ao erro médio padronizado (ASE), conforme tabela 6. Esta parametrização está de acordo com a recomendação de Aretouyap et al. (2016).

A validação cruzada é uma forma de calcular o erro gerado na predição dos dados, ou seja, verificar a confiabilidade ou qualidade do modelo variográfico (BERNARDI et al., 2015), assim, é possível gerar predição sobre as probabilidades de concentrações de arsênio com boa qualidade em locais não amostrados na bacia do rio Paracatu. Esta modelagem é uma ferramenta que pode ajudar o comitê de bacia e o órgão gestor de recursos hídricos responsável pela área de estudo, ou até mesmo, outros comitês e órgãos gestores na tomada de decisão para atuação em medidas de restrição dos usos dos recursos hídricos, remediação e monitoramento.

Como todos os modelos testados para as concentrações de As e Mn apresentaram bons ajustes, foi escolhido para a avaliação de risco o modelo esférico para o cálculo das predições de excedência das concentrações de arsênio e o modelo exponencial para as predições de excedência das concentrações de manganês.

O modelo esférico utilizado para o arsênio apresentou um efeito pepita (nugget) pequeno, ou seja, tem pouca variabilidade espacial na origem, ratificando a escolha da krigagem indicativa para a modelagem da probabilidade de excedência das concentrações de arsênio (KANNOJIYA et al., 2022). O alcance de 0,50 significa

que o efeito de continuidade espacial para este elemento é de 51,23 km (considerando a proporção de 1 grau igual a 102,47 km). Assim, dentro deste raio as concentrações de arsênio têm o efeito de vizinhança.

O modelo exponencial utilizado para o manganês apresentou um efeito pepita pequeno, conforme tabela 6, retratando baixa variância aleatória (YAMAMOTO; LANDIM, 2013). O alcance de 2,10 significa que o efeito de vizinhança do Mn é de 215,18 km. Assim, é possível que o monitoramento deste parâmetro seja realizado por uma quantidade menor de estações de monitoramento, uma vez que o seu efeito de vizinhança é mais de duzentos quilômetros, propiciando redução de custos financeiros com a avaliação de qualidade de água para este elemento potencialmente tóxico.

Tabela 6 – Parâmetros de ajuste dos modelos e da validação cruzada para a modelagem de arsênio e manganês.

Variável	Parâmetros do variograma						Validação cruzada			
	Método	Modelo	C (sill)	Co (nugget)	Co/C	a (range)	ME	RMSE	RMMSE	ASE
As	KI	Esférico*	0,17	0,002	1,16	0,50	0,01	0,39	1,00	0,41
As	KI	Gaussiano	0,32	0,005	1,59	0,60	0,05	0,31	0,96	0,45
As	KI	Exponencial	0,20	0,002	0,99	0,55	0,02	0,40	0,96	0,43
Mn	KI	Esférico	0,31	0,190	61,29	2,10	0,012	0,53	1,00	0,54
Mn	KI	Gaussiano	0,35	0,200	57,14	2,10	0,006	0,53	1,00	0,54
Mn	KI	Exponencial*	0,34	0,130	38,24	2,10	0,008	0,54	1,00	0,55

As – arsênio; Mn – manganês; KI – Krigagem Indicativa; \* - modelo mais ajustado; C - Nugget,  $C_0$  - Sill, a - Range; ME - Erro médio; RMSSE - Erro quadrático médio padronizado; RMSE - Erro quadrático médio; AVS - Erro médio padronizado. Os parâmetros do variograma estão representados em graus decimais; para a conversão em escala métrica, utilizamos a proporção 1 grau decimal = 102,47 km. A relação Co/C está expresso em %.

## FATOR DE CONTAMINAÇÃO E ÍNDICE DE CARGA POLUIDORA

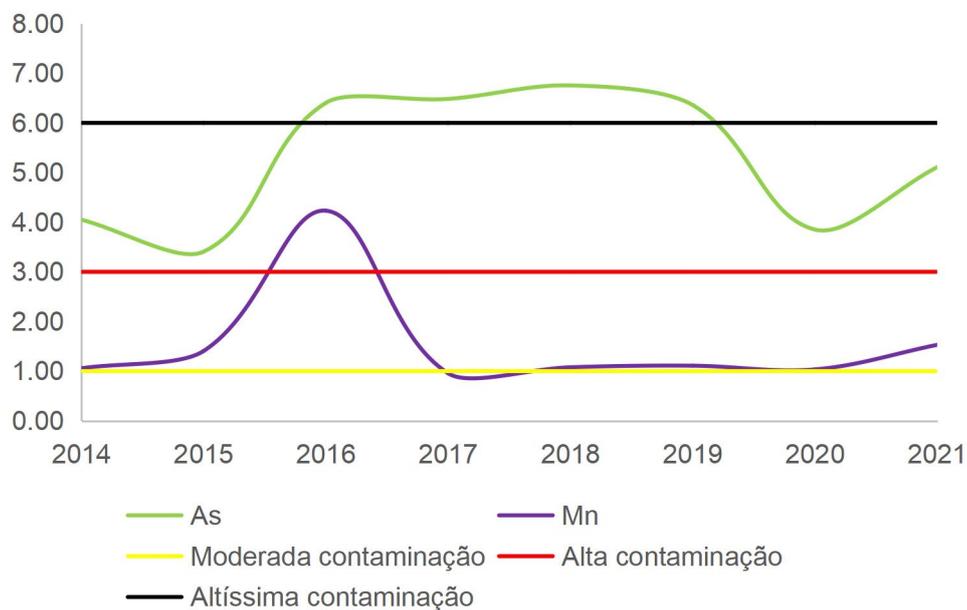
### Fator de contaminação

O fator de contaminação retrata que praticamente em todo o período da análise as concentrações de arsênio e manganês estiveram acima da classificação “Moderada contaminação” ( $FC > 1$ ).

No caso do As, entre os anos de 2016 e 2019, houve “Altíssima contaminação” ( $FC > 6$ ) na bacia do rio Paracatu, devido às contribuições das ações

antrópicas na bacia, como as atividades minerárias, especialmente a extração de ouro (VERAS, 2020), bem como o uso intensivo de defensivos agrícolas, e lançamento de efluentes domésticos nos cursos d'água sem o devido tratamento (GURGEL, 2007). Tais valores chamam a atenção para os órgãos gestores, tanto da seara de gestão de recursos hídricos, quanto os de saúde pública (Figura 11).

Figura 11 – Evolução temporal dos fatores de contaminação do As e Mn na bacia do rio Paracatu.



Diante dos presentes dados, o órgão gestor dos recursos hídricos pode tomar medidas para controlar a contaminação e reduzir os seus efeitos adversos. Efetivamente, foi tomada uma medida pelo IGAM, publicando a Portaria nº 24/2020, que suspendeu todos os usos dos recursos hídricos na bacia do córrego Rico por 5 (cinco) anos, mas não foi identificado durante a presente pesquisa outras medidas tomadas por esse órgão gestor no restante da bacia hidrográfica do rio Paracatu, bem como por parte dos órgãos de saúde

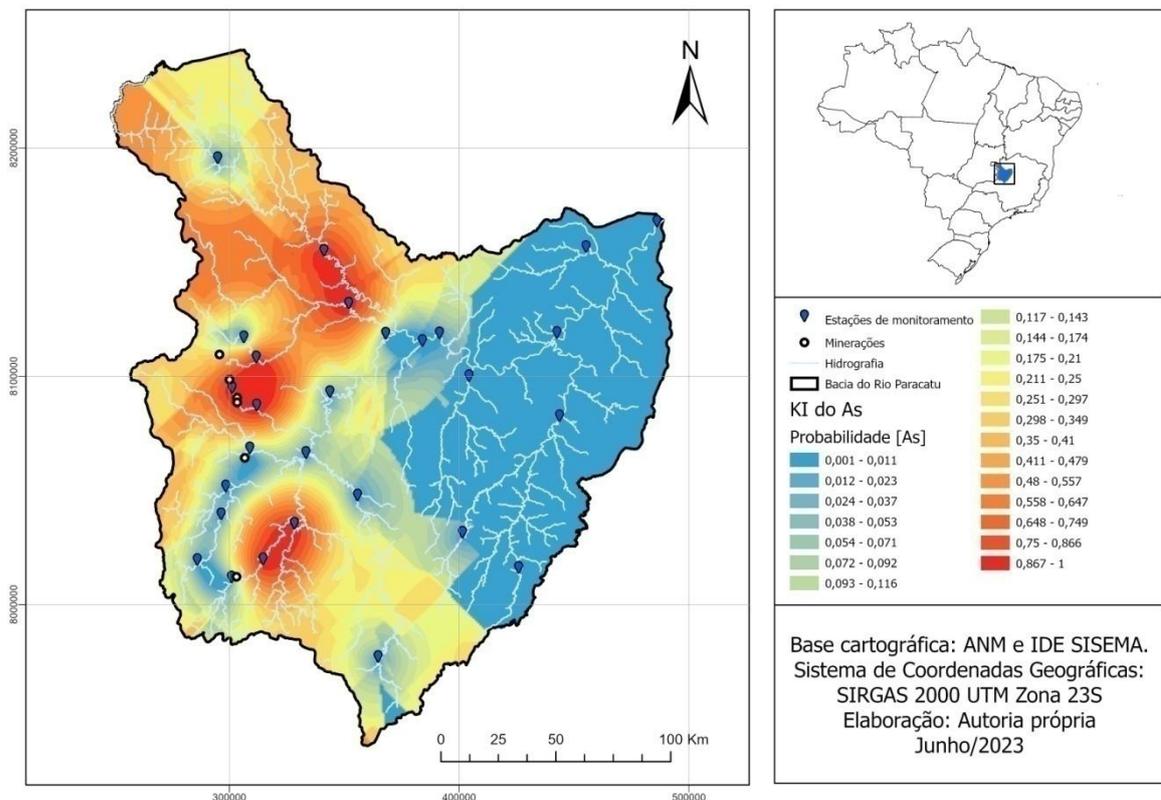
No caso do fator de contaminação por manganês, houve um incremento no ano de 2016, no qual a classificação foi de “alta contaminação”. Percebe-se que em 2016 também houve um incremento na contaminação na área em estudo por As. Estes aumentos podem estar associados às variações ambientais, por exemplo, na

atividade de mineração ou agrícola, que resultaram na maior geração de resíduos, causando impactos negativos na bacia do rio Paracatu (MULHOLLAND, 2009).

O Fator de Contaminação demonstra o quanto um elemento potencialmente tóxico tem de fontes antrópicas (GYAMFI et. al, 2019). Assim, o Fator de Contaminação por Arsênio (FC\_As) apresentou áreas quentes (*hotspots*) na porção noroeste e sudeste da bacia do rio Paracatu, especialmente na região do município de Paracatu, Unaí e Vazante.

As elevadas concentrações identificadas nas regiões de Paracatu e Vazante ratificam as constatações da modelagem para as concentrações de arsênio. Estas áreas quentes representam os locais aonde tem maior contribuição de fontes antrópicas (CALAZANS et al, 2018; GYAMFI et. al, 2019), neste caso, elas estão associadas à exploração mineral (BIDONE et al, 2016) conforme se pode verificar a localização espacial das minerações na área de estudo através na figura 12.

Figura 12 – Mapa da probabilidade de ocorrência do fator de contaminação por arsênio.

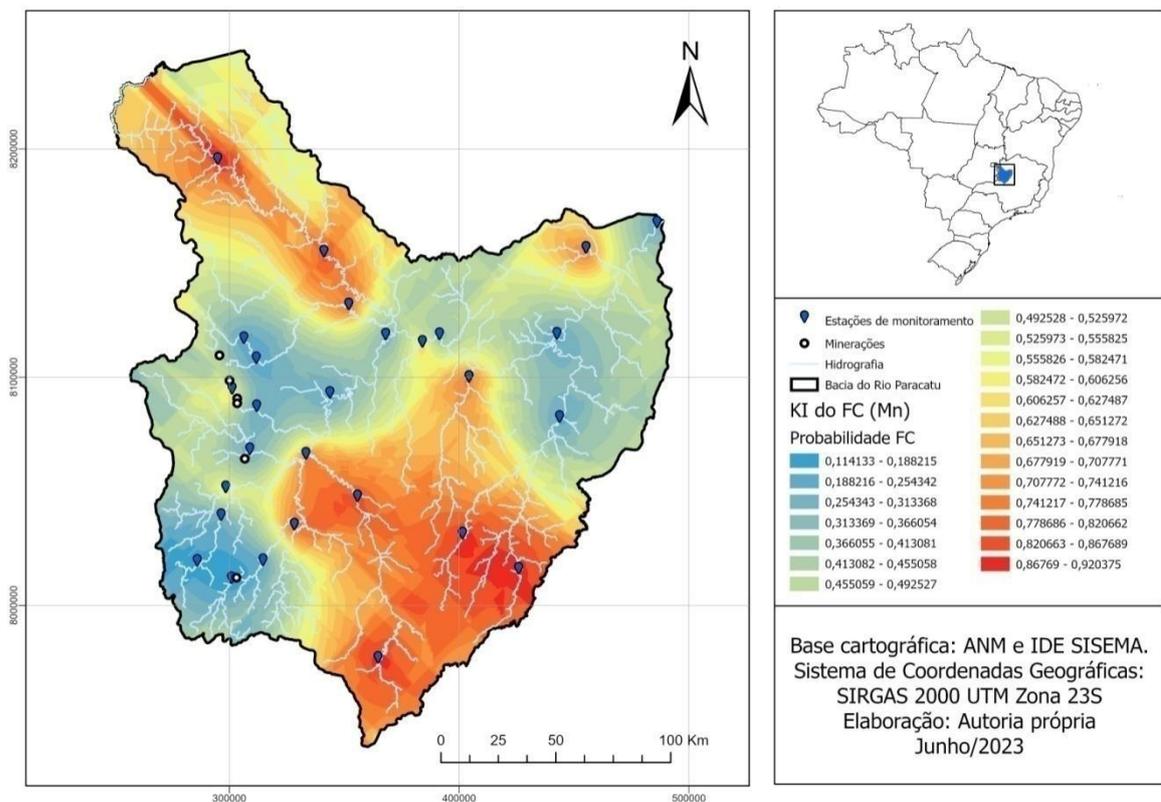


A distribuição espacial da probabilidade de contaminação por manganês está na região noroeste, central e sudeste, conforme a figura 13. As duas primeiras regiões têm o uso do solo predominantemente pela agricultura e pecuária, o que é uma fonte de Mn para os recursos hídricos (REZENDE; COSTA; WINDMÖLLER, 2015).

O fator de contaminação leva em conta as contribuições antrópicas de um elemento no ambiente, uma vez que ele é calculado como a relação de uma concentração local pelo seu background regional (GYAMFI et. al, 2019). Assim, as regiões noroeste e central da área de estudo têm características de que as fontes de manganês são de fontes antrópicas.

A região sudeste também tem o uso e ocupação do solo predominantemente pela agricultura e pecuária, mas algumas estações estão à jusante de algumas minerações na região do município de Vazante (figura 13). Estes usos representam as principais fontes de manganês na bacia do rio Paracatu.

Figura 13 – Mapa da probabilidade de ocorrência do fator de contaminação por manganês.



Os modelos geoestatísticos testados para a confecção dos mapas de riscos para os fatores de contaminação apresentaram alta dependência espacial para FC\_As enquanto que o FC\_Mn apresentou moderada dependência espacial, conforme se pode perceber na tabela 7.

Os modelos ainda apresentaram bom desempenho, uma vez que o erro médio (ME) foi próximo a zero (0), o erro médio quadrático padronizado (RMMSE) ficou próximo a um (1), e o erro quadrático médio (RMSE) foi semelhante ao erro médio padronizado (ASE), conforme tabela 7.

Como todos os modelos apresentaram bons ajustes, para a avaliação de risco para os fatores de contaminação, escolheu-se o modelo esférico para o cálculo das predições do FC\_As e o modelo exponencial para as predições do FC\_Mn.

O modelo esférico utilizado para o fator de contaminação por As apresentou um efeito pepita (nugget) pequeno, ou seja, tem pouca variabilidade espacial na origem, e o alcance de 0,50, que significa que o efeito de continuidade espacial para este índice é de 51,23 km (considerando a proporção de 1 grau igual a 102,47 km).

O modelo exponencial utilizado para a predição de contaminação por manganês apresentou um efeito pepita pequeno, conforme tabela 7, retratando baixa variância aleatória (YAMAMOTO; LANDIM, 2013). O alcance de 2,10 significa que o efeito de vizinhança do Mn é de 215,18 km. Isto reforça que o monitoramento do manganês pode ser realizado por uma quantidade menor de estações de monitoramento, propiciando redução de custos financeiros com a avaliação de qualidade de água para este elemento potencialmente tóxico.

Tabela 7 – Parâmetros de ajuste dos modelos e da validação cruzada para a modelagem dos fatores de contaminação.

Variável	Parâmetros do variograma						Validação cruzada			
	Método	Modelo	C (sill)	Co (nugget)	Co/C	a (range)	ME	RMSE	RMMSE	ASE
FC_As	KI	Esférico*	0,17	0,002	1,16	0,50	0,01	0,39	1,00	0,41
FC_As	KI	Gaussiano	0,32	0,005	1,59	0,60	0,05	0,31	0,96	0,45
FC_As	KI	Exponencial	0,20	0,002	0,99	0,55	0,02	0,40	0,96	0,43
FC_Mn	KI	Esférico	0,34	0,170	50,00	2,10	0,007	0,53	1,00	0,55
FC_Mn	KI	Gaussiano	0,35	0,200	57,14	2,10	0,006	0,53	1,00	0,54
FC_Mn	KI	Exponencial*	0,34	0,130	38,24	2,10	0,008	0,54	1,00	0,55

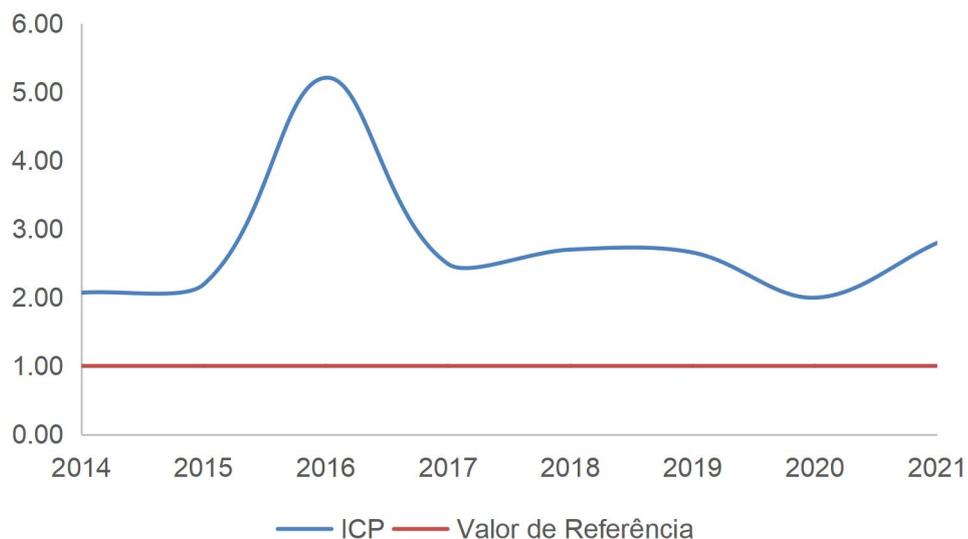
FC\_As – fator de contaminação do arsênio; FC\_Mn – fator de contaminação do manganês; KI – Krigagem Indicativa; \* - modelo mais ajustado; C - Nugget,  $C_0$  - Sill, a - Range; ME - Erro médio; RMSSE - Erro quadrático médio padronizado; RMSE - Erro quadrático médio;

AVS - Erro médio padronizado. Os parâmetros do variograma estão representados em graus decimais, para a conversão em escala métrica, utilizamos a proporção 1 grau decimal = 102,47 km. A relação Co/C está expresso em %.

### Índice de Carga Poluidora

A evolução temporal do Índice de Carga Poluidora demonstra que o ano de 2016 houve um aporte de carga poluidora na bacia do rio Paracatu, com posterior retorno à carga poluidora menor, ratificando assim o incremento nos cálculos do fator de contaminação de As e Mn para este ano (Figura 14). Percebeu-se ainda que a área em estudo como um todo se encontra em deteriorização progressiva da sua qualidade ( $ICP > 1$ ).

Figura 14 – Evolução temporal do Índice de Carga Poluidora na bacia do rio Paracatu.



O mapa de risco do ICP apresentou áreas quentes altamente influenciadas pelas concentrações de arsênio na região do córrego Rico e as concentrações de manganês na região sudoeste da bacia do rio Paracatu, ratificando as contribuições antrópicas por As e Mn. Ao mesmo tempo, este mapa demonstra que as áreas de cabeceiras dos cursos d'água não apresentaram *hotspot*, ratificando que a carga poluidora na bacia do rio Paracatu não tem origem em fontes naturais (Figura 15).

Os modelos do ICP apresentaram bom desempenho, uma vez que o erro médio (ME) foi próximo a zero (0), o erro médio quadrático padronizado (RMMSE) ficou próximo a um (1), e o erro quadrático médio (RMSE) foi semelhante ao erro

médio padronizado (ASE), conforme tabela 8. Como todos os modelos apresentaram bons ajustes, para a avaliação de risco, escolheu-se o modelo gaussiano para o cálculo das predições do Índice de Carga Poluidora.

Figura 15 – Mapa da probabilidade de ocorrência do índice de carga poluidora

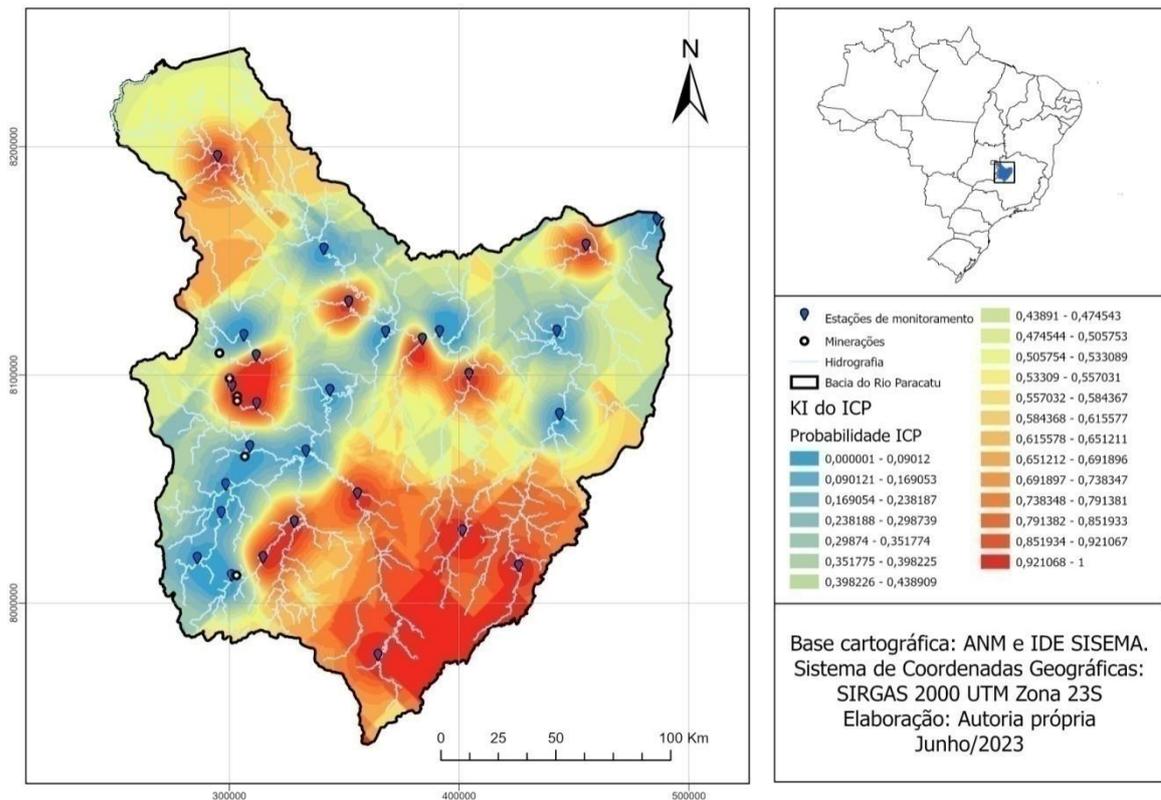


Tabela 8 – Parâmetros de ajuste dos modelos e da validação cruzada para a modelagem o índice de carga poluidora.

Variável	Parâmetros do variograma						Validação cruzada			
	Método	Modelo	C (sill)	Co (nugget)	Co/C	a (range)	ME	RMSE	RMMSE	ASE
ICP	KI	Esférico	0,28	0,050	17,86	0,60	0,002	0,53	0,98	0,55
ICP	KI	Gaussiano*	0,34	0,030	8,82	0,60	0,007	0,55	1,00	0,58
ICP	KI	Exponencial	0,27	0,010	3,70	0,60	0,001	0,53	0,99	0,54

ICP – índice de carga poluidora; KI – Krigagem Indicativa; \* - modelo mais ajustado; C - Nugget,  $C_0$  - Sill, a - Range; ME - Erro médio; RMSSE - Erro quadrático médio padronizado; RMSE - Erro quadrático médio; AVS - Erro médio padronizado. Os parâmetros do variograma estão representados em graus decimais

## CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO

### CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO E MANGANÊS

A avaliação temporal das concentrações de arsênio e manganês e dos índices usados nesta pesquisa (FC e ICP) demonstra que a bacia do rio Paracatu encontra-se com contaminação nos cursos d'água especialmente no Córrego Rico, Ribeirão São Domingos e rio Paracatu (Tabelas 4, 5, B1 e B2; e Figuras 11 e 14).

As máximas concentrações de As, por exemplo, foram identificadas no Córrego Rico (PT005 e PTE023) no período de 2014 a 2021, sendo a mineração a sua principal fonte.

As contaminações são ratificadas quando se verifica que o As teve a sua totalidade das observações anuais maiores que o Valor Máximo Permitido – VMP, conforme limites estabelecidos para o lançamento de efluentes (Portaria CONAMA nº 357/2005) e o padrão de potabilidade para consumo humano (Portaria de Consolidação do MS nº 5/2017). Para o Mn ocorreu à mesma situação para metade das observações.

Muitos cursos d'águas que passam pelas áreas de *hotspot* são usados para abastecimento público em municípios que têm Estações de Tratamento de Água – ETA's que somente realizam o tratamento convencional de água, ou seja, remove apenas sólidos suspensos e dissolvidos, e eliminação de germes patôgenos. Para a remoção de arsênio e manganês seria necessária a realização de tratamento especial de água (HELLER, 2022).

Neste sentido, os municípios que são abastecidos pelas águas das áreas de *hotspot* têm a entrada do As e Mn na cadeia alimentar da população, conseqüentemente, tendo efeitos negativos sobre a saúde pública.

### MAPAS DE RISCO – ARSÊNIO E MANGANÊS

No Morro do ouro, município de Paracatu, já existe a exploração mineral a mais de 200 anos, há registros desta exploração desde o período colonial (do ano 1.500 a 1822), ou seja, em todo esse período a mineração já resultou em muitas pilhas de rejeitos, especialmente aquelas formadas da exploração de rochas contendo arsenopirita. Estas pilhas ficaram expostas às intempéries favorecendo o processo de drenagem ácida de mina, que conseqüentemente contribuíram para o

carreamento de material contaminado para o leito dos cursos d'água (GURGEL, 2007).

Além da exploração da rocha, as movimentações de material no leito e margens dos cursos d'água da área de estudo são atividades que também tem contribuído para a disponibilização de arsênio na água, bem como do manganês (BIDONE et al, 2016; BUNDSCHUH et al, 2021).

Isso justifica o *hotspot* de contaminação por arsênio para a região de Paracatu. Por exemplo, as estações PT005 e PTE023 que tiveram concentrações máximas de  $139,72 \mu\text{gL}^{-1}$  e  $53,30 \mu\text{gL}^{-1}$  (Tabela B1), respectivamente. Estas estações estão no alto córrego Rico em uma área de mineração de ouro, e as concentrações encontradas nesta pesquisa ratificam os estudos realizados por Barbosa (2015) e Resende, et al. (2015) no mesmo curso d'água em que encontraram concentrações de  $52,00 \mu\text{gL}^{-1}$  e  $110,00 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 9).

Estudo análogo foi realizado por CALAZANS, et al. (2018), na bacia do rio das Velhas, afluente do rio São Francisco, que também encontrou altas concentrações de arsênio, registrando concentrações máximas de  $230,00 \mu\text{gL}^{-1}$ . Os pontos amostrais utilizados nessa pesquisa estavam à jusante de minerações de ouro e lançamento de esgoto doméstico, mas eles também foram influenciados por áreas de agricultura e pecuária.

O *hotspot* de contaminação por As na região de Vazante esta associada à mineração, em que registrou concentrações de arsênio acima do background nas estações PTE005 e PTE007 (Tabela B1). Porém, estas concentrações estão abaixo do VMP estabelecido na Resolução CONAMA n° 357/2005, corroborando aos estudos realizados por Bidone, et al. (2018) no Rio Escuro e Rio da Espalha (Tabela 9).

Apesar dos estudos de Bidone, et al. (2018) demonstrarem que as concentrações de arsênio estão abaixo do VMP na região de Vazante, elas estão acima dos valores de fundo da região. Mas essas baixas concentrações são explicadas pela característica da região em ter um relevo mais acidentado (IDE-SISEMA, 2023), que não propicia o uso e ocupação do solo pela agricultura e pecuária em menor grau do que as demais áreas quentes de contaminação por arsênio, bem como a pouca presença de mineração (Figura 10). Fatores estes, que permitem com que o As seja disponibilizado de maneira mais natural nos recursos hídricos.

Tabela 9 – Concentrações de arsênio observadas por outras pesquisas na bacia do rio Paracatu.

<b>Curso d'água</b>	<b>N</b>	<b>As (µg/L)</b>	<b>Referência/Observação</b>
Córrego Rico	27	52,00	Barbosa (2015). Período dos dados: 2006-2013.
Córrego Rico	19	110,00	Resende et al. (2015). Período dos dados: 2010-2011.
Rio Escuro	4	0,80	Bidone et al. (2016). Período dos dados: 2010 e 2011.
Rio da Espanha	12	0,50	Bidone et al. (2018). Período dos dados: 2010 e 2011.
Córrego São Domingos	11	270,00	Veloso et al. (2019). Período dos dados: 2011 e 2012.

N – número de amostras coletadas;

A área quente de contaminação por arsênio na região de Unaí está associada ao uso intensivo de insumos agrícolas na agricultura e pecuária. As estações de monitoramento PTE029 e PTE031 apresentaram concentrações acima do background da área de estudo, mas também abaixo do VMP estabelecido na Resolução CONAMA n° 357/2005 (Tabela B1). Nesta mesma percepção, CALAZANS, et al. (2018) identificou altas concentrações de As influenciada por áreas de agricultura e pecuária na bacia do rio das Velhas.

As regiões noroeste e sudoeste da bacia do rio Paracatu que apresentaram as maiores concentrações de arsênio nas águas superficiais são os locais com maior presença da mineração, além de uso da terra pela agricultura, indo de encontro com estudos realizados por Taati, et al. (2020), que identificaram concentrações de arsênio em 9,8 vezes acima dos valores de fundo, indicando a mineração e o uso de pesticidas agrícolas como fonte antrópicas deste EPT.

Neste mesmo sentido, Antunes & Albuquerque (2013) em um estudo numa bacia hidrográfica em Portugal, identificaram valores mais elevados em áreas com a presença de mineração, em detrimento àquelas sem mineração. Já Hassan & Atkins (2011) descreveram que áreas com maiores atividades agrícolas são responsáveis por maior contaminação por arsênio.

Assim, o uso de recursos hídricos contaminados por As não deve ser realizado para a irrigação de culturas, especificamente do arroz, para evitar a entrada de As na cadeia alimentar, e trazer prejuízos à saúde pública (FENDORF; MICHAEL; VAN GEEN, 2010). O consumo de alimentos produzidos com águas ou solo contaminados é a principal fonte de ingestão de arsênio para os seres humanos (SINGH et al,2015).

Quanto às altas concentrações de As nas águas superficiais, elas estão associadas ao carreamento de partículas de solo para os cursos d'água, contendo matéria orgânica e areia fina, que deixam este EPT adsorvido nestas partículas (AHMED et al., 2019). A exploração da rocha, as obras de engenharia nas minerações e o manejo do solo seriam os responsáveis por deixar estas partículas desagregadas e disponíveis para serem carreadas para os cursos d'água.

As contaminações por arsênio na bacia do rio Paracatu têm origem na exploração de rocha sedimentar da formação Paracatu. Esta rocha é um filito que contém minerais sulfetados, especialmente a arsenopirita, que é rica em arsênio (Velooso et al., 2019). Assim, quando este material entra em contato com o oxigênio e a água, ocorre a formação da drenagem ácida de mina, mobilizando o arsênio para os cursos d'água (Araújo, 2020).

Em locais com altas concentrações de arsênio na água também é comum que o solo (ONO et al, 2016) e os sedimentos (BIDONE et al, 2016) também tenham valores elevados. Estudos demonstraram que os solos agrícolas da China foram classificados como moderados a altamente poluídos por arsênio, devido exploração mineral de chumbo e zinco (TAATI et al., 2020).

As concentrações de arsênio são maiores nos sedimentos do que na água, o que representa um importante parâmetro de monitoramento, todavia, são menos monitorados pelos órgãos gestores (VELOSO et al, 2019).

Ainda que esta abordagem não seja o foco do presente estudo, ela tem uma ligação direta com a disponibilidade de As na água, pois é uma importante referência para amparar o IGAM na inclusão do parâmetro “sedimentos” nas análises de qualidade de água nas regiões de *hotspot* de contaminação por arsênio, uma vez que somente o monitoramento do arsênio dissolvido na água não representa com segurança a realidade local e a potencialidade de contaminações deste EPT.

O arsênio em meio aquoso pode está adsorvido nos sedimentos ou dissolvido no meio. O estado de adsorção é a proteção geoquímica para a disponibilização do As na água, ou seja, ele encontra-se em uma condição mais estável, apresentando menor risco de contaminação dos recursos hídricos em relação As dissolvido.

Assim, este elemento pode estar adsorvido ou precipitado, em sedimentos contendo arsenopirita nos cursos d'água da área de estudo, uma vez que com no presente trabalho foi identificado concentrações de arsênio acima do background em algumas estações de monitoramento (FENDORF; MICHAEL; VAN GEEN, 2010).

Estas constatações são informações que devem chamar a atenção do IGAM para incluir análises de sedimentos no monitoramento dos recursos hídricos nas estações PT005 e PTE023.

Na bacia do rio Paracatu o arsênio está presente mais nos sedimentos dos cursos d'água do que dissolvido na água, pois ele está adsorvido ao óxido de ferro, havendo um fluxo de redução das concentrações de As dissolvido na água, com o aumento do As adsorvido no sedimento (BIDONE, et al., 2018; BUNDSCHUH et al., 2021).

Isso explica o gradiente decrescente de concentrações de montante pra jusante, especialmente no córrego Rico, corroborando com os estudos de Bidone et al. (2018). O que sugere que as altas concentrações de As na coluna d'água têm origem na extração mineral de ouro no córrego Rico e este EPT é adsorvido nos sedimentos no percurso rio abaixo, tendo menores concentrações no rio Paracatu.

Outra fonte de mobilidade do arsênio para os recursos hídricos são as pilhas de rejeitos. Mas elas apresentam pouca biodisponibilidade, uma vez que o As está associado ao oxi-hidróxido de Fe, por exemplo, arsenopirita (ONO et al, 2016; BUNDSCHUH et al, 2021). Todavia, 19% do arsênio está na forma sorvida ou trocável. Estas duas formas são as responsáveis pela mobilidade do As das pilhas de rejeitos para os cursos d'água e são capazes de gerar altos níveis de toxicidade.

Assim, o arsênio não está prontamente disponível para dissolução na água, exceto com alterações físico-químicas (por exemplo, mudanças no pH ou potencial redox) (ONO et al, 2016). Isso reforça a necessidade do IGAM em ampliar as ações de monitoramento do arsênio na bacia do rio Paracatu.

Todo o exposto ratifica a importância do monitoramento contínuo da qualidade de água pelo órgão gestor dos recursos hídricos, bem como de entidades privadas, de modo a alimentarem a Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade das Águas para o fornecimento de informações para que os pesquisadores e gestores possam fazer avaliações e diagnósticos de espaços hidrológicos de maneira à melhor representar estes ambientes, servindo de suporte à tomada de decisão pelos entes do SINGREH.

Gurgel (2007), estudando o córrego Rico, recomendou aos órgãos gestores que realizassem o monitoramento da qualidade da água para controlar o uso inadequado de fertilizantes agrícolas e a contaminação pela mineração de ouro no curso d'água.

Em estudos realizados por Rezende; Costa; Windmüller (2015), na bacia do rio Paracatu, constatou-se que as concentrações de arsênio foram maiores nos sedimentos do que na água, devido às altas concentrações de óxido de Fe, Al e Mn, que atua na adsorção ou co-precipitação do As. Apesar disso, os autores reforçam a importância do monitoramento contínuo das concentrações de arsênio na água e sedimento, uma vez que mudanças nas condições ambientais podem alterar os processos de solubilidade deste Elemento Potencialmente Tóxico - EPT na água e causar contaminação dos recursos hídricos ou afetar à saúde pública.

Nas estações aonde foram registradas maiores violações do VMP, CALAZANS, et al. (2018) sugeriu a manutenção e avaliação de sua eficácia, bem como sobre a representatividade da alteração da qualidade da água. Neste sentido, a presente pesquisa identificou que as estações que apresentaram alta contaminação ( $3 < FC < 6$ ) e merecem mais atenção para avaliação de sua manutenção e representatividade são: PT005 e PTE023 (parâmetro As); PTE007 e PTE023 (parâmetro Mn). Além disso, é importante repensar sobre a espacialização da rede de monitoramento, uma vez que o Ribeirão São Domingos também apresentou altas concentrações de As e Mn, tendo a mineração como fonte de contaminação (Veloso et al., 2019).

Em estudos observados por BUNDSCHUH et al. (2021) na América Latina foi identificado que os locais com contaminação por arsênio trazem risco à saúde pública e que precisam de atenção dos órgãos gestores. Todavia, a falta de informação sobre este assunto é um dificultador para a resolução do problema. A avaliação deste problema e sua mitigação são ferramentas chaves para alcançar as metas dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável para 2030 da Organização das Nações Unidas.

As concentrações de arsênio na bacia do rio Paracatu são maiores nos sedimentos do que na água, devido às altas concentrações de óxido de Fe, Al e Mn, que atua na adsorção ou co-precipitação do arsênio. Mesmo o As tendo baixa bioacessibilidade, é preciso monitorar a região, pois a ocorrência de alguma alteração ambiental que alcance a capacidade máxima de adsorção, favorecendo com que o arsênio passe a ser dissolvido na água em maiores proporções, causando contaminação dos recursos hídricos e riscos à saúde pública (REZENDE; COSTA; WINDMÖLLER, 2015).

As altas concentrações de manganês relatadas por Rezende; Costa; Windmüller (2015) chegaram ao nível de  $1648,00 \mu\text{gL}^{-1}$  (córrego Rico), também foram encontradas por Gurgel (2007) no córrego Rico ( $850 \mu\text{gL}^{-1}$ ) e Barbosa (2015) no rio Paracatu ( $451 \mu\text{gL}^{-1}$ ), conforme apresentado na tabela 10. Estas pesquisas corroboram com as constatações da presente pesquisa que identificou  $355,67 \mu\text{gL}^{-1}$  (Tabela 5 e B2) e o hotspot do mapa de risco de contaminação por manganês na bacia do rio Paracatu, região sudeste da bacia (Figura 9).

Porém, Bidone et al. (2016), identificou no rio Escurinho concentração de Mn baixa ( $55,50 \mu\text{gL}^{-1}$ ). Isso é explicado pelo baixo uso e ocupação do solo por mineração e agricultura, mas também pela boa preservação das suas condições naturais de florestas e matas, permitindo assim que o manganês tenha sua disponibilização nos recursos hídricos de maneira gradual.

O manganês presente na bacia do rio Paracatu tem relação com o aporte de matéria orgânica nas águas superficiais que tem origem nas atividades agrícolas e lançamento de esgoto doméstico sem o devido tratamento (BARBOSA, 2015). O Mn também tem origem em atividades indústrias (GOMES et al, 2019) e da mineração na área de estudo (GURGEL, 2007).

A região do córrego Rico, área de exploração de ouro no município de Paracatu, não foi classificada na presente pesquisa como um *hotspot* nos mapas de risco de contaminação por Mn, porém outros estudos identificaram altas concentrações nesta região, especialmente no córrego Rico e córrego São Domingos, conforme a tabela 10.

Isso demonstra uma fragilidade da representatividade da Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade das Águas na bacia do rio Paracatu, uma vez que não existe nenhuma estação no córrego São Domingos, local que foi identificado concentrações de  $320,00 \mu\text{gL}^{-1}$  por Veloso et al. (2019). Já no córrego Rico foi identificado concentrações de  $1648,00 \mu\text{gL}^{-1}$  por Rezende; Costa; Windmüller (2015), e mesmo existindo estações de monitoramento no córrego Rico, os dados gerados pelo monitoramento do IGAM não foram suficientes para demonstrar as altas concentrações de Mn identificadas por outras pesquisas.

A representatividade da contaminação por manganês ficou limitada pela pouca disponibilidade de dados contínuos (sem falhas na série histórica) fornecidos pelo IGAM, bem como pela sua baixa frequência de amostragem, uma vez que o

parâmetro aqui estudado (Mn) encontrava-se com dados contínuos somente para o período seco (uma amostra por ano).

A modelagem conseguiu representar os dados com bom desempenho conforme demonstrou a validação cruzada, mas ela poderia representar melhor a realidade local se houvesse maior frequência da amostragem do parâmetro manganês, bem como maior número de estações, assim como relatado para o monitoramento do arsênio.

As fontes de contaminação por manganês na bacia do rio Paracatu têm origem na mineração, no lançamento de esgoto doméstico sem o devido tratamento e do uso exagerado de insumos agrícolas na agricultura e pecuária (BARBOSA, 2015). Em estudo realizado por Bidone et al. (2016) foi encontrada concentração de Mn abaixo do VMP no rio Escurinho (uma região com pouca ação antrópica), conforme tabela 10. Isso ratifica as constatações de que as concentrações elevadas encontradas pelo presente trabalho são de fontes antrópicas.

As concentrações de manganês no córrego Rico excederam os limites para os usos de abastecimento público, consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação (REZENDE; COSTA; WINDMÖLLER, 2015). Neste sentido, é de crucial importância a avaliação do monitoramento realizado na bacia do rio Paracatu sobre a sua eficiência, bem como sobre as medidas a serem adotadas pelos órgãos gestores dos recursos hídricos para garantir os usos múltiplos da água.

Tabela 10 – Concentrações de manganês observadas por outras pesquisas na bacia do rio Paracatu.

<b>Curso d'água</b>	<b>N</b>	<b>Mn (µg/L)</b>	<b>Referência/Observação</b>
Córrego Rico	22	850,00	Gurgel (2007). Período dos dados: 2005-2006.
Rio Paracatu	27	451,00	Barbosa (2015). Período dos dados: 2006-2013.
Córrego Rico	19	1648,00	Resende et al. (2015). Período dos dados: 2010-2011.
Rio Escurinho	4	55,50	Bidone et. al (2016). Período dos dados: 2010 e 2011.
Córrego São Domingos	11	320,00	Veloso et al. (2019). Período dos dados: 2011 e 2012.

N – número de amostras coletadas.

Diante das observações, é importante ressaltar que mesmo que alguns *hotspots* estejam em regiões com concentrações de As e Mn abaixo do VMP, elas estavam acima dos valores de background regional, ou seja, representam “*input*” de

ações antrópicas, merecendo atenção para monitoramento e acompanhamento pelos órgãos gestores de recursos hídricos.

Ficou evidente também que as principais fontes de contaminação por arsênio e manganês na bacia do rio Paracatu são as atividades minerárias e agrosilvipastoris (agricultura e pecuária), ratificando as constatações de Barbosa (2015), que demonstra que estas atividades são as mais licenciadas na área de estudo.

Ressalta-se ainda, que o uso da geoestatística permitiu identificar as áreas mais afetadas por arsênio e manganês, merecendo mais atenção pelo IGAM. Isso foi possível ser feito com baixo custo financeiro, mas as mesmas informações poderiam ser obtidas com a implantação de muitas estações de monitoramento, o que teria um custo financeiro muito alto para a sua implantação e manutenção.

Assim, a modelagem geoestatística é uma ferramenta com alto potencial de identificação de áreas com alteração da qualidade de água com baixo custo financeiro e boa precisão, podendo ser utilizada pelo órgão gestor dos recursos hídricos na tomada de decisão.

## FATOR DE CONTAMINAÇÃO E ÍNDICE DE CARGA POLUIDORA

As altas concentrações descritas nas tabelas 9 e 10 vão de encontro com a evolução temporal do fator de contaminação e índice de carga poluidora demonstrada nesta pesquisa. O FC demonstrou que a área de estudo encontra-se praticamente em todo o período de estudo com alguma contaminação por As e Mn. No ano de 2016, por exemplo, a classificação foi de alta contaminação (Figura 11). Já o ICP demonstrou que a bacia do rio Paracatu encontra-se em deteriorização progressiva da sua qualidade

O Índice de Carga Poluidora - ICP retrataram a integração entre os parâmetros de qualidade de água na área de estudo. Os órgãos gestores de recursos hídricos ou futuras pesquisas podem utilizar os mais variados parâmetros para melhor representação de uma determinada área de interesse. No presente trabalho foram utilizados apenas os dados de arsênio e manganês, devido a limitações de disponibilidade de dados, conforme já relatado.

Porém o ideal seria a utilização de vários parâmetros para avaliar a interação entre eles, e expressão dos riscos de carga poluidora que eles têm para a bacia do rio Paracatu. Todavia, para tal ideal seria necessária uma base de dados robusta

com séries temporais com uma escala temporal e espacial grande e com poucas falhas de coleta de dados, o que infelizmente não foi possível ser utilizado no presente trabalho pela sua indisponibilidade.

## AVALIAÇÃO DE RISCO USANDO A KRIGAGEM INDICATIVA

A avaliação de risco pode ser realizada por vários métodos para o diagnóstico e gerenciamento de determinado risco (BRILHANTE & CALDAS, 1999). No que diz respeito à abordagem dos recursos hídricos, são exemplos de avaliação de risco: análise de qualidade de água; metodologia da ATSDR; método FMEA; métodos geoestatísticos, por exemplo, a Krigagem indicativa, etc.

O método da análise de qualidade de água permiti diagnosticar riscos pontuais. Neste sentido, para avaliar uma determinada seção hídrica seria necessário a coleta de dados em uma malha de monitoramento grande, e com análises ponto a ponto, o que torna o método com um custo elevado.

Um método reconhecido internacionalmente para a avaliação de contaminação de um ambiente, inclusive do compartimento “água”, é a metodologia da Avaliação de Risco da Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR*), que foi criada nos Estados Unidos e adaptada para o Brasil com a nova nomenclatura de Avaliação de Risco para a Saúde Humana – ARSH (BRILHANTE & CALDAS, 1999).

A ARSH identifica elementos potencialmente tóxicos e suas áreas de risco à saúde humana (áreas quentes/*hotspot*), propondo soluções e recomendações para os órgãos gestores. Assim essa avaliação requer a coleta de dados de campo, informações da comunidade local, identificação do grau de toxicidade, identificação das implicações na saúde pública, para somente então determinar conclusões e recomendações (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2003).

O método da Análise dos Modos e Efeitos das Falhas (FMEA – *Failure Mode and Effect Analysis*) é usado na avaliação de risco de contaminação de recursos hídricos para a identificação entradas e saídas de elementos potencialmente tóxicos neste compartimento ambiental, resultando no estabelecimento das prioridades do tratamento dos riscos (ZAMBRANO & MARTINS, 2007).

Naturalmente a ARSH e o FMEA são métodos que abordam vários compartimentos ambientais e com um custo de execução maior do que a KI,

especialmente a ARSH, mas que gera informações e soluções mais precisas e pontuais.

Por outro lado, a Krigagem Indicativa vai permitir a identificação de áreas maiores de contaminação dos recursos hídricos e de maneira rápida, através das zonas de *hotspot*. Outra vantagem da KI em relação aos outros métodos é a confecção de mapas de risco que tem fácil compreensão para a sociedade de modo geral, o que contribui com a transparência na governança pública, resultando em um melhor controle social.

Tudo o procedimento realizado com os métodos geoestatísticos tem um menor custo financeiro, sem a necessidade de ir à campo, e os mapas de riscos gerados podem ser usados com o “primeiro norteador” para a tomada de decisão por parte dos órgãos gestores dos recursos hídricos.

Assim, o uso da KI indicativa na identificação das áreas contaminadas por arsênio e manganês é uma metodologia viável para a avaliação de risco, que pode ser usada “sozinha” ou associada a outros métodos para a definição de conclusões mais precisas.

## RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES

Durante a coleta dos dados junto ao IGAM foi constatado que a série histórica dos dados de qualidade de água, inclusive dos parâmetros As e Mn, tem muitas falhas, ou seja, não têm informações contínuas na série, o que restringiu a presente pesquisa em realizar a sua análise somente com 2 (dois) parâmetros no período de 2014 a 2021.

Assim, o órgão gestor dos recursos hídricos na área de estudo poderia garantir a continuidade das coletas de água para que se possa registrar e acompanhar de maneira mais fidedigna as concentrações de arsênio e manganês, bem como permitir o uso dos dados dos demais parâmetros para outros estudos e avaliações.

A presente pesquisa e muitos estudos na bacia do rio Paracatu identificou área de contaminação por arsênio e manganês, especialmente no córrego Rico, Ribeirão São Domingos e rio Paracatu (GURGEL, 2007; RESENDE, et al, 2015; BIDODE et al, 2016; VELOSO et al, 2019). Todavia, alguns destes corpos d’água ainda não têm estações de monitoramento de qualidade de água, como por exemplo

o Ribeirão São Domingos. E outros, têm uma rede como pouca “cobertura”, necessitando de ampliação da rede de monitoramento.

Uma vez que na bacia do rio Paracatu tem muitas áreas de contaminação por arsênio e manganês que ultrapassam os limites definidos para a potabilidade da água, é necessário o monitoramento à montante das estações de tratamento de água como medida de acompanhamento dos riscos de contaminação de danos à saúde pública. Um exemplo muito claro disso é a captação de água no rio Paracatu para abastecimento público no município de Brasilândia de Minas.

A Estação de Tratamento de Água de Brasilândia de Minas está à jusante da confluência do Córrego Rico com o rio Paracatu, ou seja, este município está recebendo toda a carga poluidora das minerações no alto córrego Rico, potencialmente com altas concentrações de arsênio e manganês.

O arsênio em meio aquoso pode estar adsorvido nos sedimentos ou dissolvido no meio. Assim, este elemento pode estar adsorvido ou precipitado, em sedimentos contendo arsenopirita nos cursos d'água da área de estudo, uma vez que com o presente trabalho foi identificadas concentrações de arsênio acima do background em algumas estações de monitoramento (FENDORF; MICHAEL; VAN GEEN, 2010). Estas constatações são informações que devem chamar a atenção do IGAM para incluir a análise do parâmetro “sedimento” no monitoramento dos recursos hídricos na bacia do rio Paracatu, especialmente nas estações PT005 e PTE023.

## CAPÍTULO 7 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise cienciométrica dos estudos realizados na bacia do rio Paracatu demonstraram que não existem trabalhos abordando a krigagem indicativa na avaliação da contaminação por arsênio e manganês, demonstrando a alta relevância do presente estudo.

A análise da contaminação na área de estudo através da evolução temporal e cálculos dos Fc's e ICP demonstra que a bacia do rio Paracatu tem a classificação de alta a altíssima contaminação por arsênio no período de 2014 a 2021. E a classificação de moderada a alta contaminação por manganês no referido período. Além de está em deteriorização progressiva de sua qualidade.

As fontes destes elementos potencialmente tóxicos são a mineração, o uso inadequado de insumos agrícolas na agricultura e pecuária e o lançamento de esgoto doméstico nos cursos d'água da bacia do rio Paracatu sem o devido tratamento.

O presente estudo demonstrou que a rede de monitoramento na área de estudo precisa ser alterada para uma rede dirigida, de modo a acompanhar as intervenções nos recursos hídricos que alteram a qualidade da água dos parâmetros arsênio e manganês.

O córrego Rico e o ribeirão São Domingos foram os cursos d'água que mais merecem alteração, ou seja, precisa da ampliação da rede de monitoramento, e adicionar o parâmetro sedimento no monitoramento (especialmente para as estações PT005 e PTE023), além de adequações com as frequências de amostragem.

Os modelos utilizados na krigagem indicativa apresentaram bom desempenho nas predições dos *hotspots* de contaminação por As e Mn, demonstrando que as regiões noroeste e sudoeste da área de estudo são áreas com altas concentrações de arsênio. Enquanto as regiões noroeste, central e sudeste são as áreas com altas concentrações de manganês.

O uso da geoestatística permitiu a construção dos mapas de riscos, com baixo custo financeiro, e demonstraram com clareza e precisão os *hotspots* de contaminação, merecendo atenção pelo órgão gestor dos recursos hídricos na área de estudo, servindo como um norteador para a tomada de decisões e para a gestão

das medidas de remediação e mitigação de impactos gerados na bacia do rio Paracatu.

#### PRODUTO PARA O PROFÁGUA

O produto da presente pesquisa para o Programa de Pós-Graduação em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos – ProfÁgua é uma Nota Técnica, que apresenta os resultados encontrados durante os estudos na bacia do rio Paracatu, e recomendações de monitoramento e avaliação da sua rede de monitoramento dos recursos hídricos, conforme apresentado no apêndice C. A referida nota pode ser usada como auxílio na tomada de decisão pelo órgão gestor dos recursos hídricos na área de estudo, pelo comitê de bacia e demais entes do SINGREH.

## REFERÊNCIAS

- ADELOJU, Samuel B.; KHAN, Shahnoor; PATTI, Antonio F. Arsenic contamination of groundwater and its implications for drinking water quality and human health in under-developed countries and remote communities—a review. **Applied Sciences**, v. 11, n. 4, p. 1926, 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. Programa Qualiágua. Disponível em: [www.gov.br](http://www.gov.br). Acesso em 17 de maio de 2023.
- Almeida, R. (2006). Análise geoestatística das concentrações de mercúrio no lago Puruzinho - Amazônia Ocidental. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Rondônia.
- ANDRADE, D. F.; ROCHA, M. S. A Toxicidade do arsênio e sua natureza. **Revista Oswaldo Cruz**, ano 3, n.10, p.1-8, 2016.
- ANTUNES, I. M. H. R.; ALBUQUERQUE, M. T. D. Using indicator kriging for the evaluation of arsenic potential contamination in an abandoned mining area (Portugal). **Science of the Total Environment**, v. 442, p. 545-552, 2013.
- ARAÚJO, Sandrine F. et al. Versatility of iron-rich steel waste for the removal of high arsenic and sulfate concentrations in water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 4266-4276, 2019.
- ARÉTOUYAP, Zakari et al. Lessening the adverse effect of the semivariogram model selection on an interpolative survey using kriging technique. **SpringerPlus**, v. 5, n. 1, p. 1-11, 2016.
- ASTOLPHI, J. D. V. C.; SORIANO, E.; SILVA, V. P. A produção do ouro em Paracatu / MG – Brasil: riscos para a saúde e bem estar da população. **Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde – Hygeia**. <http://www.seer.ufu.br/index.php/hygeia>. Uberlândia /MG. v.17 p. 55-70, 2021. ISSN: 1980-1726.
- BARBOSA, Thaís Baêta Costa. Avaliação da qualidade das águas Superficiais da sub-bacia do rio Paracatu em função do uso e Ocupação do solo. 2015.
- BERNARDI, José Vicente Elias et al. Aplicação da análise geoestatística para modelagem espacial do mercúrio e matéria orgânica em solos florestais na Amazônia Ocidental. **Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science**, v. 4, n. 3, p. 31-46, 2015.
- BIDONE, Edison et al. Hydrogeochemistry of arsenic pollution in watersheds influenced by gold mining activities in Paracatu (Minas Gerais State, Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 9, p. 8546-8555, 2016.

BIDONE, Edison et al. Mass balance of arsenic fluxes in rivers impacted by gold mining activities in Paracatu (Minas Gerais State, Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 9085-9100, 2018.

BISSEN, Monique; FRIMMEL, Fritz H. Arsenic—a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, v. 31, n. 1, p. 9-18, 2003.

BITTENCOURT, Larissa Arianne; PAULA, Alessandro. Análise cienciométrica de produção científica em unidades de conservação federais do Brasil. **Enciclopédia biosfera**, v. 8, n. 14, 2012.

BOENTE, C. et al. A coupled multivariate statistics, geostatistical and machine-learning approach to address soil pollution in a prototypical Hg-mining site in a natural reserve. **Chemosphere**, v. 218, p. 767-777, 2019.

BRILHANTE, Ogenis Magno; CALDAS, Luiz Querino de A. **Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental**. Editora FIOCRUZ, 1999.

BUNDSCHUH, Jochen et al. Arsenic in Latin America: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010-2020. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 16, p. 1727-1865, 2021.

CALAZANS, Giovanna Moura, et al. Using multivariate techniques as a strategy to guide optimization projects for the surface water quality network monitoring in the Velhas river basin, Brazil. **Environmental monitoring and assessment**, 2018, 190: 1-15.

CAMBARDELLA, Cynthia A. et al. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil science society of America journal**, v. 58, n. 5, p. 1501-1511, 1994.

CASTILHOS, et. al. **Avaliação da Contaminação Ambiental por Arsênio em Paracatu-MG: Uma Abordagem interdisciplinar**. In: XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Poços de Caldas-MG, 18 a 22 de Outubro 2015.

CASTILHOS, et. al. Avaliação da Contaminação Ambiental por Arsênio e Estudo Epidemiológico da Exposição Humana em Paracatu-MG-Brasil. **Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science**. Anápolis/GO. V. 9, n. 1, . p. 186-211. jan-abr 2020.

CHEN, Tao et al. Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field-scale vegetable soil of Hangzhou, China. **Environmental pollution**, v. 157, n. 3, p. 1003-1010, 2009.

DANI, Sergio U. Arsenic for the fool: An exponential connection. **Science of the total environment**, v. 408, n. 8, p. 1842-1846, 2010.

DE CASTRO, V. L. S. S.; JONSSON, C. M. . Aspectos toxicológicos em ambiente aquático e em mamíferos. 2001.

ESPER, J. A. M. M. et al. Arsenic management at a low-grade, large-scale gold mine. In: **Understanding the Geological and Medical Interface of Arsenic-As 2012**. CRC Press, 2012. p. 468-472

FEITOSA, Marina Monteiro et al. Environmental and human-health risks of As in soils with abnormal arsenic levels located in irrigated agricultural areas of Paracatu (MG), Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 226, p. 112869, 2021.

FENDORF, Scott; MICHAEL, Holly A.; VAN GEEN, Alexander. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia. **Science**, v. 328, n. 5982, p. 1123-1127, 2010.

FONSECA, F. V. et al. Assessing water quality of Paraopeba River (Minas Gerais, Brazil) after the rupture of tailings dam. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-18, 2022.

FU, Hui-Zhen; WANG, Ming-Huang; HO, Yuh-Shan. Mapping of drinking water research: A bibliometric analysis of research output during 1992–2011. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 757-765, 2013.

HASSAN, M. Manzurul; ATKINS, Peter J. Application of geostatistics with indicator kriging for analyzing spatial variability of groundwater arsenic concentrations in Southwest Bangladesh. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 46, n. 11, p. 1185-1196, 2011.

HELLER, Léo. **Os direitos humanos à água e ao saneamento**. SciELO-Editora FIOCRUZ, 2022.

GOMES, Raylane Pereira et al. Evaluation of the raw water quality: physicochemical and toxicological approaches. **Environmental geochemistry and health**, v. 41, n. 6, p. 2425-2442, 2019.

GYAMFI, E., et. al. Potential heavy metal pollution of soil and water resources from artisanal mining in-Kokoteasua, Ghana. **Groundw. Sustain. Dev.**, **8 (2019)**, pp. 450456, 10.1016/j.gsd.2019.01.007

GHANNAM, Hala E. Risk assessment of pollution with heavy metals in water and fish from River Nile, Egypt. **Applied Water Science**, v. 11, n. 7, p. 1-10, 2021.

GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F. Arsênio – Uma revisão histórica. In: An Bras Dermatol.. **Anais: 80 anos**. 2005; 80(1): 91-5.

GURGEL, Bruno Saback (2007). Avaliação de impactos ambientais por estudo geoquímico na Bacia do Córrego Rico, Paracatu-MG. Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília.

LIANG, Ching-Ping et al. Spatial analysis of the risk to human health from exposure to arsenic contaminated groundwater: A kriging approach. **Science of The Total Environment**, v. 627, p. 1048-1057, 2018.

MELLO, Jaime W. V. et al. Arsenic speciation in arsenic-rich Brazilian soils from gold mining sites under anaerobic incubation. **Environmental Science and Pollution Research-International**, v. 14, n. 6, p. 388-396, 2007.

MATSCHULLAT, Jörg; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, Clemens. Geochemical background—can we calculate it?. **Environmental geology**, v. 39, n. 9, p. 990-1000, 2000.

MULHOLLAND, Daniel Santos; BOAVENTURA, Geraldo Resende; ARAÚJO, Daniel Ferreira. Geological and anthropogenic influences on sediment metal composition in the upper Paracatu River Basin, Brazil. **Environmental earth sciences**, v. 67, n. 5, p. 1307-1317, 2012.

INFRAESTRUTURA DE DADOS ESPACIAIS DO SISTEMA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS – IDE SISEMA. Disponível em: <<https://idesisema.meioambiente.mg.gov.br/webgis>>. Acesso em 08 de maio de 2021.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. Nota Técnica nº 30/IGAM/GEMOQ/2019. Disponível em: <<https://www.paracaturural.com/wp-content/uploads/2020/02/Nota-T%C3%A9cnica-IGAM-n%C2%B0-30-2020.pdf>>. Acesso em 10 de maio de 2021.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. Monitoramento da qualidade das águas. Disponível em: <Instituto Mineiro de Gestão das Águas - IGAM - Monitoramento da Qualidade das Águas>. Acesso em 15 de março de 2023.

JUANG, Kai-Wei; CHEN, Yue-Shin; LEE, Dar-Yuan. Using sequential indicator simulation to assess the uncertainty of delineating heavy-metal contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 127, n. 2, p. 229-238, 2004.

LEI, Jing; FU, Hui-Zhen; HO, Yuh-Shan. A global perspective of bioaccumulation research using bibliometric analysis. **COLLNET Journal of Scientometrics and Information Management**, v. 12, n. 2, p. 327-341, 2018.

MATSCHULLAT, Jörg; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, Clemens. Geochemical background—can we calculate it?. **Environmental geology**, v. 39, p. 990-1000, 2000.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Avaliação de risco à saúde humana por metais pesados em Santo Amaro da Purificação, Bahia. 2003.

NG, Jack C. et al. Health risk apportionment of arsenic from multiple exposure pathways in Paracatu, a gold mining town in Brazil. **Science of the total environment**, v. 673, p. 36-43, 2019.

- ONO, F. B. et al. Investigation of arsenic species in tailings and windblown dust from a gold mining area. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 638-647, 2016.
- PAUL, Justin; CRIADO, Alex Rialp. The art of writing literature review: What do we know and what do we need to know?. **International Business Review**, v. 29, n. 4, p. 101717, 2020.
- REZENDE, Patrícia Sueli; COSTA, Letícia Malta; WINDMÖLLER, Cláudia Carvalhinho. Arsenic mobility in sediments from Paracatu River basin, MG, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, n. 3, p. 588-602, 2015.
- RODRIGUES, Ygor OS et al. Mercury spatiality and mobilization in roadside soils adjacent to a savannah ecological reserve. **Environmental Research**, v. 205, p. 112513, 2022.
- SANTOS, Mayra S. et al. Risk assessment of the drinking water samples in the rural area from MG, Brazil. **International Journal of Environmental Research**, v. 12, n. 6, p. 965-971, 2018.
- SINGH, Rachana et al. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 112, p. 247-270, 2015.
- SOUZA, Núbia Goedert Soares De. Água para o consumo humano: promoção à saúde e ações de prevenção direcionadas à população rural de Mandaguari-PR. Florianópolis – SC. 2016.
- TAATI, Abbas et al. Pollution assessment and spatial distribution of trace elements in soils of Arak industrial area, Iran: Implications for human health. **Environmental Research**, v. 187, p. 109577, 2020.
- TAN, Li et al. Assessing Heavy Metal Contamination Risk in Soil and Water in the Core Water Source Area of the Middle Route of the South-to-North Water Diversion Project, China. **Land**, v. 10, n. 9, p. 934, 2021.
- TOMLINSON, D. L. et al. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. **Helgoländer meeresuntersuchungen**, v. 33, n. 1, p. 566-575, 1980.
- Yamamoto, J. K., & Landim, P. M. B. (2013). **Geoestatística: conceitos e aplicações**. Oficina de textos.
- YAN, Yu et al. Background determination, pollution assessment and source analysis of heavy metals in estuarine sediments from Quanzhou Bay, southeast China. **Catena**, v. 187, p. 104322, 2020.
- VAN ECK, Nees; WALTMAN, Ludo. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. **Scientometrics**, v. 84, n. 2, p. 523-538, 2010.

VELOSO, Renato Welmer et al. Seasonal impacts on arsenic mobility and geochemistry in streams surrounding a gold mineralization area, Paracatu, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 109, p. 104390, 2019.

VERAS, Ana Carla Martins. **Análise da contaminação por metais pesados na água e em sedimentos na bacia hidrográfica do rio Doce**. 2020. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ZAMBRANO, Tatiane Fernandes; MARTINS, Manoel Fernando. Utilização do método FMEA para avaliação do risco ambiental. **Gestão & Produção**, v. 14, p. 295-309, 2007.

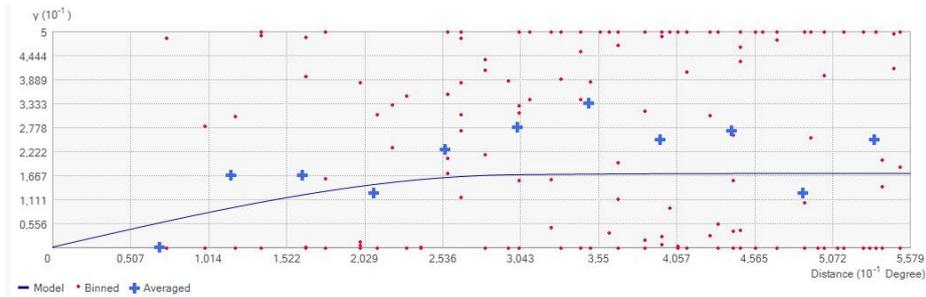
ZHANG, Dongming et al. Hyperaccumulators for Potentially Toxic Elements: A Scientometric Analysis. **Agronomy**, v. 11, n. 9, p. 1729, 2021.

ZUPIC, Ivan; ČATER, Tomaž. Bibliometric methods in management and organization. **Organizational research methods**, v. 18, n. 3, p. 429-472, 2015.

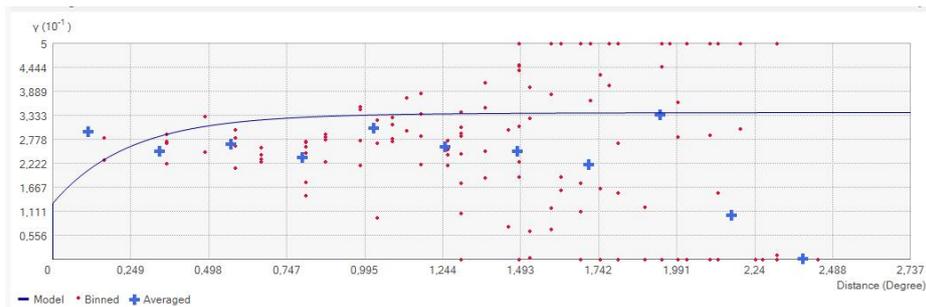
## APÊNDICE A – Semivariograma.

Figura A1 – Semivariograma da krigagem indicativa **(a)** Concentração de As, **(b)** Concentração de Mn, **(c)** FC do As, **(d)** FC do Mn e **(e)** ICP.

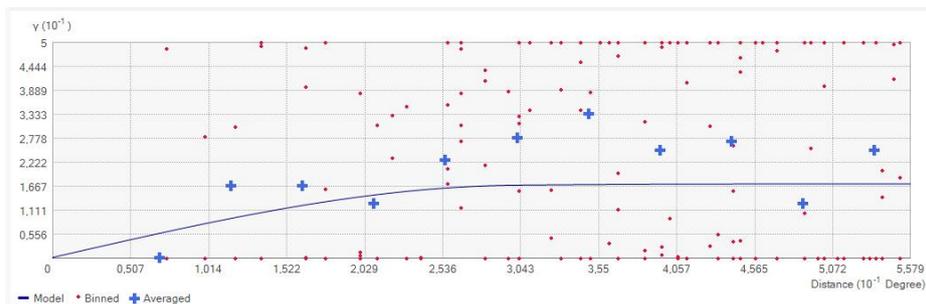
### (a) Concentração de arsênio.



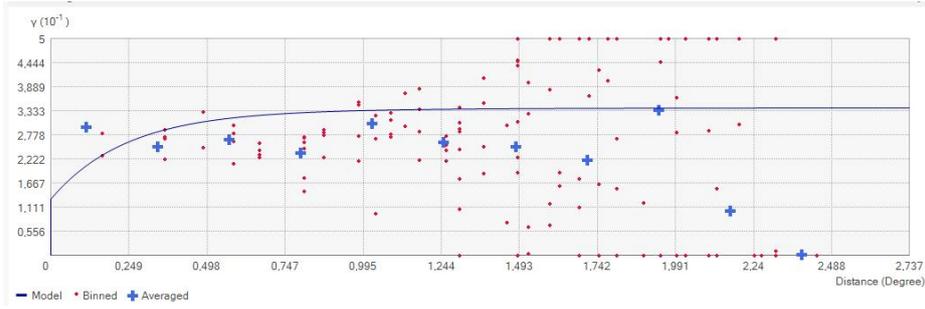
### (b) Concentração de manganês.



### (c) Fator de Contaminação do arsênio.



### (d) Fator de Contaminação do manganês.



(e) Índice de Carga Poluidora.

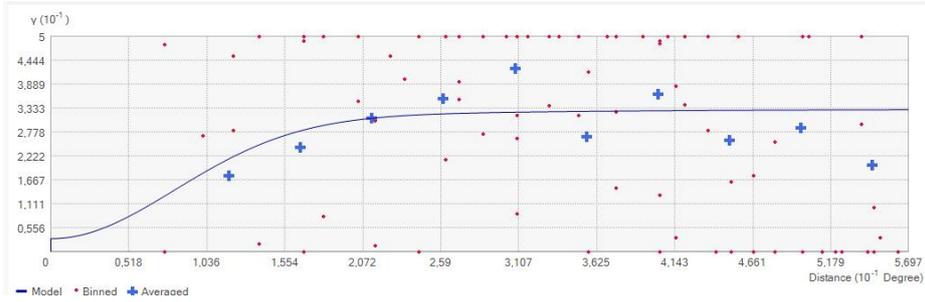




Tabela B2 – Concentrações de manganês no período de 2014 a 2021 nas estações de monitoramento na bacia do rio Paracatu.

Estações	Mn total (µg/L)							
	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
PT001	20,80	20,20	237,00	15,60	16,11	21,13	37,90	26,90
PT003	29,90	31,90	50,60	30,00	17,96	28,62	19,71	13,69
PT005	18,00	13,90	39,40	21,90	16,69	22,44	30,86	19,49
PT007	21,40	32,70	33,20	17,10	13,84	26,34	28,86	22,43
PT009	16,40	27,60	24,10	15,90	25,26	29,84	18,94	21,59
PT010	29,80	37,10	38,00	17,60	15,74	32,46	23,17	355,67
PT011	14,40	5,90	28,50	26,90	18,79	17,64	8,95	13,06
PT013	14,50	23,90	7,00	12,00	10,77	8,87	11,88	11,47
PTE001	37,80	22,20	96,90	18,50	20,83	14,42	19,91	13,27
PTE003	21,50	15,30	50,00	7,40	9,01	14,14	15,48	4,69
PTE005	14,70	17,40	31,80	10,20	8,77	10,82	12,54	6,01
PTE007	45,10	59,20	536,00	25,60	39,07	61,42	51,25	30,15
PTE009	23,50	21,40	25,70	15,70	17,09	20,03	19,94	12,26
PTE011	3,00	22,10	43,10	35,30	20,74	27,17	22,65	18,48
PTE013	3,00	21,20	15,80	15,00	14,33	22,48	15,12	21,46
PTE019	11,40	130,00	142,00	10,00	9,53	18,47	14,13	13,26
PTE021	13,80	15,60	233,00	17,70	16,08	14,28	15,68	6,11
PTE023	34,60	44,80	445,00	13,80	11,50	16,05	15,82	13,36
PTE025	17,40	19,90	29,90	14,60	16,15	16,16	19,57	17,15
PTE027	50,10	22,90	32,50	27,30	34,85	35,85	18,67	24,32
PTE029	22,10	23,70	26,30	26,30	17,50	28,17	17,92	24,71
PTE031	21,70	28,10	34,00	25,50	33,76	30,79	41,69	33,65
PTE033	11,30	17,40	34,40	14,90	26,26	23,30	11,65	8,76
PTE035	36,00	54,00	47,80	39,10	34,85	8,22	36,10	41,88
PTE037	8,00	8,70	21,00	27,50	104,94	39,32	10,27	30,03
SFH10	14,60	8,80	20,30	10,00	9,99	12,25	9,02	7,87
SFH11	23,60	31,40	56,00	16,50	12,07	10,72	20,63	30,25
SFH13	20,80	19,60	19,80	13,70	18,46	17,45	18,14	25,29

Tabela B3: Médias móveis das concentrações de As e Mn e índices de monitoramento.

Estações	Longitude	Latitude	As	Mn	FC_As	FC_Mn	ICP
PT001	-46,36	-17,67	1,00	48,46	1,00	2,39	1,55
PT003	-46,57	-17,50	1,00	28,07	1,00	1,39	1,18
PT005	-46,77	-17,31	101,01	22,90	101,01	1,13	10,69
PT007	-46,49	-16,70	1,04	23,68	1,04	1,17	1,10
PT009	-46,02	-17,03	1,00	22,65	1,00	1,12	1,06
PT010	-45,90	-17,20	1,00	46,68	1,00	2,31	1,52
PT011	-45,53	-17,36	1,00	17,91	1,00	0,88	0,94
PT013	-45,13	-16,59	1,00	12,35	1,00	0,61	0,78
PTE001	-46,28	-18,31	1,00	29,75	1,00	1,47	1,21
PTE003	-46,88	-17,99	1,00	16,58	1,00	0,82	0,90
PTE005	-46,75	-17,92	2,61	13,92	2,61	0,69	1,34
PTE007	-46,62	-17,78	1,13	105,31	1,13	5,20	2,43
PTE009	-46,92	-17,74	1,00	19,27	1,00	0,95	0,98
PTE011	-46,90	-17,63	1,00	26,23	1,00	1,30	1,14
PTE013	-46,80	-17,48	1,00	16,35	1,00	0,81	0,90
PTE019	-45,93	-17,82	1,00	43,28	1,00	2,14	1,46
PTE021	-45,70	-17,96	1,00	42,40	1,00	2,09	1,45
PTE023	-46,87	-17,24	25,50	72,95	25,50	3,60	9,58
PTE025	-46,82	-17,04	1,00	18,62	1,00	0,92	0,96
PTE027	-46,92	-16,33	1,00	30,05	1,00	1,48	1,22
PTE029	-46,77	-17,12	2,06	23,15	2,06	1,14	1,53
PTE031	-46,39	-16,91	1,25	31,39	1,25	1,55	1,39
PTE033	-46,24	-17,03	1,00	19,81	1,00	0,98	0,99
PTE035	-46,09	-17,06	1,00	37,00	1,00	1,83	1,35
PTE037	-45,42	-16,69	1,00	37,12	1,00	1,83	1,35
SFH10	-47,02	-17,92	1,00	11,45	1,00	0,57	0,75
SFH11	-46,47	-17,26	1,00	23,57	1,00	1,16	1,08
SFH13	-45,54	-17,03	1,00	18,29	1,00	0,90	0,95

Tabela B4: Estações de monitoramento da bacia do rio Paracatu utilizadas na pesquisa.

<b>Estação de monitoramento</b>	<b>Longitude (°)</b>	<b>Latitude (°)</b>	<b>Curso d'água</b>	<b>Município</b>
PT001	-46,36	-17,67	Rio da Prata	João Pinheiro e Lagoa Grande
PT003	-46,57	-17,5	Rio Paracatu	Lagoa Grande e Paracatu
PT005	-46,77	-17,31	Córrego Rico	Paracatu
PT007	-46,49	-16,7	Rio Preto	Unaí
PT009	-46,02	-17,03	Rio Paracatu	Brasilândia de Minas
PT010	-45,9	-17,2	Rio Caatinga	João Pinheiro
PT011	-45,53	-17,36	Rio do Sono	Buritizeiro e João Pinheiro
PT013	-45,13	-16,59	Rio Paracatu	Buritizeiro e Santa Fé de Minas
PTE001	-46,28	-18,31	Rio da Prata	Presidente Olegário
PTE003	-46,88	-17,99	Rio Santa Catarina	Vazante
PTE005	-46,75	-17,92	Rio Santa Catarina	Lagamar e Vazante
PTE007	-46,62	-17,78	Rio Paracatu	Lagamar e Lagoa Grande
PTE009	-46,92	-17,74	Rio Claro	Guarda-Mor e Vazante
PTE011	-46,9	-17,63	Ribeirão Arrenegado	Guarda-Mor
PTE013	-46,8	-17,48	Ribeirão Escurinho	Paracatu
PTE019	-45,93	-17,82	Rio do Sono	João Pinheiro
PTE021	-45,7	-17,96	Rio Santo Antônio	João Pinheiro
PTE023	-46,87	-17,24	Córrego Rico	Paracatu
PTE025	-46,82	-17,04	Ribeirão São Pedro	Paracatu
PTE027	-46,92	-16,33	Rio Preto	Unaí
PTE029	-46,77	-17,12	Ribeirão São Pedro	Paracatu
PTE031	-46,39	-16,91	Ribeirão Entre Ribeiros	Paracatu e Unaí
PTE033	-46,24	-17,03	Rio Paracatu	João Pinheiro e Paracatu
PTE035	-46,09	-17,06	Rio Verde	Brasilândia de Minas e João Pinheiro
PTE037	-45,42	-16,69	Ribeirão Santa Fé	Santa Fé de Minas
SFH10	-47,02	-17,92	Rio Claro	Guarda-Mor e Vazante
SFH11	-46,47	-17,26	Rio Paracatu	João Pinheiro e Paracatu
SFH13	-45,54	-17,03	Rio Paracatu	Brasilândia de Minas e Buritizeiro

## **APÊNDICE C – Nota técnica.**

### **NOTA TÉCNICA - AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO E MANGANÊS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS NA BACIA DO RIO PARACATU**

#### **INTRODUÇÃO**

O arsênio e o manganês são Elementos Potencialmente Tóxicos – EPT que tem alterado a qualidade de água na bacia do rio Paracatu devido às atividades de mineração, lançamento de esgoto doméstico, agricultura e pecuária.

O arsênio - As é disponibilizado nos recursos hídricos através dos efluentes do processamento de minérios, que formam a drenagem ácida de mina e liberam este elemento na água. Outra fonte são os agrotóxicos e fertilizantes utilizados na produção agrícola, que são carregados para os cursos d'água através do escoamento superficial e lixiviação (ARAÚJO, et al., 2019). A região de Paracatu é uma área contaminada com arsênio (BUNDSCHUH et al., 2021).

O manganês - Mn é outro elemento que também é disponibilizado nos recursos hídricos através das atividades minerárias, contudo apresenta-se de forma natural com origem na geologia local (MULHOLLAND; BOAVENTURA; ARAÚJO, 2012).

Para o monitoramento dos ETPs, o Instituto Mineiro de Gestão das Águas - IGAM implantou uma rede de monitoramento, mas praticamente não faz as avaliações sobre a sua eficácia (CALAZANS et al., 2018). Todavia, os entes do Sistema Nacional de Gerenciamento dos Recursos Hídricos – SINGREH têm o papel fundamental no monitoramento e na tomada de decisão quanto à gestão dos recursos hídricos no que diz respeito a sua qualidade e disponibilidade para os mais variados modos de usos.

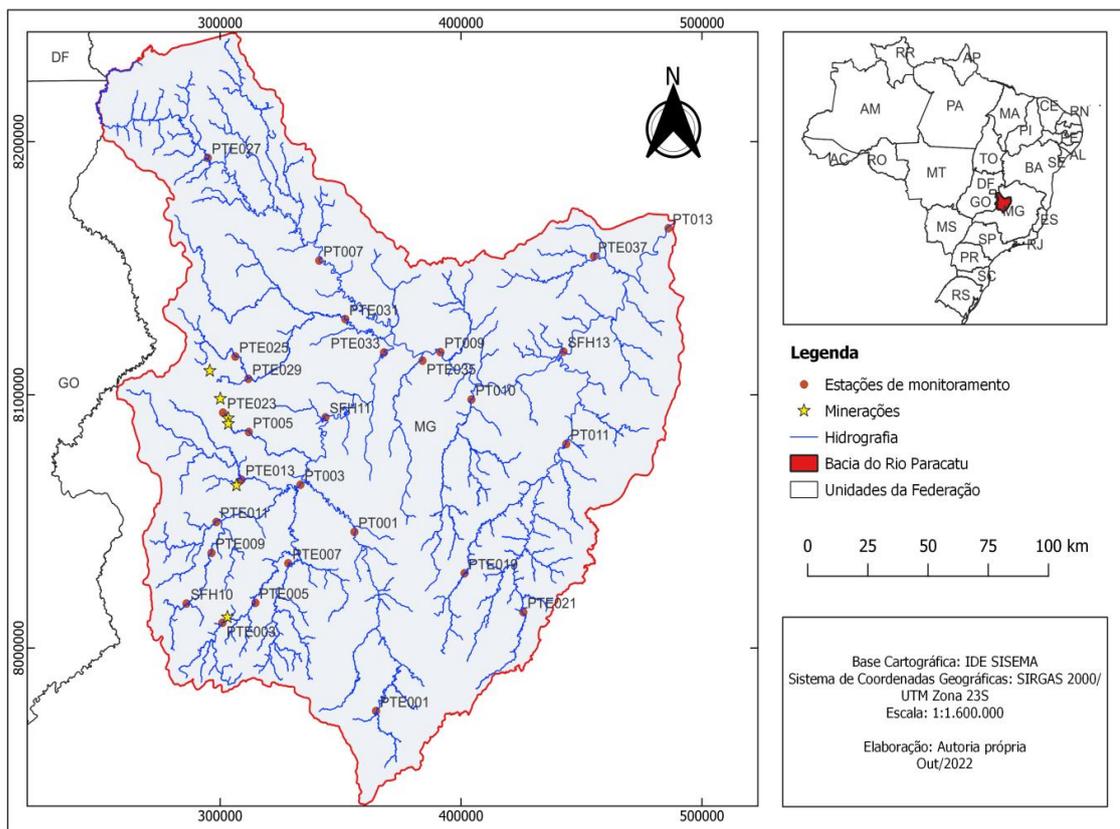
Neste cenário, a avaliação de risco e o monitoramento da qualidade de água na bacia do rio Paracatu são ferramentas importantes para a prevenção de contaminação dos recursos hídricos e atuação nas ações de remediação. A avaliação de risco é possível ser realizada utilizando a geoestatística, que permite criar mapas de risco e realizar o monitoramento da contaminação das águas superficiais por elementos potencialmente tóxicos, servindo como suporte à tomada

de decisão na gestão dos recursos hídricos e nas ações em saúde pública (HASSAN; ATKINS, 2011).

## PROPOSTA DE AVALIAÇÃO DO MONITORAMENTO DO As E Mn

O presente trabalho foi realizado com uma série temporal de dados de qualidade de água, em 28 estações de monitoramento, para a avaliação das concentrações dos metais pesados, arsênio e manganês, na bacia do rio Paracatu (Figura 1 e tabela 1). O tratamento dos dados foi realizado inicialmente em planilhas do Excel, resultando em dados do período de estiagem entre os anos de 2014 e 2021.

Figura 1: Distribuição das estações de monitoramento na bacia do Rio Paracatu.



Os dados da pesquisa foram tratados no software STATISTICA, pelo teste de Shapiro-Wilk para verificar a distribuição de freqüência. Foi considerada a probabilidade  $p < 0,0001$  com diferença significativa e intervalos de confiança de 95% entre as médias dos elementos.

Tabela 1: Estações de monitoramento da bacia do rio Paracatu utilizadas na pesquisa.

<b>Estação de monitoramento</b>	<b>Longitude (°)</b>	<b>Latitude (°)</b>	<b>Curso d'água</b>	<b>Município</b>
PT001	-46,36	-17,67	Rio da Prata	João Pinheiro e Lagoa Grande
PT003	-46,57	-17,5	Rio Paracatu	Lagoa Grande e Paracatu
PT005	-46,77	-17,31	Córrego Rico	Paracatu
PT007	-46,49	-16,7	Rio Preto	Unai
PT009	-46,02	-17,03	Rio Paracatu	Brasilândia de Minas
PT010	-45,9	-17,2	Rio Caatinga	João Pinheiro
PT011	-45,53	-17,36	Rio do Sono	Buritizeiro e João Pinheiro
PT013	-45,13	-16,59	Rio Paracatu	Buritizeiro e Santa Fé de Minas
PTE001	-46,28	-18,31	Rio da Prata	Presidente Olegário
PTE003	-46,88	-17,99	Rio Santa Catarina	Vazante
PTE005	-46,75	-17,92	Rio Santa Catarina	Lagamar e Vazante
PTE007	-46,62	-17,78	Rio Paracatu	Lagamar e Lagoa Grande
PTE009	-46,92	-17,74	Rio Claro	Guarda-Mor e Vazante
PTE011	-46,9	-17,63	Ribeirão Arrenegado	Guarda-Mor
PTE013	-46,8	-17,48	Ribeirão Escurinho	Paracatu
PTE019	-45,93	-17,82	Rio do Sono	João Pinheiro
PTE021	-45,7	-17,96	Rio Santo Antônio	João Pinheiro
PTE023	-46,87	-17,24	Córrego Rico	Paracatu
PTE025	-46,82	-17,04	Ribeirão São Pedro	Paracatu
PTE027	-46,92	-16,33	Rio Preto	Unai
PTE029	-46,77	-17,12	Ribeirão São Pedro	Paracatu
PTE031	-46,39	-16,91	Ribeirão Entre Ribeiros	Paracatu e Unai
PTE033	-46,24	-17,03	Rio Paracatu	João Pinheiro e Paracatu
PTE035	-46,09	-17,06	Rio Verde	Brasilândia de Minas e João Pinheiro
PTE037	-45,42	-16,69	Ribeirão Santa Fé	Santa Fé de Minas
SFH10	-47,02	-17,92	Rio Claro	Guarda-Mor e Vazante
SFH11	-46,47	-17,26	Rio Paracatu	João Pinheiro e Paracatu
SFH13	-45,54	-17,03	Rio Paracatu	Brasilândia de Minas e Buritizeiro

Ainda foram feitas as análises estatísticas para o cálculo da média aritmética, mediana, desvio padrão, identificação das concentrações mínimas e máximas dos elementos estudados, e cálculo da média móvel. A média móvel foi calculada integrando o tempo no período estudado (2014 a 2021) para a criação dos mapas de risco. A mediana foi utilizada como a referência para os valores de fundo (background) dos elementos estudados, uma vez que ambos apresentam distribuição assimétrica de frequência.

Para a avaliação do risco ambiental pela exposição ao As e Mn na bacia do rio Paracatu foram realizados os cálculos dos indicadores, Fator de Contaminação -

FC (Adaptado de GYAMFI et. al, 2019) e Índice de Carga Poluidora - ICP (GHANNAM, H.E., 2021).

O FC é calculado pela relação da concentração medida do metal com sua concentração de fundo. A sua classificação de contaminação é baixa ( $FC < 1$ ), moderada ( $1 \leq FC \leq 3$ ), alta ( $3 \leq FC \leq 6$ ) e altíssima ( $FC \geq 6$ ).

A concentração de fundo dos metais ou background foi calculada através da mediana (MATSCHULLAT, et. al., 2000; YAN, et. al, 2020), pois os dados do As e Mn, apresentam distribuição não paramétricas, após realizado o teste de normalidade no software Statistica.

Já o ICP foi calculado pelo produto dos FC's. A sua classificação é de ambiente não poluído ( $ICP < 1$ ), ambiente com níveis basais de poluentes ( $ICP = 1$ ) e deteriorização progressiva de qualidade do ambiente ( $ICP > 1$ ) (Tomlinson et al., 1980).

Os mapas de risco foram criados utilizando os métodos geostatísticos de krigagem indicativa, com a avaliação dos modelos gaussiano, esférico e exponencial, gerando áreas de calor (*hotspots*) para os locais contaminados. Todo este processamento ocorreu utilizando o módulo "*geoestaistical wizard*" do software Arc Gis Pro 2.7.0

As concentrações de As e Mn na bacia do rio Paracatu tem a distribuição de frequência com comportamento não paramétrico, assim a KI é o melhor interpolador a ser usado (CHEN et al., 2009), pois não dependem da função de distribuição de frequência dos dados e tem bom desempenho na presença de outliers (TAATI et al., 2020).

A KI estima a probabilidade de não excedência a um valor limite específico, em um local não amostrado (HASSAN; ATKINS, 2011), e é calculada através da transformação dos valores observados,  $Z(x)$ , em valores binários, função  $i(x, z_k)$  da seguinte forma:

$$i(X, Z) = \begin{cases} 1, & \text{if } Z(X) \leq Z_k \\ 0, & \text{if } Z(X) > Z_k \end{cases}$$

Onde,  $Z_k$  é um valor limite específico.

Então, em um local não amostrado ( $X_0$ ), o estimador de KI é calculado através da expressão abaixo:

$$i^*(X_0, Z) = \sum_{\alpha=1}^n \lambda_j i(X_0, Z)$$

Onde,  $i^*(X_0, Z)$  é o valor estimado em  $X_0$ ,  $i(X_0, Z)$  é o valor observado em um ponto  $j$ , e  $\lambda_j$  é o fator de ponderação de krigagem para o valor estimado.

Os mapas de risco foram feitos utilizando os dados da Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade das Águas – RNQA, nos cursos d'água superiores a ordem 3, de modo que as estações de monitoramento e a rede de drenagem apresentaram-se relativamente adensadas.

Assim, a melhor técnica para a representação do mapa de risco foi utilizando toda a delimitação da bacia, pois foi testado o método do Buffet, utilizando o comprimento do alcance (range) do modelo, mas este método foi descartado, uma vez que os Buffet's se sobrepuseram e não trouxe boa clareza ao mapa de risco, o que dificultaria a compreensão de um leitor.

A verificação de desempenho do modelo ocorreu pela validação cruzada, permitindo criar mapas de riscos com maior precisão das probabilidades calculadas pela krigagem indicativa (HASSAN; ATKINS, 2011). Para avaliar o desempenho dos modelos geoestatístico foi realizado a comparação entre os valores observados  $Z(x_i)$  e os valores estimados  $Z^*(x_i)$ . Para tanto, foi realizada a validação cruzada com o cálculo do Erro Médio (ME) e o Erro Quadrático Médio (RMSE), Erro Quadrático Médio Padronizado (RMSSE), e Erro Médio Padronizado (ASE), conforme expressões abaixo (ALMEIDA, 2006; ARÉTOUYAP et al., 2016; AHMED, et al., 2019):

Para validação dos modelos têm-se os critérios de que os valores de ME sejam próximos de zero (0), indicando que as previsões dos modelos não são enviesadas, ou seja, são imparciais, e os valores de RMSE próximos de 1 (um) indicam um bom ajuste entre os valores observados e preditos (ALMEIDA, 2006; ARÉTOUYAP et al., 2016).

## RESULTADOS

### ESTATÍSTICA DESCRITIVA

O relatório da estatística descritiva dos dados é apresentado nas tabelas 2 e 3, aonde foram agrupados os cálculos dos valores máximos, mínimos, média, mediana

e desvio padrão das concentrações de arsênio e manganês, utilizando o software STATISTICA, versão 12. Ainda foi listado o Valor Máximo Permitido – VMP para os elementos estudados, conforme limites estabelecidos na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA n° 357/2005 e Portaria de Consolidação do Ministério da Saúde n° 5/2017 (Anexo XX).

Tabela 2 – Estatística descritiva sobre as concentrações de arsênio.

<b>Parâmetros estatísticos</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>	<b>2019</b>	<b>2020</b>	<b>2021</b>
N° de amostras	28	28	28	28	28	28	28	28
Mínimo	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Máximo	<b>61,10</b>	<b>47,30</b>	<b>95,60</b>	<b>121,10</b>	<b>139,72</b>	<b>130,11</b>	<b>67,02</b>	<b>92,48</b>
VMP	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Média	4,05	3,41	6,40	6,48	6,75	6,36	3,85	5,11
Mediana	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Desvio Padrão	11,73	9,33	20,07	23,13	26,33	24,50	12,58	17,62

VMP – Valor Máximo Permitido conforme a Portaria do CONAMA n° 357/2005 e Portaria de Consolidação n° 5/2017.

Verifica-se que os dados de arsênio, no período de 2014 a 2021, têm o valor mínimo de  $1,00 \mu\text{gL}^{-1}$  e valor máximo de  $139,72 \mu\text{gL}^{-1}$ . Percebe-se que em todos os anos da série estudada houve estações que atingiram concentrações acima do VMP. Os valores médios anuais variaram de  $3,41 \mu\text{gL}^{-1}$  a  $6,75 \mu\text{gL}^{-1}$ , a mediana foi de  $1,00 \mu\text{gL}^{-1}$  e o desvio padrão oscilou de 9,33 a 26,33.

O ano de 2018 teve a maior variabilidade das concentrações de arsênio, demonstrado pelo desvio padrão de 26,33, resultando num incremento de 13.972,19% por fontes antrópicas, uma vez que o valor de fundo foi definido pela média da mediana anual que foi igual a  $1,00 \mu\text{gL}^{-1}$ .

Este incremento está associado à exploração de ouro na bacia do córrego Rico e vai de encontro com estudos realizados por Resende et. al (2015) e Barbosa (2015) na bacia do rio Paracatu, no ano de 2010, que identificou pontos amostrais com concentrações de arsênio de  $110,00 \mu\text{gL}^{-1}$  e  $52,00 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente. Neste sentido percebe-se que as concentrações de As tem uma tendência de aumento na área de estudo.

Já para os dados de manganês, verifica-se que no período de 2014 a 2021 o valor mínimo foi  $3,00 \mu\text{gL}^{-1}$  e valor máximo chegou a  $536,00 \mu\text{gL}^{-1}$ . Assim, percebe-se que nos anos de 2015, 2016, 2018 e 2021 houve estações que atingiram

concentrações acima do VMP. Os valores médios anuais variaram de 19,34  $\mu\text{gL}^{-1}$  a 85,68  $\mu\text{gL}^{-1}$ , a mediana oscilou entre 16,80  $\mu\text{gL}^{-1}$  a 34,20  $\mu\text{gL}^{-1}$  e o desvio padrão variou de 7,97 a 128,50 (Tabela 3).

Tabela 3 – Estatística descritiva sobre as concentrações de manganês.

<b>Parâmetros estatísticos</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>	<b>2019</b>	<b>2020</b>	<b>2021</b>
N° de amostras	28	28	28	28	28	28	28	28
Mínimo	3,00	5,90	7,00	7,40	8,77	8,22	8,95	4,69
Máximo	50,10	130,00	536,00	39,10	104,94	61,42	51,25	355,67
VMP	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Média	21,40	28,46	85,68	19,34	21,82	22,46	20,95	30,97
Mediana	20,80	22,15	34,20	16,80	16,89	20,58	18,80	18,99
Desvio Padrão	11,47	23,45	128,50	7,97	18,29	11,27	10,31	64,31

VMP – Valor Máximo Permitido conforme a Portaria do CONAMA nº 357/2005 e Portaria de Consolidação nº 5/2017.

O ano de 2016 teve a maior variabilidade das concentrações de manganês, demonstrado pelo desvio padrão de 128,50, resultando num incremento de 2.709,21% por fontes antrópicas, uma vez que o valor de fundo foi definido pela média da mediana anual que foi de 19,78  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Assim como o arsênio, o manganês também tem origem da exploração de ouro no córrego Rico. Tais concentrações de Mn vão de encontro com o estudo realizado por Bidone et. al (2016), no ano de 2010, que identificou concentrações deste elemento em 104,1  $\mu\text{gL}^{-1}$ .

A toxicidade de um elemento potencialmente tóxico depende da sua concentração e tempo de exposição (DE CASTRO; JONSSON, 2001), assim pode-se estimar que a bacia do rio Paracatu encontra-se com uma taxa crescente da toxicidade por As e Mn, uma vez que estes EPT's têm concentrações elevadas com o tempo de exposição também crescente.

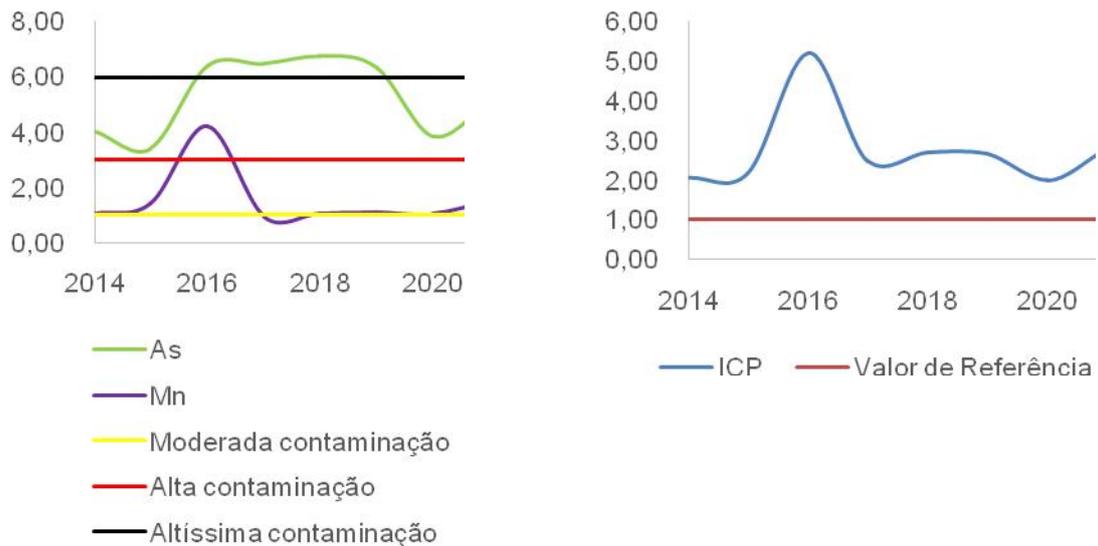
#### EVOLUÇÃO TEMPORAL DO FC E ICP

O fator de contaminação retrata que praticamente em todo o período da análise as concentrações de arsênio e manganês estiveram acima da classificação “Moderada contaminação” ( $\text{FC} > 1$ ) (Figura 2a).

A evolução temporal do Índice de Carga Poluidora demonstra que o ano de 2016 houve um aporte de carga poluidora na bacia do rio Paracatu, com posterior retorno à carga poluidora menor, ratificando assim o incremento nos cálculos do

fator de contaminação de As e Mn para este ano (Figura 2). Percebeu-se ainda que a área em estudo como um todo se encontra em deteriorização progressiva da sua qualidade (ICP > 1) (Figura 2b).

Figura 2 – Evolução temporal dos FC's e ICP na bacia do rio Paracatu.



(a)

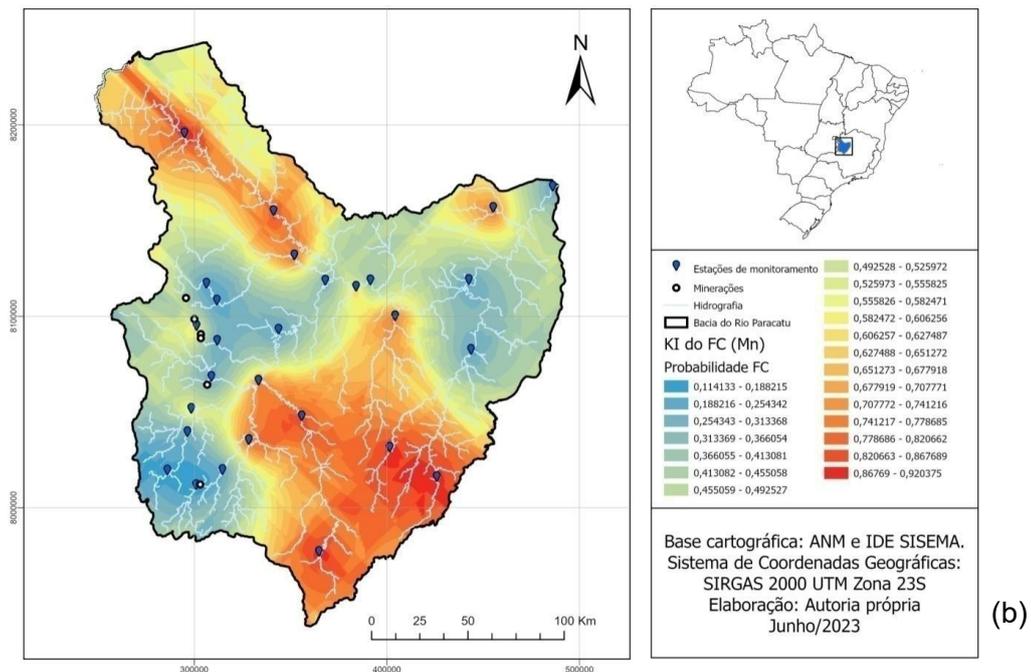
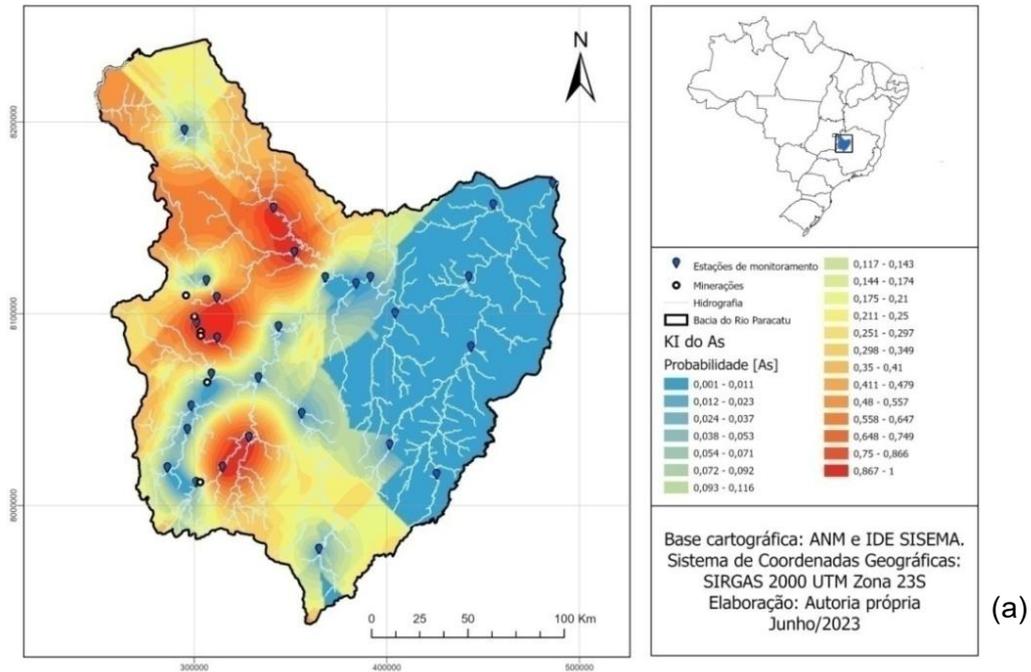
(b)

## MAPA DE RISCO

O Fator de Contaminação demonstra o quanto um elemento potencialmente tóxico tem de fontes antrópicas (GYAMFI et. al, 2019). Assim, o Fator de Contaminação por Arsênio (FC\_As) apresentou áreas quentes (*hotspots*) na porção noroeste e sudeste da bacia do rio Paracatu, especialmente na região do município de Paracatu, Unaí e Vazante (Figura 3a).

A distribuição espacial da probabilidade de contaminação por manganês está na região noroeste, central e sudeste, conforme a figura 3b. As duas primeiras regiões têm o uso do solo predominantemente pela agricultura e pecuária, o que podem ser uma fonte de Mn para os recursos hídricos (REZENDE; COSTA; WINDMÖLLER, 2015).

Figura 3 – Mapa de risco dos fatores de contaminação na bacia do Rio Paracatu.



(a) FC por arsênio; (b) FC por manganês.

A região sudeste também tem o uso e ocupação do solo predominantemente pela agricultura e pecuária, mas algumas estações estão à jusante de algumas minerações na região do município de Vazante. Estes usos representam as principais fontes de manganês na bacia do rio Paracatu.

Os modelos geoestatísticos testados para a confecção dos mapas de riscos para os fatores de contaminação apresentaram alta dependência espacial para FC\_As enquanto que o FC\_Mn apresentou moderada dependência espacial, conforme se pode perceber na tabela 2.

Os modelos ainda apresentaram bom desempenho, uma vez que o erro médio (ME) foi próximo a zero (0), o erro médio quadrático padronizado (RMMSE) ficou próximo a um (1), e o erro quadrático médio (RMSE) foi semelhante ao erro médio padronizado (ASE), conforme tabela 2.

O modelo utilizado para o fator de contaminação por As apresentou um efeito pepita (nugget) pequeno, ou seja, tem pouca variabilidade espacial na origem, e o alcance de 0,50, que significa que o efeito de continuidade espacial para este índice é de 51,23 km (considerando a proporção de 1 grau igual a 102,47 km).

O modelo utilizado para a predição de contaminação por manganês apresentou um efeito pepita pequeno, conforme tabela 4, retratando baixa variância aleatória (YAMAMOTO; LANDIM, 2013). O alcance de 2,10 significa que o efeito de vizinhança do Mn é de 215,18 km. Isto reforça que o monitoramento do manganês pode ser realizado por uma quantidade menor de estações de monitoramento, propiciando redução de custos financeiros com a avaliação de qualidade de água para este elemento potencialmente tóxico.

O mapa de risco do ICP apresentou áreas quentes altamente influenciadas pelas concentrações de arsênio na região do córrego Rico e as concentrações de manganês na região sudoeste da bacia do rio Paracatu, ratificando as contribuições antrópicas por As e Mn. Ao mesmo tempo, este mapa demonstra que as áreas de cabeceiras dos cursos d'água não apresentaram *hotspots*, ratificando que a carga poluidora na bacia do rio Paracatu não tem origem em fontes naturais (Figura 4).

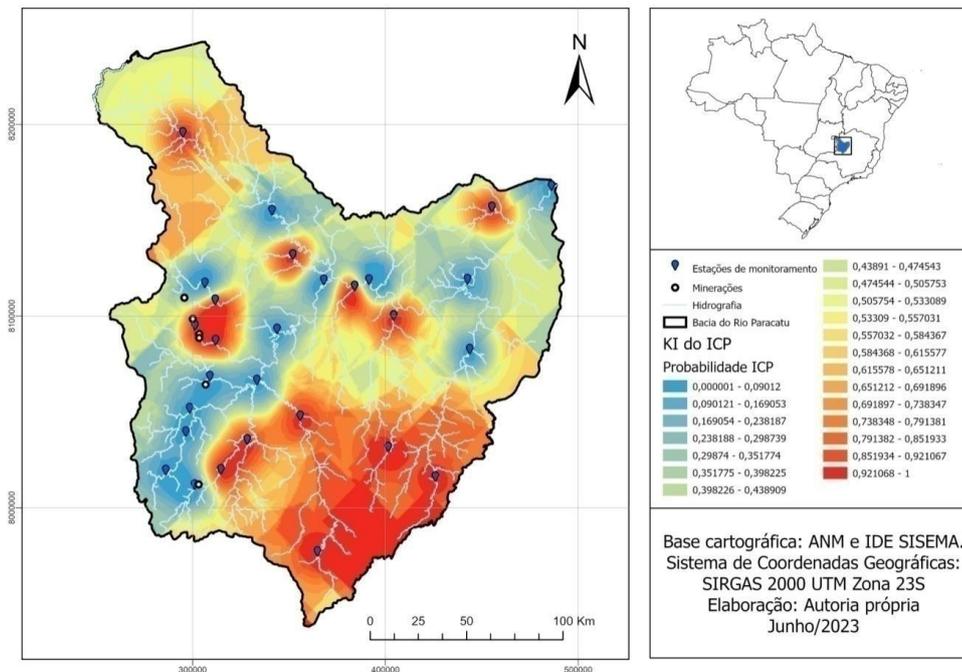
O modelo do ICP apresentou bom desempenho, uma vez que o erro médio (ME) foi próximo a zero (0), o erro médio quadrático padronizado (RMMSE) ficou próximo a um (1), e o erro quadrático médio (RMSE) foi semelhante ao erro médio padronizado (ASE), conforme tabela 4. Como todos os modelos apresentaram bons ajustes, para a avaliação de risco, escolheu-se o modelo gaussiano para o cálculo das predições do ICP.

Tabela 4 – Parâmetros de ajuste dos modelos e da validação cruzada para a modelagem dos FC's e ICP.

Variável	Parâmetros do variograma						Validação cruzada			
	Método	Modelo	C (sill)	Co (nugget)	Co/C	a (range)	ME	RMSE	RMMSE	ASE
FC_As	KI	Esférico	0,17	0,002	1,16	0,50	0,01	0,39	1,00	0,41
FC_Mn	KI	Exponencial	0,34	0,130	38,24	2,10	0,008	0,54	1,00	0,55
ICP	KI	Gaussiano	0,34	0,030	8,82	0,60	0,007	0,55	1,00	0,58

As – fator de contaminação do arsênio; FC\_Mn – fator de contaminação do manganês; KI – Krigagem Indicativa; C - Nugget,  $C_0$  - Sill, a - Range; ME - Erro médio; RMSSE - Erro quadrático médio padronizado; RMSE - Erro quadrático médio; AVS - Erro médio padronizado. Os parâmetros do variograma estão representados em graus decimais, para a conversão em escala métrica, utilizamos a proporção 1 grau decimal = 102,47 km. A relação Co/C está expresso em %.

Figura 4 – Mapa de risco do ICP na bacia do rio Paracatu.



## DISCUSSÃO

### MAPAS DE RISCO – ARSÊNIO E MANGANÊS

No Morro do ouro, município de Paracatu, já existe a exploração mineral a mais de 200 anos, em todo esse período a mineração gerou muitas pilhas de rejeitos, especialmente aquelas formadas da exploração de rochas contendo arsenopirita. Estas pilhas ficaram expostas às intempéries favorecendo o processo de drenagem

ácida de mina, que conseqüentemente contribuíram para o carreamento de material contaminado para o leito dos cursos d'água (GURGEL, 2007).

Além da exploração da rocha, as movimentações de material no leito e margens dos cursos d'água da área de estudo são atividades que também tem contribuído para a disponibilização de arsênio na água, bem como do manganês (BIDONE et al, 2016; BUNDSCHUH et al, 2021).

Isso justifica o *hotspot* de contaminação por arsênio para a região de Paracatu. Por exemplo, as estações PT005 e PTE023 que tiveram concentrações máximas de  $139,72 \mu\text{gL}^{-1}$  e  $53,30 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente. Estas estações estão no alto córrego Rico em uma área de mineração de ouro, e as concentrações encontradas nesta pesquisa ratificam os estudos realizados por Barbosa (2015) e Resende, et al. (2015) no mesmo curso d'água em que encontraram concentrações de  $52,00 \mu\text{gL}^{-1}$  e  $110,00 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente.

Estudo análogo foi realizado por CALAZANS, et al. (2018), na bacia do rio das Velhas, afluente do rio São Francisco, que também encontrou altas concentrações de arsênio, registrando concentrações máximas de  $230,00 \mu\text{gL}^{-1}$ . Os pontos amostrais utilizados nessa pesquisa estavam à jusante de minerações de ouro e lançamento de esgoto doméstico, mas eles também foram influenciados por áreas de agricultura e pecuária.

O *hotspot* de contaminação por As na região de Vazante esta associada à mineração, em que registrou concentrações de arsênio acima do background nas estações PTE005 e PTE007. Porém, estas concentrações estão abaixo do VMP estabelecido na Resolução CONAMA n° 357/2005, corroborando aos estudos realizados por Bidone, et al. (2018) no Rio Escuro e Rio da Espalha.

A área quente de contaminação por arsênio na região de Unaí está associada ao uso intensivo de insumos agrícolas na agricultura e pecuária. As estações de monitoramento PTE029 e PTE031 apresentaram concentrações acima do background da área de estudo, mas também abaixo do VMP estabelecido na Resolução CONAMA n° 357/2005. Nesta mesma percepção, CALAZANS, et al. (2018) identificou altas concentrações de As influenciada por áreas de agricultura e pecuária na bacia do rio das Velhas.

As regiões noroeste e sudoeste da bacia do rio Paracatu que apresentaram as maiores concentrações de arsênio nas águas superficiais são os locais com maior presença da mineração, além de uso da terra pela agricultura, indo de encontro com

estudos realizados por Taati, et al. (2020), que identificaram concentrações de arsênio em 9,8 vezes acima dos valores de fundo, indicando a mineração e o uso de pesticidas agrícolas como fonte antrópicas deste EPT.

Assim, o uso de recursos hídricos contaminados por As não deve ser realizado para a irrigação de culturas, especificamente do arroz, para evitar a entrada de As na cadeia alimentar, e trazer prejuízos à saúde pública (FENDORF; MICHAEL; VAN GEEN, 2010). O consumo de alimentos produzidos com águas ou solo contaminados é a principal fonte de ingestão de arsênio para os seres humanos (SINGH et al,2015).

As contaminações por arsênio na bacia do rio Paracatu têm origem na exploração de rocha sedimentar da formação Paracatu. Esta rocha é um filito que contém minerais sulfetados, especialmente a arsenopirita, que é rica em arsênio (Veloso et al., 2019). Assim, quando este material entra em contato com o oxigênio e a água, ocorre a formação da drenagem ácida de mina, mobilizando o arsênio para os cursos d'água (Araújo, 2020).

O arsênio em meio aquoso pode estar adsorvido nos sedimentos ou dissolvido no meio. O estado de adsorção é a proteção geoquímica para a disponibilização do As na água, ou seja, ele encontra-se em uma condição mais estável, apresentando menor risco de contaminação dos recursos hídricos em relação ao As dissolvido.

Assim, este elemento pode estar adsorvido ou precipitado, em sedimentos contendo arsenopirita nos cursos d'água da área de estudo, uma vez que com o presente trabalho foi identificadas concentrações de arsênio acima do background em algumas estações de monitoramento (FENDORF; MICHAEL; VAN GEEN, 2010). Estas constatações são informações que devem chamar a atenção do IGAM para incluir análises de sedimentos no monitoramento dos recursos hídricos nas estações PT005 e PTE023.

Na bacia do rio Paracatu o arsênio está presente mais nos sedimentos dos cursos d'água do que dissolvido na água, pois ele está adsorvido ao óxido de ferro, havendo um fluxo de redução das concentrações de As dissolvido na água, com o aumento do As adsorvido no sedimento (BIDONE, et al., 2018; BUNDSCHUH et al., 2021).

Isso explica o gradiente decrescente de concentrações de montante para jusante, especialmente no córrego Rico, corroborando com os estudos de Bidone et al. (2018). O que sugere que as altas concentrações de As na coluna d'água têm

origem na extração mineral de ouro no córrego Rico e este EPT é adsorvido nos sedimentos no percurso rio abaixo, tendo menores concentrações no rio Paracatu.

Outra fonte de mobilidade do arsênio para os recursos hídricos são as pilhas de rejeitos. Mas elas apresentam pouca biodisponibilidade, uma vez que o As está associado ao oxí-hidróxido de Fe, por exemplo, arsenopirita (ONO et al, 2016; BUNDSCHUH et al, 2021). Todavia, 19% do arsênio estão na forma sorvida ou trocável. Estas duas formas são as responsáveis pela mobilidade do As das pilhas de rejeitos para os cursos d'água e são capazes de gerar altos níveis de toxicidade (ONO et al, 2016).

Nas estações aonde foram registradas maiores violações do VMP, CALAZANS, et al. (2018) sugeriu a manutenção e avaliação de sua eficácia, bem como sobre a representatividade da alteração da qualidade da água. Neste sentido, a presente pesquisa identificou que as estações que apresentaram alta contaminação ( $3 < FC < 6$ ) e merecem mais atenção para avaliação de sua manutenção, bem como a avaliação de sua representatividade são: PT005 e PTE023 (parâmetro As); PTE007 e PTE023 (parâmetro Mn). Além disso, é importante repensar sobre a espacialização da rede de monitoramento, uma vez que o Ribeirão São Domingos também apresentou altas concentrações de As e Mn, tendo a mineração como fonte de contaminação (Veloso et al., 2019).

Altas concentrações de manganês relatadas por Rezende; Costa; Windmüller (2015) chegaram ao nível de  $1648,00 \mu\text{gL}^{-1}$  (córrego Rico), também foram encontradas por Gurgel (2007) no córrego Rico ( $850 \mu\text{gL}^{-1}$ ) e Barbosa (2015) no rio Paracatu ( $451 \mu\text{gL}^{-1}$ ), corroborando com as constatações da presente pesquisa que identificou  $355,67 \mu\text{gL}^{-1}$  e o hotspot do mapa de risco de contaminação por manganês na bacia do rio Paracatu, região sudeste da bacia (Figura 3b).

O manganês presente na bacia do rio Paracatu tem relação com o aporte de matéria orgânica nas águas superficiais que tem origem nas atividades agrícolas e lançamento de esgoto doméstico sem o devido tratamento (BARBOSA, 2015). O Mn também tem origem em atividades indústrias (GOMES et al, 2019) e da mineração na área de estudo (GURGEL, 2007).

Em estudo realizado por Bidone et al. (2016) foi encontrado concentração de Mn abaixo do VMP ( $55,50 \mu\text{gL}^{-1}$ ) no rio Escurinho (uma região com pouca ação antrópica). Isso ratifica as constatações de que as concentrações elevadas encontradas pelo presente trabalho são de fontes antrópicas.

As concentrações de manganês no córrego Rico excederam os limites para os usos de abastecimento público, consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação (REZENDE; COSTA; WINDMÖLLER, 2015). Neste sentido, é de crucial importância a avaliação do monitoramento realizado na bacia do rio Paracatu sobre a sua eficiência, bem como sobre as medidas a serem adotadas pelos órgãos gestores dos recursos hídricos para garantir os usos múltiplos da água.

Diante das observações, é importante ressaltar que mesmo que alguns *hotspots* estejam em regiões com concentrações de As e Mn abaixo do VMP, elas estavam acima dos valores de background regional, ou seja, representam “*input*” de ações antrópicas, merecendo atenção para monitoramento e acompanhamento pelos órgãos gestores de recursos hídricos.

Ressalta-se ainda, que o uso da geoestatística permitiu identificar as áreas mais afetadas por arsênio e manganês, merecendo mais atenção pelo IGAM. Assim, a modelagem geoestatística é uma ferramenta com alto potencial de identificação de áreas com alteração da qualidade de água com baixo custo financeiro e boa precisão, podendo ser utilizada pelo órgão gestor dos recursos hídricos na tomada de decisão.

## FATOR DE CONTAMINAÇÃO E ÍNDICE DE CARGA POLUIDORA

As altas concentrações de As e Mn vão de encontro com a evolução temporal do fator de contaminação e índice de carga poluidora demonstrada nesta pesquisa. O FC demonstrou que a área de estudo encontra-se praticamente em todo o período de estudo com alguma contaminação por As e Mn. No ano de 2016, por exemplo, a classificação foi de alta contaminação (Figura 2). Já o ICP demonstrou que a bacia do rio Paracatu encontra-se em deteriorização progressiva da sua qualidade

O Índice de Carga Poluidora - ICP retrataram a integração entre os parâmetros de qualidade de água na área de estudo. Os órgãos gestores de recursos hídricos ou futuras pesquisas podem utilizar os mais variados parâmetros para melhor representação de uma determinada área de interesse. No presente trabalho foram utilizados apenas os dados de arsênio e manganês, devido a limitações de disponibilidade de dados, conforme já relatado.

Porém o ideal seria a utilização de vários parâmetros para avaliar a interação entre eles, e expressão dos riscos de carga poluidora que eles têm para a bacia do

rio Paracatu. Todavia, para tal ideal seria necessária uma base de dados robusta com séries temporais com uma escala temporal e espacial grande e com poucas falhas de coleta de dados, o que infelizmente não foi possível ser utilizado no presente trabalho pela sua indisponibilidade.

## RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES

Durante a coleta dos dados junto ao IGAM foi constatado que a série histórica dos dados de qualidade de água, inclusive dos parâmetros As e Mn, tem muitas falhas, ou seja, não têm informações contínuas na série, o que restringiu a presente pesquisa em realizar a sua análise somente com 2 (dois) parâmetros no período de 2014 a 2021.

Assim, o órgão gestor dos recursos hídricos na área de estudo poderia garantir a continuidade das coletas de água para que se possa registrar e acompanhar de maneira mais fidedigna as concentrações de arsênio e manganês, bem como permitir o uso dos dados dos demais parâmetros para outros estudos e avaliações.

A presente pesquisa e muitos estudos na bacia do rio Paracatu identificou área de contaminação por arsênio e manganês, especialmente no córrego Rico, Ribeirão São Domingos e rio Paracatu (GURGEL, 2007; RESENDE, et al, 2015; BIDODE et al, 2016; VELOSO et al, 2019). Todavia, alguns destes corpos d'água ainda não têm estações de monitoramento de qualidade de água, como por exemplo o Ribeirão São Domingos. E os outros, têm uma rede como pouca "cobertura", necessitando de ampliação da rede de monitoramento.

Uma vez que na bacia do rio Paracatu tem muitas áreas de contaminação por arsênio e manganês que ultrapassam os limites definidos para a potabilidade da água. Assim é necessário o monitoramento à montante das estações de tratamento de água como medida de acompanhamento dos riscos de contaminação e danos à saúde pública. Um exemplo muito claro disso é a captação de água no rio Paracatu para abastecimento público no município de Brasilândia de Minas.

A Estação de Tratamento de Água de Brasilândia de Minas está à jusante da confluência do Córrego Rico com o rio Paracatu, ou seja, este município está recebendo toda a carga poluidora das minerações no alto córrego Rico, potencialmente com altas concentrações de arsênio e manganês.

O arsênio em meio aquoso pode está adsorvido nos sedimentos ou dissolvido no meio. Assim, este elemento pode estar adsorvido ou precipitado, em sedimentos contendo arsenopirita nos cursos d'água da área de estudo, uma vez que com no presente trabalho foi identificado concentrações de arsênio acima do background em algumas estações de monitoramento (FENDORF; MICHAEL; VAN GEEN, 2010). Estas constatações são informações que devem chamar a atenção do IGAM para incluir a análise do parâmetro "sedimento" no monitoramento dos recursos hídricos na bacia do rio Paracatu, especialmente nas estações PT005 e PTE023.

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A análise da contaminação na área de estudo através da evolução temporal e cálculos dos Fc's e ICP demonstra que a bacia do rio Paracatu tem a classificação de alta a altíssima contaminação por arsênio no período de 2014 a 2021. E a classificação de moderada a alta contaminação por manganês no referido período. Além de está em deteriorização progressiva de sua qualidade.

As fontes destes elementos potencialmente tóxicos são a mineração, o uso inadequado de insumos agrícolas na agricultura e pecuária e o lançamento de esgoto doméstico nos cursos d'água da bacia do rio Paracatu sem o devido tratamento.

Uma vez que na bacia do rio Paracatu tem muitas áreas de contaminação por arsênio e manganês que ultrapassam os limites definidos para a potabilidade da água, é necessário o monitoramento à montante das estações de tratamento de água como medida de acompanhamento dos riscos de contaminação de danos à saúde pública. Um exemplo muito claro disso é a captação de água no rio Paracatu para abastecimento público no município de Brasilândia de Minas.

O presente estudo demonstrou que a rede de monitoramento na área de estudo precisa ser alterada para uma rede dirigida, de modo a acompanhar as intervenções nos recursos hídricos que alteram a qualidade da água dos parâmetros arsênio e manganês.

O córrego Rico, ribeirão São Domingos e rio Paracatu foram os cursos d'água que mais merecem alteração, ou seja, precisa da ampliação da rede de monitoramento, e adicionar o parâmetro sedimento no monitoramento

(especialmente para as estações PT005 e PTE023), além de adequações com as frequências de amostragem.

Os modelos utilizados na krigagem indicativa apresentaram bom desempenho nas predições dos *hotspots* de contaminação por As e Mn, demonstrando que as regiões noroeste e sudoeste da área de estudo são áreas com altas concentrações de arsênio. Enquanto as regiões noroeste, central e sudeste são as áreas com altas concentrações de manganês.

O uso da geoestatística permitiu a construção dos mapas de riscos, com baixo custo financeiro, e demonstraram com clareza e precisão os *hotspots* de contaminação, merecendo atenção pelo órgão gestor dos recursos hídricos na área de estudo, servindo como um norteador para a tomada de decisões e para a gestão das medidas de remediação e mitigação de impactos gerados na bacia do rio Paracatu.