



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

EMILLI CAROLINE GARCIA FRACHINI

**TRANSPORTE DE ESPÉCIES QUÍMICAS INORGÂNICAS
NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE**

EMILLI CAROLINE GARCIA FRACHINI

**TRANSPORTE DE ESPÉCIES QUÍMICAS INORGÂNICAS
NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe

Londrina
2018

EMILLI CAROLINE GARCIA FRACHINI

**TRANSPORTE DE ESPÉCIES QUÍMICAS INORGÂNICAS NA
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Dimas Morozin Zaia
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina M – UEL

Londrina, 03 de abril de 2018.

*O Rio? É doce.
A Vale? Amarga.
Ai, antes fosse Mais leve a carga.
Entre estatais E multinacionais, Quantos ais!
A dívida interna.
A dívida externa
A dívida eterna.
Quantas toneladas exportamos De ferro?
Quantas lágrimas disfarçamos Sem berro?.*

*O maior trem do mundo
Puxado por cinco locomotivas a óleo diesel
Engatadas geminadas desembestadas
Leva meu tempo, minha infância, minha vida
Triturada em 163 vagões de minério e destruição
O maior trem do mundo
Transporta a coisa mínima do mundo
Meu coração itabirano
Lá vai o maior trem do mundo
Vai serpenteando, vai sumindo
E um dia, eu sei, não voltará
Pois nem terra, nem coração existem.*

*Carlos Drummond de Andrade
1984*

Agradecimentos

É um desafio agradecer a todas as pessoas que me apoiaram de alguma forma durante o mestrado acadêmico. Início esse texto agradecendo primeiramente a Deus, por me prover perseverança e saúde. Agradeço a Ele também pelo privilégio de conhecer pessoas especiais, que além de estabelecer relações profissionais, se tornaram grandes amigos, dos quais certamente não teria conseguido sem cada um deles.

Agradeço à minha família, que sempre me apoiou e acreditou na minha capacidade.

Dedico esse estudo à minha mãe que nunca me desampara, pelo amor incondicional que me fortalece a cada dia.

À Prof. Dra. Maria Josefa Santos Yabe pela excelente orientação neste estudo, por acreditar no meu potencial, além da amizade e confiança. A minha formação profissional e pessoal é resultado da ótima líder que eu tive durante esses anos, sempre estimulando o avanço do aluno.

A todos os colegas do LEEAA pelo suporte e colaboração, e ao Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária (LAPA) pela infraestrutura e equipamentos utilizados. Gostaria de agradecer especialmente à Cecília Sacramento, Barbara Kroetz e Thais Mazziero, e aos alunos de iniciação científica Matheus Godoy e Marcela Arroyo.

Ao pessoal técnico do Laboratório de Solos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Londrina, e ao Laboratório de Manejo de Solos– Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ao Professor Dr. Alexandre Urbano pela colaboração, principalmente no refinamento Rietveld. À Prof. Dra. Gizilene Maria de Carvalho pela colaboração nos conceitos cinéticos.

Aos professores do programa de Pós Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina.

À CAPES pela concessão de bolsa de mestrado, e a todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a conclusão dessa etapa de minha vida.

RESUMO

No maior desastre socioambiental do Brasil, 5/11/2015, uma barragem de mineração de ferro em MG se rompeu. Aproximadamente 50 milhões de m³ de resíduo de mineração foram liberados na bacia do Rio Doce, causando a destruição do vilarejo Bento Rodrigues. Uma enorme pluma marrom de Lama se espalhou por todo o Rio Doce até Regência no litoral do Espírito Santo. Diante da importância do impacto sofrido pela bacia, surge a questão sobre o tempo necessário para a restauração do equilíbrio nas águas da bacia. Foi proposto portanto um estudo cinético de longo termo com amostras de sedimento e Lama, além de análises físico-químicas e morfológicas de amostras de Lama, solo, sedimento e água do Rio Doce, para avaliar o comportamento dos metais ao longo do tempo a partir de sorção/dessorção fracionada e modelagem matemática. A concentração retida na fase sólida foi calculada a partir de balanço de massas para avaliar o comportamento do metal ao longo dos dias, e posteriormente aplicadas equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Fe e Si, elementos majoritários na Lama, são referentes a hematita e goetita, e ao quartzo, respectivamente, na composição mineral principal. As amostras de sedimento apresentaram baixa quantidade de matéria orgânica, característica arenosa e baixos valores de superfície específica; esses fatores associados à concentração acima da média histórica de íons Mn²⁺, Pb²⁺ e As⁵⁺ na água da bacia do Rio Doce, promovem sua mobilidade ao longo da bacia. O fator de sorção/dessorção ($F_{S/D}$), calculado a cada intervalo de tempo, mostrou mobilização em t_{16} (1656 h) para todos os íons, exceto Cu e Fe, pontuando a hidrólise de Al³⁺ como contributiva para a diminuição do pH e a dessorção de íons metálicos, atingindo $F_{S/D}$ de -197 para Pb, -10,9 para Ag e -10,4 para Cd. A faixa de variação do $F_{S/D}$ indicou que íons Mn²⁺, Ag⁺ e Cd²⁺ podem ser mobilizados em aproximadamente 80, 89 e 57 vezes mais do que sua concentração inicial, respectivamente. Baixas constantes de velocidade de dessorção foram obtidas, resultando em altos valores para tempo de meia vida ($t_{1/2}$). Nesse contexto, foi possível observar que mesmo após 2, 4 e 48 anos ainda pode ocorrer liberação de Mn²⁺, Ag⁺ e Cd²⁺ para o meio aquático. Embora não se tenha observado alta concentração de íons tóxicos na água do Rio Doce, a mobilização metálica, em exceção ao natural, exerce pressão sobre a contaminação ao longo da bacia, causando prejuízos sem precedentes. Portanto, o monitoramento e medidas de controle da bacia são imprescindíveis.

Palavras-chave: desastre no Rio Doce, resíduo de mineração, avaliação ambiental, mobilização de metais, cinética de dessorção.

FRACHINI, Emilli Caroline Garcia. **TRANSPORT OF INORGANIC CHEMICAL SPECIES IN THE DOCE RIVER WATERSHED**. 116p. Universidade Estadual de Londrina, LONDRINA, 2018.

ABSTRACT

In the biggest socio-environmental disaster occurred in Brazil, on November 5th 2015, an iron mine dam from Minas Gerais broke up. Around 50 million m³ of mud were spilled out into Doce River basin and wrecked Bento Rodrigues township. Then, a huge brown plume of mud and mining waste spread out along the entire length of the Doce River until Regência city, Espírito Santo coast, Brazil. Given the importance of the impact suffered by the basin, herein, the question arises as to the time required to equilibrium in the waters of the basin. Therefore, a long-term kinetic study was proposed with sediment and mud samples, as well as physical chemical and morphological analyses of mud, soil, sediment and river water samples to assess toxic metal behavior from fractional sorption/desorption and mathematical modeling. The sorbed concentration was calculated by mass balance to evaluate the metal behavior over time and later applied pseudo-first and pseudo-second order kinetics equations. Fe and Si, the major elements in the mud, are related to hematite and goethite, and the quartz as main mineral composition, respectively. Sediments samples showed low organic matter content, sandy feature and low specific surface values; these factors associated to the concentration above of the Mn²⁺, Pb²⁺ e As⁵⁺ historic average in Doce River, push their mobilization through the basin. Sorption/desorption factor ($F_{S/D}$), calculated from each time interval, showed mobilization in t_{16} (1656 h) for all ions, except for Cu and Fe, scoring the Al³⁺ hydrolysis as contributing to the decrease in pH, favoring the desorption of metal ions, with $F_{S/D}$ up to -197 for Pb, -10,9 for Ag and -10,4 for Cd. The range of $F_{S/D}$ indicated that Mn²⁺, Ag⁺ and Cd²⁺ ions can be mobilized approximately 80, 89 and 57 times more than their initial concentration, respectively. Low desorption rate constants resulted in high values for half-life ($t_{1/2}$). In this context, it is possible to note that even after 2, 4 and 48 years, Mn²⁺, Ag⁺ and Cd²⁺ can still be released to the aquatic system. Although no high toxic metal concentration was observed in Doce River water, the metal mobilization, beyond the natural, exerts pressure on the contamination along the river basin, causing unprecedented damage. Therefore, monitoring and control actions on the basin are required.

Keywords: Doce River disaster, mining sludge, environmental assess, metal mobilization, desorption kinetics.

Lista de Figuras

2.1	Calha principal da bacia hidrográfica do Rio Doce. Adaptada de (ANA, 2017) .	20
2.2	Vista aérea da barragem do Germano, Fundão e Santarém após o rompimento da barragem do Fundão (ANA, 2016)	24
2.3	Vista aérea do distrito de Bento Rodrigues antes (12/2014) e depois (2018) do acidente Fonte: (GOOGLE, 2017).	25
2.4	Vias de exposição de contaminantes aos seres humanos. Fonte: (KLAASSEN, 2013)	27
2.5	Ciclagem de materiais em sistemas aquáticos. Fonte: Adaptada de (STUMM; MORGAN, 2012)	30
2.6	Mecanismos de sorção de metais em fase sólida, complexação de esfera interna e externa. Fonte: (THOMPSON; GOYNE, 2012)	31
2.7	Representação esquemática do comprimento de ligação de complexação de externa (a) e esfera interna (b) de íons catiônicos com o oxigênio; o comprimento de ligação é dado em angstroms. Fonte: (SPOSITO, 2008)	32
2.8	Intervalo de tempo de reações químicas em solos e sedimentos Fonte:(SELIM, 2014)	32
2.9	Etapas do processo sortivo na fase sólida de solos e sedimentos (SPARKS, 2003, 2013), sendo (a) e (b) representações diferentes dos mesmos processos.	33
2.10	Ilustração de um gráfico de decaimento exponencial da concentração de uma espécie química partir do tempo de meia vida.	36
3.1	Pontos de amostragem ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce. Adaptada de ANA (2017), Google (2017).	39
3.2	Representação esquemática do procedimento experimental de dessorção fracionada.	44
4.1	Difratograma de raios X da amostra de Lama coletados ao longo da Bacia do Rio Doce aplicando o Refinamento pelo método Rietveld.	50

4.2	Difratograma de raios X das amostras de sedimento coletados ao longo da Bacia do Rio Doce aplicando o Refinamento pelo método Rietveld.	51
4.3	Porcentagem (m/m) de cada fração mineral nas amostras de sedimento e Lama obtida por DRX.	52
4.4	Porcentagem (m/m) de cada fração mineral nas amostras de sedimento e Lama obtida por DRX.	53
4.5	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da lama da mineração coletada em Bento Rodrigues: (a)150x, 30kV (b) 1500x, 30kV (c) 6000x, 30kV	54
4.6	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de sedimento (A) SD-3 e (B) SD-5, para representar as amostras de sedimento na Bacia do Rio Doce.	55
4.7	Comportamento cinético de Mn em algumas amostras de sedimento do Rio Doce. Mn:Lama e Mn:SD-8 descrevem cinética de dessorção; Mn:SD-4 e Mn:SD-5 descrevem cinética de sorção.	60
4.8	Comportamento cinético de Cd em algumas amostras de sedimento do Rio Doce. Comportamento de sorção inicialmente e em seguida o comportamento de dessorção.	61
4.9	Comportamento cinético de Ag em algumas amostras de sedimento do Rio Doce: Comportamento de dessorção de Ag em dois tipos de sítios de interação para Ag:SD-3 e Ag:SD-4.	62
4.10	Comportamento cinético de sorção de Al, Cu e Fe em algumas amostras de sedimento do Rio Doce. Dessorção pontual de Al no t_{16} na Lama.	63
4.11	Comportamento cinético de Pb em algumas amostras de sedimento do Rio Doce. Dessorção pontual de Pb no t_{16} nas amostras.	64
4.12	pH das alíquotas da cinética em t_1 - t_{25} nas amostras SD-0 – SD-4 e Lama.	68
4.13	pH das alíquotas da cinética em t_1 - t_{25} nas amostras SD-5 – SD-8.	69
4.14	Comportamento cinético de dessorção de Mn^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.	72
4.15	Comportamento cinético de dessorção de Mn^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.	73

4.16	Comportamento cinético de dessorção de Ag^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.	75
4.17	Comportamento cinético de dessorção de Ag^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.	76
4.18	Comportamento cinético de dessorção de Cd^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.	78
4.19	Comportamento cinético de dessorção de Cd^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.	79
4.20	Representação da porção do sedimento (0–10 cm) no Rio Doce. Fonte: Adaptado de (DALLAPICOLA, 2015).	81
4.21	Tempo total de liberação (horas) de Mn a partir da concentração inicial nas amostras até 2 mg kg^{-1} de Mn, considerando tempo de meia vida $t_{1/2}$ obtido pela equação de pseudo-primeira ordem.	83
4.22	Tempo total de liberação (horas) de Ag a partir da concentração inicial nas amostras até $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ag, considerando tempo de meia vida $t_{1/2}$ obtido pela equação de pseudo-primeira ordem.	84
4.23	Tempo total de liberação (horas) de Cd a partir da concentração inicial nas amostras até $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd, considerando tempo de meia vida $t_{1/2}$ obtido pela equação de pseudo-primeira ordem.	85
5.1	Diagrama de Pourbaix	100
5.2	Diagrama de Pourbaix	101
5.1	Difratograma de raios X das amostras de sedimento coletados ao longo da Bacia do Rio Doce aplicando o Refinamento pelo método Rietveld.	103
5.1	Comportamento cinético de dessorção de Mn^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.	105
5.2	Comportamento cinético de dessorção de Ag^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.	106
5.3	Comportamento cinético de dessorção de Cd^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.	107
5.4	Comportamento cinético de dessorção de Mn^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.	108

5.5	Comportamento cinético de dessorção de Ag^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.	109
5.6	Comportamento cinético de dessorção de Cd^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.	110
5.1	Ponto P_0 , Parque das Andorinhas e P_1 , Rio Gualaxo do Norte.	111
5.2	Vilarejo de Bento Rodrigues.	112
5.3	Ponto P_3 e P_5	113
5.4	Ponto P_5 , Baguari.	114
5.5	Ponto P_8 , Foz do Rio Doce, e P_9 , litoral de Regência.	115
5.6	Areia do litoral de Regência, ES.	116

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de análise e aquisição para quantificação de metais por ICP-MS . . .	40
3.2	Parâmetros de análise para determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido nas amostras de água de rio e carbono orgânico total nas amostras de lama, solo e sedimento.	41
3.3	Parâmetros para digestão das amostras por microondas	42
4.1	pH, turbidez (UNT) , condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e carbono orgânico dissolvido–COD (mg L^{-1}) para as amostras de água ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce	47
4.2	Quantificação de alguns elementos em amostras de água da bacia hidrográfica do Rio Doce por ICP-MS (mg L^{-1}) e limite máximo permitido (LMP– mg L^{-1}) (CONAMA, 2005) para Classe 2 de águas doces (C2D) e salinas (C2S).	48
4.3	Elementos majoritários a partir da análise de EDXRF nas amostras da Lama e da areia do litoral de Regência (m/m)	49
4.4	Parâmetros físico-químicos das amostras de sedimento e da Lama de mineração coletadas ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce: COT–Carbono Orgânico Total (%), SE–superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), pH em H_2O , $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, e em KCl, pH_{KCl}	55
4.5	Distribuição granulométrica (%) para a amostra de Lama.	56
4.6	Metais majoritários nas amostras de sedimento do Rio Doce e resíduo de mineração quantificados por ICP-MS (mg kg^{-1}); limite máximo permitido (LMP– mg kg^{-1}) pelo CONAMA para material dragado.	57
4.7	Parâmetros físico-químicos das amostras de solo coletadas ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce: COT–Carbono Orgânico Total (%), SE–superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), pH em H_2O , $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, e em KCl, pH_{KCl} , CTC–Capacidade de troca catiônica (meq kg^{-1}), e distribuição granulométrica (Areia, Silte e Argila em % – m/m).	59

4.8	Variação dos fatores de sorção e dessorção ($F_{S/D}$) do estudo cinético de metais nas amostras de sedimento da bacia hidrográfica do Rio Doce (t_1 a t_{25} , exceto t_{16}). Valores positivos e negativos correspondem à sorção e dessorção, respectivamente.	66
4.9	Fatores de sorção e dessorção ($F_{S/D}$) do t_{16} do estudo cinético de metais nas amostras de sedimento da bacia hidrográfica do Rio Doce. Valores positivos e negativos correspondem à sorção e dessorção, respectivamente.	66
4.10	Parâmetros cinéticos para dessorção de Mn^{2+} aplicando equação de pseudo segunda-ordem não linear e pseudo-primeira ordem: k —constante cinética de dessorção; h —constante cinética inicial de dessorção; qe —constante de equilíbrio; $t_{1/2}$ —tempo de meia vida; R^2 —coeficiente de determinação.	74
4.11	Parâmetros cinéticos para dessorção de Ag^+ aplicando equação de pseudo-segunda ordem linear, não linear e pseudo-primeira ordem: k —constante cinética de dessorção; h —constante cinética inicial de dessorção; qe —constante de equilíbrio; $t_{1/2}$ —tempo de meia vida; R^2 —coeficiente de determinação.	77
4.12	Parâmetros cinéticos para dessorção de Cd^{2+} aplicando equação de pseudo-segunda ordem linear e não linear: k —constante cinética de dessorção; h —constante cinética inicial de dessorção; qe —constante de equilíbrio; $t_{1/2}$ —tempo de meia vida; R^2 —coeficiente de determinação.	80
4.13	Tempo total de liberação (horas) de Mn^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} considerando tempo de meia vida $t_{1/2}$ obtido pela equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.	86
5.1	Propriedades dos metais, raio iônico (pm), raio hidratado (Å), constante de hidrólise (K_a) e Eletronegatividade.	102

Lista de abreviações e siglas

ANA Agência Nacional de Águas

ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BET Brunauer, Emmelt, Teller

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT Carbono Orgânico Total

COD Carbono Orgânico Dissolvido

CTC Capacidade de Troca Catiônica

DAM Drenagem Ácida de Minas

DRX Difração de Raio X

EDXRF Energy Dispersive X-ray Fluorescence

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

IGAM Instituto Mineiro de Gestão das Águas

IQA Índice de Qualidade de Água

LMP Limite Máximo Permitido

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

NTU Unidade Nefelométrica de Turbidez

OIT Organização Internacional do Trabalho

ONU Organização das Nações Unidas

PIB Produto Interno Bruto

SE Superfície Específica

SMP Shoemaker, Mac lean e Pratt

UPGRH's Unidades de Planejamento e Gestão dos Recursos Hídricos

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de abreviações e siglas

1	Introdução	18
2	Revisão Bibliográfica	20
2.1	Bacia Hidrográfica do Rio Doce	20
2.2	Mineração	22
2.3	O acidente	24
2.4	Toxicidade	26
2.5	Transporte de metais no ambiente	28
2.6	Cinética de sorção-dessorção	31
3	Parte Experimental	38
3.1	Amostragem	38
3.2	Caracterização da amostra	40
3.2.1	pH	40
3.2.2	Turbidez e Condutividade elétrica	40
3.2.3	Potencial Redox	41
3.2.4	Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT)	41
3.2.5	Digestão	41

3.2.6	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF)	42
3.2.7	Difração de Raios X (DRX)	42
3.2.8	Superfície Específica (SE)	42
3.2.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.2.10	Análise Granulométrica	43
3.2.11	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	43
3.3	Cinética de sorção-dessorção	44
4	Resultados e Discussão	46
4.1	Caracterização	46
4.1.1	Água do Rio Doce	46
4.1.2	Resíduo da mineração (Lama) e Sedimentos	49
4.1.3	Solo	58
4.2	Cinética	59
4.2.1	Modelagem Matemática da Cinética de Dessorção	70
5	Conclusões	87
	Referências	89
	Apêndice A	100
	Apêndice B	102
	Apêndice C	103
	Apêndice D	104
	Anexo	111

1 Introdução

Nos últimos anos a mineração tem se apresentado como uma atividade positiva na economia brasileira (CAVUSGIL; KARDES, 2013; INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERACÃO IBRAM, 2015). No entanto, a ampla apropriação da natureza, a perda ecológica, paisagística, e a produção de toneladas de passivo ambiental são desvantagens dessa atividade, despertando diversos conflitos socioambientais. O passivo ambiental é disposto em barragens de contenção a céu aberto, e é composto principalmente por sílica, minerais e metais tóxicos (DOMINGUES; BOSON; ALIPAZ, 2006; HUDSON-EDWARDS; JAMIESON; LOTTERMOSER, 2011)

No dia 5 de novembro de 2015 ocorreu o maior desastre socioambiental do Brasil, quando uma barragem de contenção da mineradora Samarco S.A se rompeu, atingindo o vilarejo de Bento Rodrigues e posteriormente a bacia hidrográfica do Rio Doce. Aproximadamente 50 milhões de m³ de resíduo foram liberados, causando a destruição da fauna e da flora local. O vilarejo de Bento Rodrigues foi dizimado, acarretando a morte de 19 habitantes (MILANEZ; LOSEKANN, 2016).

Após a liberação desse resíduo, foi constatada alta concentração de metais na água do rio, principalmente de Fe, Mn e Al (MILANEZ; LOSEKANN, 2016). Espécies metálicas podem causar efeitos deletérios nos organismos vivos, mesmo em concentrações mínimas. A bioacumulação desses íons podem influenciar no crescimento das plantas e provocar distúrbios nos seres humanos (KLAASSEN, 2013; KHALIL et al., 2015). Disponibilizados ao ambiente, os metais podem ser mobilizados ao longo da bacia ou retidos na fase sólida. Esses processos são extremamente complexos, considerando a heterogeneidade dos solos e sedimentos. A dinâmica de transporte entre as fases sólida/líquida depende de diferentes fatores, como a característica da matriz ambiental, sua capacidade de retenção de íons, assim como as propriedades do metal (ESSINGTON, 2015).

O transporte e o destino no ambiente são descritos por processos de imobilização e liberação de espécies químicas, os quais podem ocorrer a longo prazo. A taxa de transferência de massa é fundamental para compreender o comportamento de metais, bem como avaliar o risco ambiental. Nesse caso, a aplicação de modelos cinéticos permite determinar a constante de velocidade de retenção ou liberação de tais substâncias (SELIM, 2014).

Considerando que o maior desastre do Brasil atingiu a bacia hidrográfica do Rio Doce, a qual tem grande importância econômica, social e ambiental, o objetivo desse estudo foi avaliar a dinâmica a longo prazo de espécies inorgânicas a partir do resíduo de mineração e do sedimento do rio aplicando modelagem matemática. A partir da sorção/dessorção sequencial, o intuito foi determinar um fator de mobilização de espécies metálicas, e em seguida estabelecer a constante de velocidade dos metais ao longo do Rio Doce, buscando estimar um tempo de restauração do equilíbrio de espécies químicas inorgânicas na bacia.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Bacia Hidrográfica do Rio Doce

A bacia hidrográfica do Rio Doce percorre aproximadamente 850 km entre os estados de Minas Gerais e Espírito Santo; nasce na Serra do Espinhaço e da Mantiqueira, e deságua no Oceano Atlântico, no município de Regência (ES)(Figura 2.1). O Rio Doce abastece 230 municípios, sendo que 202 estão em Minas Gerais e 28 no Espírito Santo. Em Minas Gerais, a bacia é dividida em Unidades de Planejamento e Gestão dos Recursos Hídricos (UPGRHs), correspondentes às seguintes bacias: Rio Piranga, Piracicaba, Santo Antônio, Suaçuí, Caratinga e Manhuaçu. No Espírito Santo subdivide-se em apenas três: Rio Guandu, Santa Maria do Doce e São José (IGAM, INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS, 2015). Essas unidades foram criadas com o objetivo de planejar e direcionar as ações do estado sobre a bacia.

Figura 2.1 – Calha principal da bacia hidrográfica do Rio Doce. Adaptada de (ANA, 2017)



A calha principal da bacia é subdividida em alto, médio e baixo curso. O alto curso limita-se desde as cabeceiras até a foz do rio Matipó, o médio desde a confluência desse rio até a divisa de MG/ES e o baixo até a foz do Rio Doce. A área de drenagem na bacia corresponde a 86.715 km², na qual 86% pertencem ao Estado de Minas Gerais. O

bioma predominante na maior parte dessa bacia é Mata Atlântica, a qual possui grande diversidade na biota. Em toda a extensão encontram-se diversas estruturas geológicas, baixa sinuosidade, anastomosados (presença de relevo), canais meandrantés e presença de ilhas. Além disso, a bacia possui característica arenosa em seu leito. O solo predominante na bacia é Latossolo Vermelho Amarelo e Argissolo Vermelho. O latossolo vermelho amarelo pode ser considerado distrófico e com alta saturação de alumínio, enquanto que no argissolo vermelho são encontradas argilas de baixa atividade (PIRH, 2010; ANA, 2016).

Conforme a Resolução CNRH nº 91/2008, a água do Rio Doce é enquadrada na Classe 2, a qual pode ser destinada ao abastecimento público após tratamento convencional, à proteção de animais aquáticos, irrigação e recreação de contato primário (CONAMA, 2005; ANA, 2016). O Índice de Qualidade das Águas (IQA) foi classificado como médio e bom, sendo que fontes antrópicas podem ter contribuído para essa classificação (IGAM, INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS, 2015). O uso inadequado dos solos e o desmatamento, somados à liberação dos resíduos industriais e urbanos têm causado forte erosão e sucessivo assoreamento dos rios, o que colabora para a diminuição do IQA (PIRH, 2010). As principais atividades econômicas do sistema de drenagem são o abastecimento público, irrigação, agropecuária, mineração e geração de energia elétrica (PIRH, 2010). De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2017) a bacia possui 10 usinas hidrelétricas (UHEs), sendo 4 delas localizadas no Rio Doce e 6 em seus afluentes.

Em algumas unidades de planejamento foi constatado que padrões de qualidade de água foram alterados para águas doces de Classe 2 entre 1997 e 2008, como Mn, Al e Fe. Valores acima do permitido podem estar relacionados à geologia regional. No entanto, a situação é agravada pela forte influência da mineração. Metais como Cu e Pb também estavam em nível superior ao da legislação, provavelmente decorrente de agroquímicos e efluentes industriais, como a Metalurgia (PIRH, 2010).

A industrialização ao redor da bacia do Rio Doce teve início na década de 30 com a chegada de uma rede ferroviária, que em seguida teve forte influência na instalação da indústria siderúrgica, conhecida como Vale do Aço (COELHO, 2009). Esse desenvolvimento gerou modificações consideráveis na região ao longo dos anos, sendo que atualmente apenas 27% do território possuem cobertura vegetal nativa. A extração da cobertura do solo é realizada principalmente por mineradoras, que têm forte atuação no estado, destacando-se extração de minérios de ferro. As maiores produtoras de minério de ferro no Brasil estão localizadas em Minas Gerais: Vale e Samarco Mineração (ANA, 2016).

2.2 Mineração

A atividade mineira teve início no Brasil por volta do século XVII, com a descoberta das minas de ouro nas regiões de Minas Gerais, Mato Grosso e Goiás. Esse cenário na economia brasileira ocorreu devido à deficiência no setor açucareiro, de modo que a extração de minérios foi considerada uma fonte de renda lucrativa. O ciclo do ouro, como foi denominada essa época, promoveu vantagens e desvantagens para a colônia, como, a migração de pessoas para a região centro-sul, intensificação do trabalho escravo e aumento do mercado interno (SIMONSEN, 2005).

Ao longo do tempo a importância dessa atividade não foi minimizada, mas tornou-se indispensável, tanto no cotidiano da sociedade, como na economia do país. Entre os anos de 2001 e 2011 a produção de minérios cresceu 550%, assim como a contribuição no PIB (produto interno bruto) cresceu aproximadamente 156%. Em 2011 aproximadamente US\$50 milhões de minérios foram exportados, com US\$41,817 milhões provenientes da mineração de ferro (IBRAM, 2012b; BITTENCOURT, 2013). Em 2012, a exportação no setor mineral diminuiu. No entanto, a contribuição de minério de ferro prevaleceu com aproximadamente 80% (IBRAM, 2012a). Com o passar dos anos esse número cresceu, atingindo em 2016 US\$21 bilhões em exportação de minérios, dos quais US\$13 bilhões foram resultantes do minério de ferro (IBRAM., 2017). O Brasil ocupa uma posição de destaque, com o terceiro lugar na produção de minério de ferro (U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2015). O estado de Minas Gerais concentra a maior parte dessa produção. Em 2014, foi responsável por 51,6% das exportações, seguido pelo Pará com 32% (INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERACÃO IBRAM, 2015).

A mineração é considerada uma atividade que extrai substâncias minerais a partir de recursos naturais. O ferro, por exemplo, é extraído das rochas e transportado para o britador primário para reduzir o tamanho das rochas em aproximadamente 20 mm, iniciando a etapa de beneficiamento. Em seguida, passa por um peneirador, separando em três tamanhos diferentes: granulado, material com 0,6 a 5,0 cm de diâmetro, *sinter-feed*, com até 0,6 cm de diâmetro e *pellet-feed*, partículas finas que passam por aglomeração e são transformadas em pelotas. Esses materiais são transportados até os silos, onde são descarregados nos vagões. O minério de ferro é exportado/importado e comercializado para indústrias siderúrgicas (VALE, 2017).

É importante salientar que a grande demanda dessa produção gera quantidade abundante de rejeitos, dispostos a céu aberto em barragens de contenção, que se tornam passivos ambientais. Um dos problemas que se destaca no processo de mineração no estado de Minas

Gerais é a contaminação dos sistemas aquáticos pela liberação de metais. A contaminação por essas espécies, além de promover impactos ambientais, gera também impactos sociais e efeitos prejudiciais à saúde, principalmente nas comunidades circunvizinhas (BRAGA et al., 2007; BARENYS et al., 2014; LI et al., 2014; LOPES et al., 2015).

Os rejeitos são constituídos por minério, ganga, carvão, rochas, cinzas, e principalmente por metais considerados tóxicos, tais como Ag, Pb, Cd, As, Zn (HUDSON-EDWARDS; JAMIESON; LOTTERMOSER, 2011; TAYLOR et al., 2014). Podem conter também FeS_2 , que pela ação de microorganismos e oxigênio, forma ácido sulfúrico, facilitando o transporte de metais entre os compartimentos ambientais. Esse processo é chamado de drenagem ácida de minas (DAM), e é responsável por grande parte da contaminação de sistemas aquáticos (SIMÓN et al., 2001; HUDSON-EDWARDS; JAMIESON; LOTTERMOSER, 2011; KOSSOFF et al., 2014; SIMATE; NDLOVU, 2014; KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017)

Diversos autores (GUEDES et al., 2005; RODRIGUES, 2012; RODRIGUES et al., 2015; VICQ et al., 2015) avaliaram a ocorrência de elementos como Fe, Zn, As, Pb, Mn, Ba, Cu, Cr, Cd na região, obtendo valores relevantes de óxidos e hidróxidos de ferro. A presença de óxidos e hidróxidos de ferro pode ser relacionada aos rejeitos da mineração, compostos principalmente por hematita e goetita (PIRES et al., 2003; BEIRIGO, 2009). E tem sido demonstrado que os rejeitos de barragem de mineração possuem a capacidade de imobilizar elementos contaminantes (GEEN; ROBERTSON; LECKIE, 1994; PIREs et al., 2003; RODRIGUES et al., 2014; BIDONE et al., 2016). Além disso, espécies contaminantes como, As, Cd, Pb (TAYLOR et al., 2014), Cr, Cu (SUN et al., 2016), e Hg (TANG et al., 2017), podem estar associadas ao material particulado liberado. Os particulados representam um sério risco para a saúde dos trabalhadores e demais habitantes da região, podendo causar doenças respiratórias e cardiovasculares pela inalação da poeira através do trato respiratório (CSAVINA et al., 2012).

A mineração pode causar grave impacto ambiental e destruição irreversível. Como exemplo, em 1942 na China, uma explosão de gás de uma mina de carvão deixou 1572 pessoas mortas e alta quantidade de material particulado na região. Ainda pode-se citar a Catástrofe de Courrières, França–1906, deixando 1099 vítimas, além do pior desastre de mineração na Turquia em 2014, com a explosão de uma mina de carvão, deixando 245 mortos devido à liberação de CO na atmosfera (DHILLON, 2010; NEVILLE, 1978). No Brasil, 350.000 m³ de rejeitos foram liberados em Itabirito em 1986, deixando 7 vítimas. Também em 2007, houve o rompimento de uma barragem de mineração de bauxita, liberando 2 milhões de m³ de resíduo no Rio Muriaé (MG) e em alguns municípios (ANA, 2016), com severos danos ambientais. E assim, a cada época surgem novos desastres relacionados à atividade mineira, considerada pela Organização Internacional do Trabalho (OIT) a atividade que mais oferece

risco de acidentes (ORGANIZATION, 2017).

2.3 O acidente

Em 5 de novembro de 2015, a barragem de Fundão (Figura 2.2) da Samarco Mineradora S.A (uma associação entre a Vale e a anglo-australiana BHP Billiton) rompeu, e aproximadamente 50 milhões de m³ de rejeitos da atividade de extração e beneficiamento de ferro foram liberados, dizimando o distrito de Bento Rodrigues, o Rio Gualaxo do Norte, Rio do Carmo e posteriormente o Rio Doce (IBAMA, 2015). O rejeito percorreu 663 km, causando grande impacto ambiental, social e econômico. O rompimento é considerado o maior desastre socioambiental do país, causando a destruição de residências, pessoas feridas e vítimas fatais. A intensidade da turbidez provocou a morte da flora e da fauna da região atingida, além de suspender o funcionamento de usinas hidrelétricas que forneciam energia elétrica para as cidades circunvizinhas. Atividades comerciais, como a pesca foram comprometidas, assim como as plantações em áreas rurais. Os sobreviventes ficaram desabrigados e sem abastecimento público em algumas áreas que dependiam do Rio Doce (FERNANDES et al., 2016; LOPES; MORAIS; BARBIERI, 2016). Na Figura 2.3 pode ser observado o distrito de Bento Rodrigues antes e depois do desastre.

Figura 2.2 – Vista aérea da barragem do Germano, Fundão e Santarém após o rompimento da barragem do Fundão (ANA, 2016)



A grande quantidade de rejeitos acumulados, devido ao aumento da produção nos últimos

Figura 2.3 – Vista aérea do distrito de Bento Rodrigues antes (12/2014) e depois (2018) do acidente Fonte: (GOOGLE, 2017).



anos, seria uma das hipóteses do rompimento da barragem. Estima-se que houve um aumento de 37% na produção de minério no último ano. Investigações preliminares alegam que abalos sísmicos, fiscalização deficiente pelos órgãos governamentais, assim como irregularidades na construção e manutenção da barragem podem estar relacionadas ao rompimento (AGURTO-DETZEL et al., 2016; COSTA; FELIPPE; REIS, 2016; LOPES, 2016). Após o desastre, órgãos responsáveis pelo monitoramento e controle ambiental, como por exemplo, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Instituto Mineiro de Gestão das Águas e a Agência Nacional das Águas, iniciaram análises para avaliar o impacto ambiental. De acordo com o Laudo Técnico realizado pelo IBAMA, o rejeito de mineração pode afetar o solo da região ao longo do tempo, modificando o pH do meio, conseqüentemente, mudando o ecossistema original e dificultando o desenvolvimento das espécies. Outra hipótese é o empobrecimento dos solos, uma vez que a lama é pobre em matéria orgânica. Dessa maneira, a lama sobre o solo dificultará a permeabilidade da água. Os organismos aquáticos que não foram soterrados pelo resíduo, morreram devido ao aumento da turbidez, que impediu o processo de fotossíntese. Além disso, o excesso de lama causou colapamento das brânquias (IBAMA, 2015).

Os processos geomorfológicos do sistema fluvial também foram comprometidos devido à passagem de uma camada intensa e espessa de lama, inviabilizando a deposição natural dos sedimentos (MILANEZ; LOSEKANN, 2016). Os resíduos liberados são compostos principalmente de óxido de ferro e sílica. No entanto, além do Fe foram encontrados Mn, Al, As, Cd, Pb, Cr, Hg, Ni e Cu com concentração acima do limite máximo permitido pela Resolução 357/2005 do CONAMA (CONAMA, 2005) na coluna d'água após a passagem da pluma de turbidez. Também foi constatada alteração nos demais parâmetros, como condutividade, flu-

oreto, fósforo total, sólidos suspensos, sólidos totais dissolvidos e cloro residual total (IBAMA, 2015; IGAM, 2015). De acordo com o monitoramento realizado pelo IGAM em outubro/2016, a concentração de metais na coluna d'água diminuiu consideravelmente. No entanto Fe, Al e Mn ainda são preocupantes, permanecendo acima dos limites estabelecidos (IGAM, 2016b).

2.4 Toxicidade

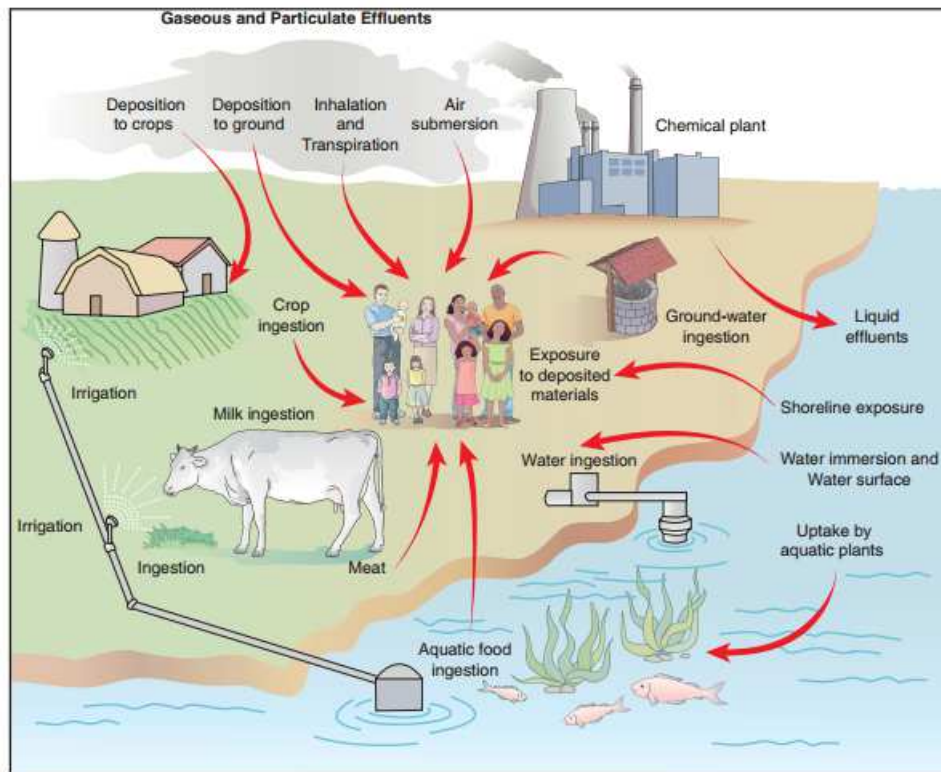
Diversos desastres ambientais envolvendo metais já ocorreram no mundo. Na década de 30 uma empresa de agrotóxico se instalou em Minamata (Japão) e descartava resíduos contendo metilmercúrio na Baía de Minamata. As anomalias e mortes começaram a surgir em 1956, provavelmente pelo consumo de peixe contaminado. O mal de Minamata, como era conhecida a anomalia, causava fraqueza muscular, deficiências visuais, dificuldades de fala e paralisia (HARADA, 1995). No Brasil, operários de uma mineradora e os habitantes da cidade de Santo Amaro da Purificação (Bahia) foram afetados pela exposição intensa ao chumbo. Alguns casos foram diagnosticados como saturnismo, afetando o desenvolvimento físico e mental (CARVALHO et al., 1987).

A toxicidade dos metais está relacionada com a capacidade de se associarem às enzimas, modificando a estrutura das proteínas e outras macromoléculas biológicas. Os sítios ativos de grupos sulfidrilas podem ter sua conformação alterada a partir da entrada de espécies metálicas. O enxofre apresenta alta afinidade de interação com cátions, no qual o metal pode formar ligações do tipo R-S-M-S-R (R:grupo alquila, S:enxofre e M:metal), formando um composto estável e insolúvel. Dessa maneira, pode ocorrer inativação ou bloqueio de biomoléculas essenciais, prejudicando as funções celulares (KLAASSEN, 2013). No caso de intoxicação de Cd, p.ex., pode ocorrer substituição de cálcio no organismo, provocando debilidade óssea, doença conhecida como Itai-Itai (VUKICEVIC, 2012).

Dentre os diferentes contaminantes, metais como Cd, Pb, Hg, Cu, Fe, Zn (JAKIMSKA et al., 2011; GAETE et al., 2017), entre outros, merecem destaque devido à habilidade de bioacumulação e persistência no organismo, além de serem metabolicamente não degradáveis (LUO, 2015). A exposição a esses contaminantes propaga-se por diferentes vias. Na Figura 2.4 é possível identificar alguns caminhos pelos quais essas espécies podem ser mobilizadas até atingir os seres humanos. O acúmulo gradual de um contaminante pela cadeia trófica pode ser uma via de exposição; processo denominado biomagnificação.

A toxidez também é influenciada por fatores exógenos, como a idade, alimentação e o contato periódico com metais tóxicos. A principal via de exposição em crianças é por meio do alimento, além de possuírem maior absorção gastrointestinal de metais comparado aos adultos

Figura 2.4 – Vias de exposição de contaminantes aos seres humanos. Fonte: (KLAASSEN, 2013)



(KLAASSEN, 2013). De acordo com ATSDR (ATSDR, 2008), foi observada disfunção óssea em crianças que ingeriam medicamentos contendo alumínio, devido ao bloqueio da absorção de fosfato. Além disso, esse metal também é encontrado no leite materno em quantidade mínima, na fórmula infantil à base de soja ($0,46\text{-}0,93\text{ mg L}^{-1}$) e na fórmula infantil à base de leite ($0,058\text{-}0,15\text{ mg L}^{-1}$).

A distribuição das espécies de um metal também é um fator de risco, alterando o nível de toxidez. O As trivalente possui maior toxicidade em razão da maior reatividade por compostos contendo enxofre. É importante ressaltar que a exposição mesmo em baixas concentrações é suficiente para causar efeitos deletérios (KLAASSEN, 2013). Em contrapartida, metais como Mn e Fe são tóxicos em altos níveis de exposição. Neal e Zheng (2015) sugerem que a exposição ao Mn pode provocar a ocorrência de doenças neurodegenerativas. O excesso desse elemento influencia na liberação de dopamina, resultando em sintomas neurológicos similares aos da doença de Parkinson. Aschner, Erikson e Dorman (2005) demonstraram a neurotoxicidade por Mn a partir de água de poço no Japão em concentrações de $1,8\text{-}14\text{ mg L}^{-1}$. Mn também pode causar doenças cardiovasculares, disfunções renais e respiratórias (NEAL; ZHENG, 2015; ATSDR, 2012).

Distúrbios no sistema nervoso também podem ser causados por excesso de Fe, Al e Cu

(DUSEK et al., 2015; KUMAR; GILL, 2009). Diversas pesquisas têm relacionado a doença de Alzheimer com o acúmulo de Al nas proteínas do cérebro, mas não há evidência conclusiva (SHAW; TOMLJENOVIC, 2013). Disfunções no sistema respiratório e fribrose também foram observadas em trabalhadores expostos ao alumínio (ATSDR, 2008). Embora Fe e Cu sejam elementos essenciais, o consumo diário não pode ultrapassar 10 mg (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015; KLAASSEN, 2013). Efeitos adversos, como distúrbios gastrointestinais até mesmo necrose hepática podem indicar excesso de cobre no organismo. O acúmulo de Fe pode estar relacionado à arteriosclerose e doença cardíaca isquêmica, bem como doenças cardiovasculares. Além disso, pode acarretar em hemocromatose, na qual esse elemento se deposita em tecidos do coração, fígado e pâncreas (BREWER, 2009; KLAASSEN, 2013). Em casos extremos, como a exposição crônica de Ag, também pode ocorrer acúmulo desse metal nos tecidos, causando argiria (HADRUP; LAM, 2014).

Os metais desempenham funções importantes no corpo humano, de tal modo que a ausência também pode provocar efeitos prejudiciais e até mesmo letal. No entanto, muitas espécies metálicas podem atuar em reações redox alterando a conformação de proteínas, como do DNA. Tais elementos podem ocupar sítios específicos em sistemas biológicos e causar estresse oxidativo. Esses mecanismos são fundamentais no processo de mutagenicidade e carcinogenicidade (KASPRZAK, 2002). Dessa maneira, o monitoramento e a avaliação de risco ambiental se tornam indispensáveis, uma vez que fontes antrópicas liberam essas substâncias indiscriminadamente.

2.5 Transporte de metais no ambiente

Em meados de 1948, H.S.Thompson e J.Thomas Way confirmaram a dinâmica que existe entre a fase líquida e sólida, quando em contato, hipótese não considerada por alguns cientistas. Esses estudos afirmaram a mobilização e retenção de nutrientes no solo, assim como demonstraram a influência da fração mineral e da matéria orgânica nesses mecanismos. Tais pesquisas foram fundamentais para a produção agrícola, e base para os estudos de transporte de contaminantes, como espécies metálicas em compartimentos ambientais (THOMPSON; GOYNE, 2012).

Ao atingirem sistemas aquáticos, os metais podem permanecer livres no sistema ou ser complexados com componentes de solos e sedimentos, compartimentos que funcionam como filtros naturais, retendo diferentes contaminantes (Figura 2.5). O solo é composto por três fases: sólida, líquida e gasosa. A sólida é constituída principalmente por materiais inorgânicos e matéria orgânica (ESSINGTON, 2015).

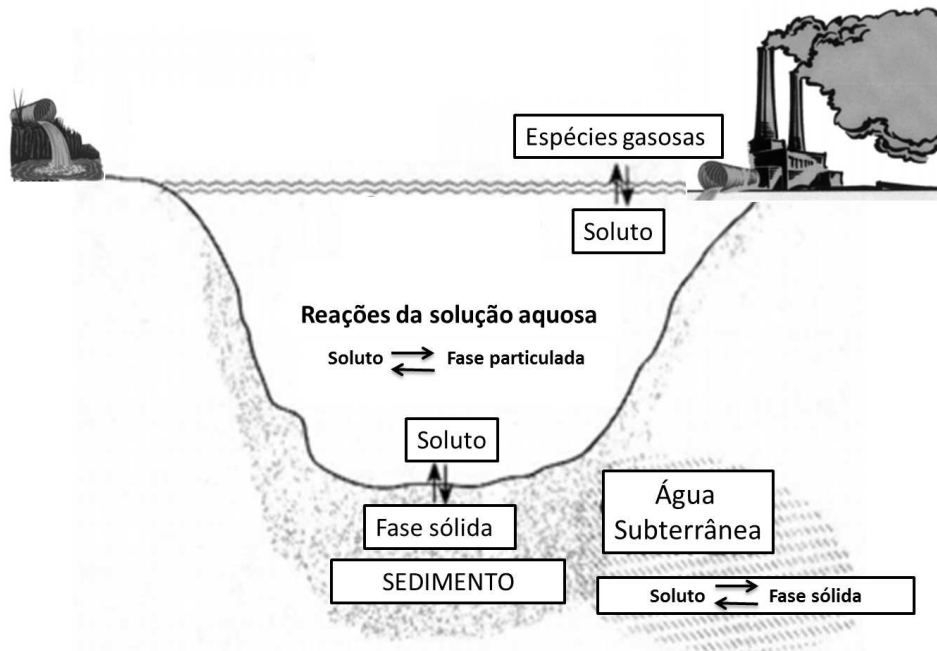
A matéria orgânica é composta por substâncias húmicas, englobando moléculas orgânicas biogênicas; e não húmicas, que envolve proteínas, carboidratos e gorduras. As substâncias húmicas são heterogêneas, amorfas, cor amarela a negra, de alta massa molar e podem ser subdivididas em ácidos húmicos, fúlvicos e humina. Essas substâncias podem controlar os processos químicos do solo/sedimento, podendo ocorrer troca iônica, adsorção, quelação, coagulação, precipitação e complexação. Para elucidar esses processos o termo sorção é empregado, e descreve fenômenos de interação sorvente/sorvato como Forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, transferência de carga, quimiossorção, interações de dipolo, entre outros. A contribuição da matéria orgânica na retenção de metais é relevante, mesmo presente em baixas quantidades no solo. A matéria orgânica representa aproximadamente 80% da capacidade de troca catiônica do solo. Além disso, possui maior área superficial em relação aos argilominerais (ESSINGTON, 2015; SPARKS, 2003).

Dentre os minerais, o quartzo se apresenta majoritariamente na maioria dos solos, mas é inerte em relação às espécies químicas. No entanto, a fração mineral que mais contribui para os processos sortivos são os minerais de argila, devido à sua maior área superficial e tamanho de partícula (SPARKS, 2003; PENDIAS, 2010; ESSINGTON, 2015). Além dos minerais de argila, há outras frações – silicatos primários, carbonatos/sulfatos e os óxidos (hidróxidos) metálicos. Os silicatos primários são resultado da fragmentação e intemperismo da rocha mãe, e os óxidos são encontrados na forma de hematita, goethita, gibbsita, ferridrita, entre outros (SPOSITO, 2008). Lafuente et al. (2008) avaliaram a sorção competitiva de metais, e observaram que a mineralogia do solo é o fator determinante para a retenção. Covelo, Vega e Andrade (2007) também demonstraram a capacidade de sorção de solos devido aos minerais como óxido de ferro, caulinita e vermiculita, bem como a matéria orgânica.

Os grupos superficiais da fase sólida podem ser carboxila, carbonila, fenólico, hidroxila, entre outros. A interação entre uma espécie da solução e um grupo funcional do solo é denominada de complexação superficial. Na complexação de esfera interna não há intermediários na interação sorvato/sorvente, predominando ligações covalentes. Na complexação de esfera externa a ligação é mediada por uma molécula de água, na qual predominam ligações eletrostáticas (Figura 2.6). A facilidade de mobilização de um íon por complexação de esfera externa se deve à maior extensão de ligação, de maneira que é necessária menor energia para romper e liberar a espécie metálica, como demonstrado na Figura 2.7 (SPARKS, 2003; SPOSITO, 2008).

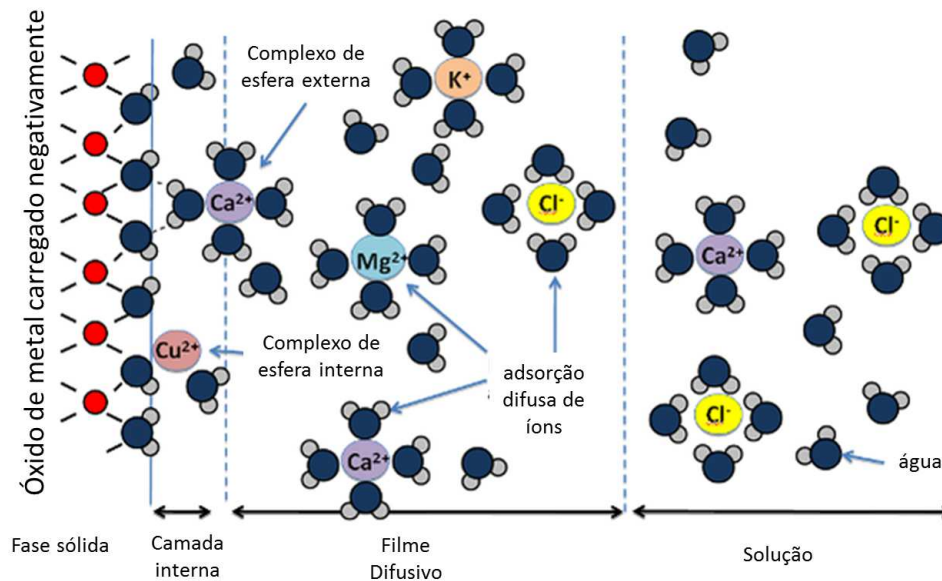
Outros parâmetros que regulam esses fenômenos sortivos são pH, capacidade de troca iônica, composição iônica do sistema, capacidade de complexação, entre outros (PENDIAS, 2010). Em valores elevados de pH há menor competição dos íons hidrônio e espécies metálicas

Figura 2.5 – Ciclagem de materiais em sistemas aquáticos. Fonte: Adaptada de (STUMM; MORGAN, 2012)



pelo sítio de sorção, favorecendo a sorção de cátions (FIJALKOWSKI et al., 2012). Da mesma maneira, a composição iônica influencia na competição pelo sítio sortivo; força iônica baixa viabiliza o processo de sorção (SELIM, 2012). Além dos atributos da matriz ambiental, as propriedades dos sorvato são fundamentais para compreender os processos químicos do solo. A princípio, o tamanho do raio e a carga nuclear efetiva são características determinantes nas discussões sobre a capacidade de complexação. Outra abordagem importante é a relação de ácido e base, proposta por Pearson (1966). Nesse contexto, ácidos duros são íons de raio pequeno e estado de oxidação elevado, enquanto ácidos moles possuem maior raio e menor estado de oxidação. Dessa maneira um ácido mole, como o Cd^{2+} , tem preferência por agrupamentos CO e RS^- , que funcionam como bases moles, de baixa eletronegatividade e tendência a sofrer oxidação (MELO; ALLEONI, 2009). Tais parâmetros influenciam consideravelmente na biodisponibilidade, transporte e destino de espécies contaminantes em compartimentos ambientais.

Figura 2.6 – Mecanismos de sorção de metais em fase sólida, complexação de esfera interna e externa. Fonte: (THOMPSON; GOYNE, 2012)



2.6 Cinética de sorção-dessorção

O transporte de metais no ambiente pode ser analisado por estudos de retenção e liberação de suas espécies, sendo a compreensão do processo de dessorção tão importante quanto o de sorção. Na maioria das reações a dessorção prolonga-se por períodos longos quando comparada à sorção, podendo se estender por meses, denominada dessorção de longo termo. A modelagem matemática pode ser empregada para descrever um fenômeno a partir de equações cinéticas; nesse caso: sorção e dessorção de espécies contaminantes sobre matrizes ambientais, como solo e sedimento.

Os processos sortivos ocorrem em uma extensa faixa de tempo, em escala de milissegundos a anos. Portanto, estudos cinéticos são ferramentas importantes para previsão e avaliação de risco de contaminantes em compartimentos ambientais (SELIM, 2014). Alguns mecanismos de sorção são apresentados na Figura 2.8 com a escala de tempo na qual geralmente ocorrem.

A escolha do melhor método experimental utilizado para obter os parâmetros cinéticos é um fator extremamente importante, sendo que os procedimentos possuem vantagens e limitações. Muitos métodos experimentais são utilizados em estudo cinético de sistemas ambientais, destacando-se: método de relaxamento, método em fluxo e método em batelada. Um fator importante é a escala de tempo. O método de relaxamento, p.ex., é utilizado para reações rápidas. No entanto, a maior parte dos processos de sorção com solo e sedimento ocorre em longos períodos de tempo. No método em fluxo, o soluto passa continuamente pela coluna de fase sólida, com a retirada de alíquotas em tempos predeterminados. Uma

Figura 2.7 – Representação esquemática do comprimento de ligação de complexação de externa (a) e esfera interna (b) de íons catiônicos com o oxigênio; o comprimento de ligação é dado em angstroms. Fonte: (SPOSITO, 2008)

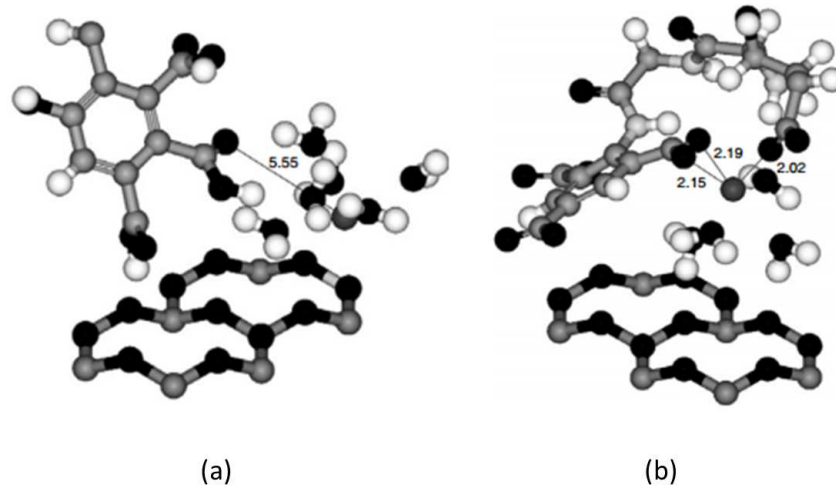
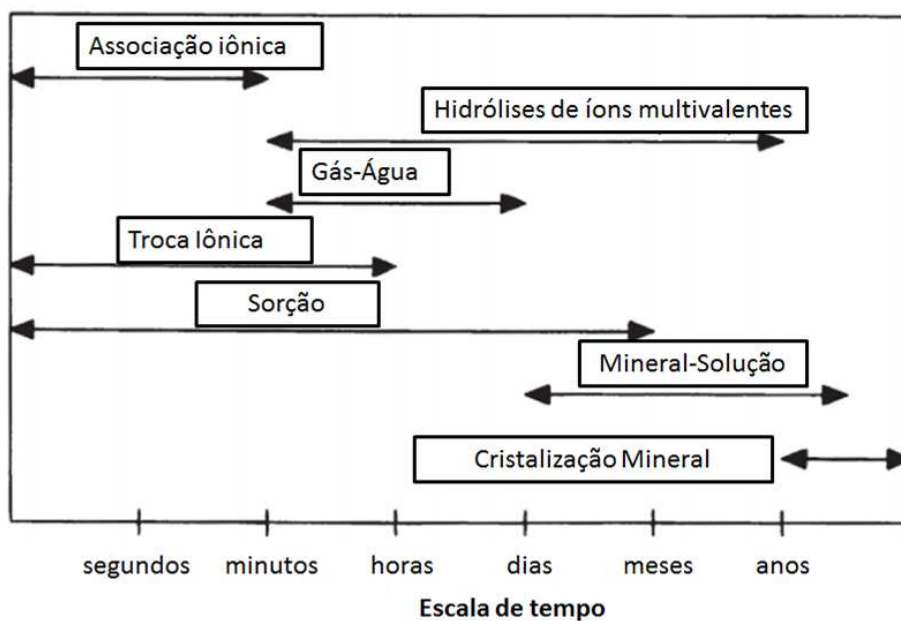


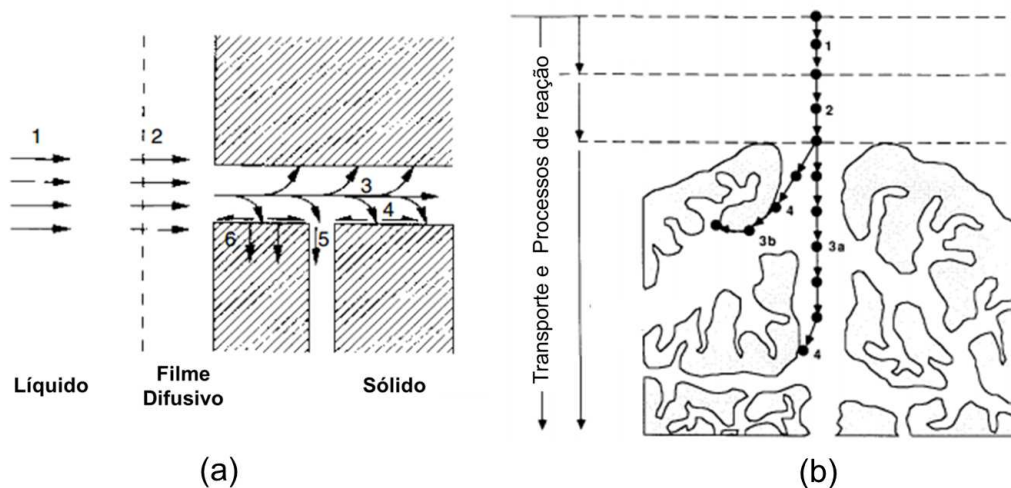
Figura 2.8 – Intervalo de tempo de reações químicas em solos e sedimentos Fonte:(SELIM, 2014)



das vantagens desse procedimento é a fácil automação, minimizando os erros operacionais. Em contrapartida, o método em batelada é de fácil manipulação, baixo custo, e capaz de eliminar o filme fino construído na interface sólido/líquido. Além disso, esse procedimento tem maior controle de parâmetros, como pH e força iônica. Uma das desvantagens é a possível alteração na distribuição dos íons entre a fase sólida e líquida, devido aos efeitos eletrocinéticos causados pela centrífuga (SPARKS, 2013).

A cinética dos processos químicos do solo incluem diversas etapas, na qual cada etapa pode ocorrer de maneira isolada ou simultânea. A etapa 1 é a mobilidade através da fase líquida; no segundo momento há transporte pelo filme difusivo na interface sólido/líquido. A terceira etapa se refere ao processo de difusão nos macroporos, enquanto a quarta etapa é a difusão superficial nas paredes dos poros. Na etapa 5 o íon se difunde nos microporos da fase sólida e na 6 ocorre a difusão no sólido (SPARKS, 2003, 2013). Esses processos são fatores limitantes da constante de velocidade da reação. O processo que ocorre através do filme difusivo e a troca iônica na superfície, p.ex., se refere a reações rápidas, enquanto os processos que envolvem difusão nos microporos e através das partículas podem ser estabelecidos como etapa lenta. As etapas são apresentadas na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Etapas do processo sortivo na fase sólida de solos e sedimentos (SPARKS, 2003, 2013), sendo (a) e (b) representações diferentes dos mesmos processos.



O estudo cinético em solos e sedimentos se torna complexo devido à heterogeneidade dos componentes da fase sólida, a qual possui materiais inorgânicos e orgânicos de reatividades distintas. Os modelos cinéticos são capazes de descrever o comportamento de espécies químicas em matrizes ambientais. Diferentes modelos têm sido empregados para estabelecer um tempo de equilíbrio em processos de retenção máxima. Essa abordagem pode ser utilizada para prever sorção e dessorção de íons metálicos por modelos já estabelecidos, como as equações de primeira ordem, segunda ordem, ordem zero, Elovich e modelo de difusão

intrapartícula. As expressões são obtidas por equações integradas, seguindo a lei de ação das massas (TABATABAI et al., 2005). Existem fatores que influenciam na ordem da reação, como por ex. força iônica, temperatura e pH. Uma vez que esses parâmetros são mantidos constantes a equação de primeira ordem é denominada pseudo-primeira ordem, tal como segunda ordem para pseudo-segunda ordem.

A equação de pseudo-primeira ordem foi proposta por Lagergren (1898) (Eq's. 2.1 a 2.3) na adsorção de ácido oxálico e ácido malônico sobre carvão vegetal. Essa equação tem sido aplicada em diversos estudos de sorção, envolvendo principalmente sorventes inorgânicos e íons potencialmente tóxicos em fase aquosa (QIU et al., 2009).

$$\frac{d(q_t)}{d(t)} = k.(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Integrando a 2.1:

Equação não linear:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k.t}) \quad (2.2)$$

Equação Linear:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k.t \quad (2.3)$$

sendo q_e e q_t (mg kg^{-1}) a capacidade de sorção no equilíbrio no tempo t (hora) e k , a constante de velocidade da reação (hora^{-1}). No caso deste estudo, q_e e q_t (mg kg^{-1}) são a capacidade de dessorção no equilíbrio e no tempo t (hora) e k , a constante de velocidade de dessorção (hora^{-1})

A reação de pseudo primeira ordem está associada à ocupação de um tipo de sítio sortivo. Posteriormente, foi estabelecido um modelo relacionado a dois tipos de sítios sortivos com energias distintas, chamado de pseudo-segunda ordem (RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2006). Considerando a complexidade de matrizes ambientais, ocorre sorção de íons metálicos por diferentes vias mecanísticas, e diferentes energias de interação (SPARKS, 2013). A reação de pseudo-segunda ordem foi determinada por Ho e McKay (1998), e pode ser utilizada para reação de cátions divalentes em materiais polares e soluções aquosas, bem como em ligações de caráter covalente (QIU et al., 2009). A Equação 2.4 apresenta a reação de um íon divalente interagindo com dois sítios sortivos (LASHEEN; AMMAR; IBRAHIM, 2012).



É possível aplicar a equação não linear e linear, apresentadas na Eqs. 2.6 e 2.7. No

entanto, a conversão da forma não linear para a linear pode alterar o erro estrutural e a variância, bem como a normalidade dos mínimos quadrados. Como consequência, os parâmetros cinéticos são alterados. Dessa maneira, a aplicação da equação não linear é mais adequada (HAMIDI; ARSALANE; HALIM, 2012; SHUKLA; KISKU et al., 2015).

$$\frac{d(q_t)}{d(t)} = k(qe - q_t)^2 \quad (2.5)$$

Integrando a 2.5:

Equação não linear:

$$q_t = \frac{qe^2 \cdot k \cdot t}{1 + k \cdot qe \cdot t} \quad (2.6)$$

Equação linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (2.7)$$

sendo qe e q_t (mg kg^{-1}) a capacidade de sorção (dessorção) no equilíbrio e no tempo t (hora) e k , a constante de velocidade ($\text{kg mg}^{-1} \text{ hora}^{-1}$). Também pode ser calculado outro fator, denominado constante de velocidade inicial ($h - \text{mg kg}^{-1} \text{ hora}^{-1}$), pela Eq. 2.8. A constante de velocidade inicial determina a taxa de dessorção na primeira etapa do comportamento cinético.

$$h = qe^2 \cdot k \quad (2.8)$$

Outros modelos utilizados são Difusão Intrapartícula e Elovich, representados pelas Eq's. 2.9 e 2.10, respectivamente.

$$q_t = k \cdot t^{1/2} + C \quad (2.9)$$

na qual k é a constante de difusão ($\text{mg kg}^{-1} \text{ hora}^{-0.5}$) e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão ou espessura da camada limite (mg kg^{-1}). O modelo difusão intrapartícula foi proposto por Weber e Morris (1963) e os autores constataram que a concentração do analito é proporcional ao $t^{1/2}$.

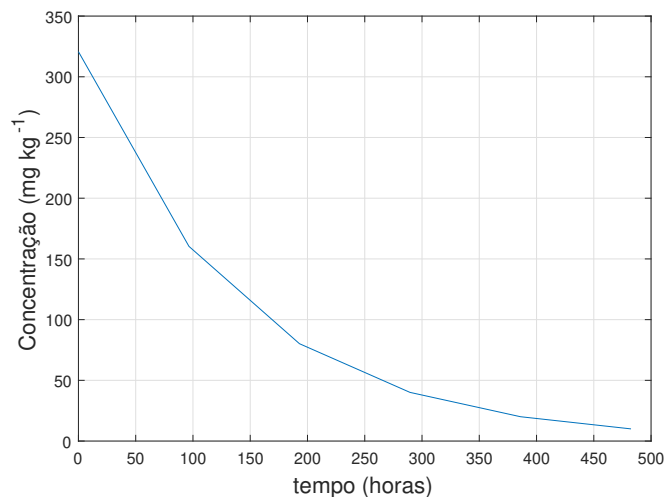
$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \left(\frac{1}{b}\right) \cdot \ln(t) \quad (2.10)$$

na qual α é a taxa de dessorção inicial ($\text{mg kg}^{-1} \text{ hora}^{-1}$), β é a constante de dessorção (mg kg^{-1}). Essa equação de foi proposta na quimiossorção de gás em fase sólida (MCLINTOCK,

1967). Recentemente, tem sido aplicada para diferentes espécies em meio aquoso (INYANG; ONWAWOMA; BAE, 2016).

Um parâmetro fundamental obtido por modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem é o tempo de meia vida ($t_{1/2}$), que pode ser explicado como o decaimento exponencial de metade da quantidade de matéria por intervalo de tempo, como no exemplo da Figura 2.10. Geralmente, esse conceito é utilizado em desintegração radiotativa. No entanto, pode ser empregado na avaliação do transporte e destino de contaminantes no ambiente (THIBODEAUX; MACKAY, 2010).

Figura 2.10 – Ilustração de um gráfico de decaimento exponencial da concentração de uma espécie química partir do tempo de meia vida.



O $t_{1/2}$ para reações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem pode ser calculado a partir das Eq's 2.11 e 2.12, respectivamente (SPARKS, 2003).

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (2.11)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_i} \quad (2.12)$$

sendo C_i a concentração inicial de íon metálico no compartimento avaliado.

A escolha do modelo cinético a ser utilizado vai depender da afinidade de interação sorvato/sorvente e dos mecanismos envolvidos (QIU et al., 2009). O emprego de um modelo permite determinar a taxa de sorção/dessorção (constante de velocidade) e tempo de meia-vida. E portanto, avaliar o risco ambiental por intervalo de tempo. Dessa maneira, o objetivo desse estudo é simular as condições de liberação de íons metálicos da lama e do sedimento para a água do Rio Doce a partir de procedimentos experimentais de dessorção fracionada.

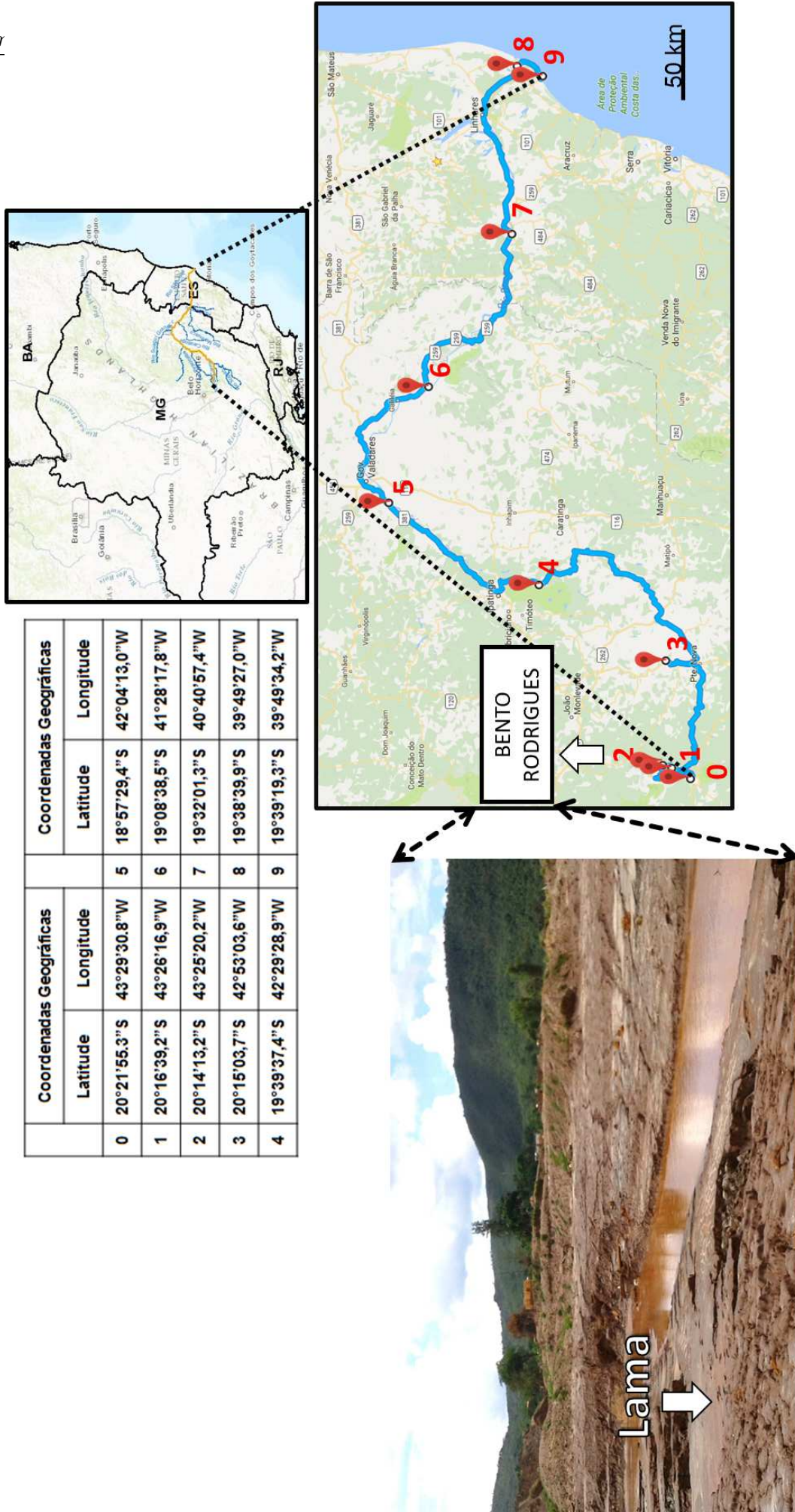
Pretende-se estimar um tempo de dessorção de íons potencialmente tóxicos para que a bacia hidrográfica do Rio Doce atinja níveis de concentração compatíveis com a regulamentação nacional para águas naturais.

3 Parte Experimental

3.1 Amostragem

As amostras de solo (SL-0 a SL-8), sedimento do fundo de rio (SD-0 a SD-8) e água (W_0 à W_9) foram coletadas 5 meses após o acidente, em dez pontos estabelecidos ao longo do Rio Gualaxo do Norte e da bacia hidrográfica do Rio Doce (W_9 se refere ao Litoral de Regência), nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo. As amostras de solo foram coletadas em locais não atingidos pela lama de mineração. Também foi coletado o resíduo da mineração (Lama) liberado no ambiente na cidade de Bento Rodrigues. Os pontos de coleta foram escolhidos de acordo com os pontos de monitoramento de outros órgãos ambientais. Além disso, esses pontos foram selecionados em segmentos de aproximadamente 100 km para obter uma visão geral das propriedades das amostras de toda a bacia, apresentados de acordo com o mapa da Figura 3.1. O ponto 0 está situado no Parque das Andorinhas, nascente do Rio Gualaxo do Norte, local não impactado pelo acidente. No momento da amostragem foi medido o pH e a temperatura da água do rio. No ponto 9 foram coletadas apenas a água do mar e a areia do litoral.

Figura 3.1 – Pontos de amostragem ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce. Adaptada de ANA (2017), Google (2017).



As amostras de solo foram coletadas com auxílio de um trado manual na profundidade de 20 cm. As amostras de sedimento foram coletadas utilizando tubos de PVC de 7,5 cm de diâmetro. As amostras de água foram coletadas, e acidificadas com HNO₃ 65% ultrapuro e posterior análise em ICP-MS (Varian 820MS) para quantificação de metais; os parâmetros de análise são apresentados na Tabela 3.1. Todas as amostras foram acomodadas em bolsas térmicas com gelo, para conservá-las durante o percurso.

Tabela 3.1 – Parâmetros de análise e aquisição para quantificação de metais por ICP-MS

Parâmetros do instrumento		Parâmetros de aquisição	
Tempo de amostragem	30s	Tempo de intervalo	0.84 s
Nebulizador	0.21 L min ⁻¹	Replicata	10
Plasma	Argônio	Taxa do gás	17 L min ⁻¹

3.2 Caracterização da amostra

As amostras de sedimento foram extratificadas em frações de 5,0 cm. Cada fração do sedimento, amostras de solo e lama foram homogeneizadas, secas em estufa de ar circulante, pulverizadas, peneiradas em malha de ferro de 2,0 mm e estocadas em frascos de polietileno para minimizar as possíveis interações. Em seguida, a fração superficial (0-5 cm) do sedimento, a lama e as amostras de solo foram submetidas a análises de parâmetros físico-químicos, e realizado o estudo cinético com o segmento superficial do sedimento e a lama de mineração.

3.2.1 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) das amostras de solo, sedimento e Lama foi medido em KCl 1,0 mol L⁻¹ e em água, em solução 1:2,5. A suspensão foi agitada, e depois do repouso por aproximadamente uma hora foi realizada a medição potenciométrica com um potenciômetro MARCONI-PA200. A carga líquida dos colóides foi determinada a partir da diferença de pH_{KCl} e pH_{H₂O}. A medida de pH para as amostras da água do rio também foi realizada.

3.2.2 Turbidez e Condutividade elétrica

A turbidez da água do rio foi determinada pelo método nefelométrico com o padrão Formazina 4000±40 NTU (SpecSol), tubidímetro PoliControl AP2000. A condutividade

elétrica foi medida com auxílio de um condutivímetro Tecnal NCA150 e padrão de $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$ (ARNOLD; LENORE, 1992).

3.2.3 Potencial Redox

Para medidas de potencial de redução foi utilizado um eletrodo combinado Ag/AgCl e Pt. Previamente, para avaliar a sensibilidade do eletrodo, foi utilizada uma solução padrão denominada Zobell. Essa solução foi preparada a partir de 7,4557 g de KCl, 1,4080 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,0975 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e diluída para 1000 mL (NORDSTROM; WILDE, 2005).

3.2.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT)

Foram filtrados aproximadamente 25 mL de amostras de água do rio; as amostras foram acidificadas a $\text{pH} < 2$ e a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinada por $\text{TOC-V}_{\text{CSH/CSN}}$. As amostras de solo, sedimento e Lama foram secas em estufa a 50°C e a concentração de carbono orgânico total foi determinada por $\text{TOC-V}_{\text{CSH/CSN}}$. Os parâmetros de análise são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros de análise para determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido nas amostras de água de rio e carbono orgânico total nas amostras de lama, solo e sedimento.

COD		
Gás	Temperatura	Calibração
Ar sintético	680 ($^\circ\text{C}$)	1000 mg L^{-1} C/L de Hidrogênio Ftalato de Potássio
Limite de detecção	Tempo de medida	Volume de injeção
4 $\mu\text{g L}^{-1}$	3 minutos	10–2000 μL
COT		
Gás	Temperatura	Calibração
Ar sintético e O_2	900 ($^\circ\text{C}$)	1000 mg L^{-1} C/L Glicose
Faixa de medição	Tempo de medida	Massa de amostra
0,1–30 mg C	6 minutos	1,0 grama

3.2.5 Digestão

A digestão ácida das amostras de solo, sedimento e Lama foi assistida por radiação microondas (Milestone-High Performance Microwave Digestion-Ethos One), utilizando 250 mg de amostra em 8,0 mL de HNO_3 e 2,0 mL de H_2O . Em seguida, a solução foi filtrada em papel filtro, o volume aferido com água Milli-Q até 50,0 mL e filtrado em membrana de

0,22 μm (nylon). Os parâmetros são apresentados na Tabela 3.3. Após esse procedimento, foi realizada análise de metais por ICP-MS (Varian 820MS) (FLORES, 2014).

Tabela 3.3 – Parâmetros para digestão das amostras por microondas

Rampa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	6	1200	-80
2	5	1200	80
3	7	1200	80–120
4	5	1200	120
5	15	1200	120–210
6	15	1200	210

3.2.6 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF)

As amostras de solo, sedimento e Lama foram analisadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDXRF-SHIMADZU720). Essa técnica indicou a proporção dos elementos presentes nas amostras, caracterizando os compartimentos estudados. A análise foi realizada no modo quali-quantitativo, durante 100 segundos usando um colimador de 10 mm, tensão de 50 kV e 13 μA de Ti-U. Para Na-Sc foi aplicada uma tensão de 15 kV e 202 μA .

3.2.7 Difração de Raios X (DRX)

Foram realizadas análises de difração de raios X para as amostras de sedimento e Lama, utilizando um difratômetro modelo X'Pert PRO MPD (PANalytical, Almelo, Holanda) com radiação de Cu ($K\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), 40 kV, 30 mA. 2Θ variando de 5° a 75° , em intervalos de 0.031° com passo de tempo de 2 segundos. O método de refinamento Rietveld foi aplicado para as amostras utilizando o software *X'Pert HighScore* para análise quantitativa de fases.

3.2.8 Superfície Específica (SE)

Aproximadamente 0,30 g das amostras de solo, sedimento e Lama foram secas a 110°C em suportes de vidro no próprio instrumento. Posteriormente, esses suportes juntamente com as amostras foram fixados em uma das saídas do instrumento e foi realizada a adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K para determinação da superfície específica por meio do método BET (Brunauer, Emmett, Teller) com o instrumento Quantachrome NOVA 1200e. A faixa de pressão relativa P/P_0 utilizada foi de 0,05 a 0,30 com uma molécula de secção transversal de $0,162 \text{ nm}^2$. Após o término da isoterma de dessorção, a amostra foi pesada novamente, e

foi normalizado o valor da superfície específica a partir da diferença das massas no início e no fim do procedimento (LU et al., 2014).

3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram fixadas sobre *stubs* de alumínio (porta amostras) com uma fita de carbono dupla face. Posteriormente, foram revestidas com uma camada de ouro de 20 nm de espessura, quantidade suficiente para obtenção de imagens de alta resolução. O procedimento de pulverização catódica foi realizado por um metalizador (Bal-Tec, modelo Sputter Coater SCD 050, Canonsburg, EUA). A morfologia do resíduo de mineração e sedimentos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Quanta 200-FEI, Philips, Oregon, EUA) com 30 kV de tensão.

3.2.10 Análise Granulométrica

A dispersão total das amostras de solo e Lama foi analisada pelo método da pipeta. O procedimento foi realizado adicionando 100 mL de água, 10 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ (agente dispersante) em 20 gramas da amostra; a solução foi mantida em agitação por 16 horas. Em seguida, a solução foi conduzida para uma proveta (capacidade 1L), o volume foi completado com água destilada até 1000 mL e a solução foi homogeneizada durante 30 segundos. Após 4 minutos, foi coletada uma alíquota de 10 mL a 10 cm de profundidade em um béquer. Essa porção determina a fração argila + silte. Após quatro horas de repouso foi coletada outra alíquota de 10 mL de 5 cm de profundidade para a determinação de argila. Os béqueres foram mantidos em estufa a 50°C durante 24 horas, e posteriormente foi determinada a diferença de massa para obter resultados da porcentagem de argila e argila + silte. A porcentagem de areia foi determinada por diferença de massa (EMBRAPA, 2011).

$$\text{Argila} + \text{Areia} + \text{Silte} = 100\%$$

3.2.11 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

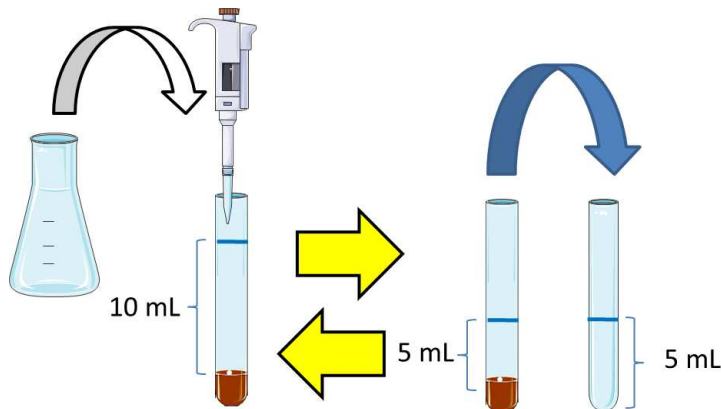
A Capacidade de Troca Catiônica Total para as amostras de solo foi determinada a partir dos cátions trocáveis do solo (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, H⁺ e Al³⁺). Na extração de Ca²⁺ e Mg²⁺ foi utilizado KCl 1,0 mol L⁻¹, e titulação complexométrica com EDTA para quantificação. Na determinação de K⁺ foi utilizado um extrator à base de H₂SO₄ e HCl, extrator Mehlich. Após o repouso foram adicionados 10 mL de solução STM (à base de molibdato) e posterior quantificação em fotômetro de chama. Para extrair Al³⁺ e H⁺ foi utilizado CaCl₂ 0,01 mol

L⁻¹; posteriormente ao período de repouso foram acrescentados 5,0 mL da solução SMP (Shoemaker, Mac lean e Pratt) e a quantificação potenciométrica foi realizada.

3.3 Cinética de sorção-dessorção

O estudo cinético foi realizado com as amostras de sedimento e Lama, adicionando 1,00 g de amostra em 10 mL da água do ponto W₀. A solução foi deixada em agitação, *end-over-end* em 30 rpm. Uma dessorção fracionada (Figura 3.2) foi efetuada com substituição parcial da solução, com reposição de 5,0 mL de água da nascente do rio (W₀; amostra referência). As alíquotas foram retiradas em 25 tempos diferentes (1, 3, 6, 18, 24, 48, 120, 240, 360, 480, 600, 720, 840, 1128, 1368, 1656, 1896, 2160, 2400, 1640, 2880, 3144, 3360, 3648, 3864 horas), filtradas em membrana 0,22 μm e analisadas quantitativamente por ICP-MS.

Figura 3.2 – Representação esquemática do procedimento experimental de dessorção fracionada.



Neste estudo foi proposto um balanço de massas para calcular a concentração sorvida (C_{sorb}) dos metais em cada tempo (Eq. 3.3), uma vez que em cada substituição da solução há introdução de íons metálicos no ensaio. O balanço de massas considera que a quantidade de íons sorvidos no tempo $n - 1$ ($C_{sorb,n-1}$) mais a quantidade inicial adicionada (C_i) deve ser igual à quantidade de íons sorvidos na próxima etapa ($C_{sorb,n}$) + a concentração em equilíbrio ($C_{eq,n}$), cumprindo a lei das massas, de acordo com a Eq. 3.1. Neste caso, a concentração inicial ($C_{i,n}$) é a soma da $C_{eq,n-1} + C_{W_0}$ (concentração de metais na água do rio do ponto referência W₀), Eq. 3.2.

$$C_{sorb,n-1} \cdot m + C_i \cdot V = C_{sorb,n} \cdot m + C_{eq,n} \cdot V \quad (3.1)$$

$$C_i = \frac{C_{W_0} + C_{eq,n-1}}{2} \quad (3.2)$$

Rearranjando as Eq.3.1 e 3.2

$$C_{sorb,n} = C_{sorb,n-1} + P\left[\left(\frac{C_{W_0} + C_{eq,n-1}}{2}\right) - C_{eq,n}\right] \quad (3.3)$$

sendo m , a massa de sedimento (kg), V , o volume total da solução (L) e P ($L \text{ kg}^{-1}$) é a razão entre o volume da solução e a massa de sedimento.

Em seguida, a modelagem matemática foi realizada a partir da ferramenta *cftool* do *software* MatLabTMR2010a. Diferentes modelos cinéticos foram aplicados, principalmente modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, apenas para os íons móveis, uma vez que o objetivo é avaliar o processo de mobilização. A determinação da constante de velocidade de dessorção permitiu calcular o tempo de meia vida $t_{1/2}$, e posteriormente utilizando a modelagem matemática, foi possível construir gráficos do decaimento total de Mn, Ag e Cd dos sedimentos até atingir níveis compatíveis com a regulamentação nacional para águas superficiais.

Outro parâmetro foi calculado utilizando os dados da concentração de íons na fase líquida obtidos por ICP-MS em cada etapa do processo de sorção/dessorção fracionada. O cálculo do fator de sorção/dessorção ($F_{S/D}$) foi realizado de acordo com a Eq. 3.4, considerando a concentração inicial de metais em cada intervalo de tempo. Na resposta, o sinal (+) significa fator de sorção e o sinal (-) significa dessorção.

$$F_{S/D} = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \quad (3.4)$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização

4.1.1 Água do Rio Doce

De acordo com a Resolução 357 do CONAMA para Classe 2 de águas doces e águas salinas, não houve alteração relevante no pH da água do rio, variando de 6,27 e 7,54. Além disso, a média histórica antes do evento está entre 6,8 e 7,2 (IGAM, 2017). No entanto, a turbidez atinge valores acima do limite permitido (100 UNT) – de 137 a 1002 UNT– exceto para as amostras W_0 , W_6 , W_7 e W_9 (CONAMA, 2005; ANA, 2016). Segundo documentos do Instituto Mineiro de gestão de Águas (IGAM), é possível identificar a contaminação e a alteração do ambiente após o rompimento da barragem, já que a média histórica de turbidez prévia ao evento variou de 42,7 a 70,3 UNT ao longo da bacia do Rio Doce. Em relação à condutividade elétrica, apenas as amostras W_1 , W_2 e W_5 apresentaram valores acima da média histórica da bacia ($47\text{--}77,3 \mu\text{S cm}^{-1}$) (IGAM, 2017), atingindo $191 \mu\text{S cm}^{-1}$ no vilarejo de Bento Rodrigues. No entanto, W_1 a W_9 (exceto W_7 e W_8) apresentaram valores superiores ao W_0 ; referência, ponto não impactado pela lama. A análise de carbono orgânico dissolvido (COD) apresentou valores dentro da média geral da região (PETRUCIO; BARBOSA, 2004; PETRUCIO; BARBOSA; FURTADO, 2006; LIMA-BITTENCOURT et al., 2007; PEREIRA et al., 2008; GONTIJO et al., 2014; BRANDÃO; STAEHR; BEZERRA-NETO, 2016). Os resultados são apresentados na Tabela 4.1. A média e desvio padrão foram obtidos a partir dos ensaios em triplicata.

Na Tabela 4.2 é possível observar que íons Fe, Al e Mn nas amostras de água acidificada são majoritários em relação aos demais íons metálicos. No entanto, a legislação brasileira estabelece o limite máximo de Fe e Al baseado em suas espécies dissolvidas (Fe_d , Al_d). Nesse caso, a concentração de Al não ultrapassa o limite em nenhum dos pontos de coleta, enquanto a concentração de Fe excede apenas no ponto W_9 . A concentração de Mn é superior ao LMP (Limite Máximo Permitido) em todos os pontos, exceto em W_0 e W_7 , chegando aproximadamente a 8,5 vezes maior que o LMP, e maior que a média histórica prévia ao evento ($0,060\text{--}0,380 \text{ mg L}^{-1}$) (IGAM, 2017).

Tabela 4.1 – pH, turbidez (UNT) , condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e carbono orgânico dissolvido–COD (mg L^{-1}) para as amostras de água ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce

Parâmetros	W ₀	W ₁	W ₂	W ₃	W ₄	W ₅	W ₆	W ₇	W ₈	W ₉
pH	6,680	7,446	7,543	7,113	7,267	7,140	6,640	6,290	7,180	6,433
dp*	0,053	0,101	0,119	0,127	0,038	0,098	0,114	0,226	0,141	0,275
Turbidez	1,010	137,0	163,7	602,3	822,7	1002	35,07	4,013	164,0	63,20
dp	0,205	2,000	4,933	8,145	2,516	1,000	0,802	0,703	1,000	1,803
Condutividade	26,93	101,3	190,7	66,03	64,30	82,07	28,46	20,24	14,51	49,14
dp	0,352	0,800	2,375	0,549	0,378	0,646	0,248	0,265	0,144	0,344
COD	2,162	3,307	4,045	3,109	3,772	2,926	4,027	2,628	3,882	5,694
dp	0,352	0,535	0,242	0,083	0,325	0,008	0,314	0,037	0,385	0,496

*dp- desvio padrão

No entanto, não são apenas esses elementos que merecem destaque; Pb e As estão acima da média antes do desastre (média histórica de 0,007 e 0,001 para Pb e As, respectivamente). Nos pontos W₈ e W₉, a concentração de As foi 18,9 e 28,8 vezes maior que a média histórica, enquanto a concentração de Pb foi aproximadamente 2,4 vezes maior que a média histórica no W₉ (IGAM, 2017).

Os valores de potencial redox (Eh) ao longo da bacia variaram de 0,4 a 0,6 V. De acordo com os diagramas de Pourbaix, no Apêndice A, é possível identificar o predomínio de algumas espécies em relação à faixa de pH (5–7) e Eh nos pontos coletados na bacia do Rio Doce. Nessas condições, Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ag^{+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Pb}^{2+}/\text{PbOH}^{+}$, HSeO_3^{-} , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Sb}(\text{OH})_6^{-}$, $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-}/\text{HAsO}_4^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ e $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ são espécies dominantes (TAKENO, 2005). Tais substâncias podem oferecer risco aos seres vivos, principalmente na forma livre (ARDESTANI; STRAALLEN; GESTEL, 2014). Ag^{+} por exemplo, é capaz de interagir com ligantes sulfidrilas. Assim, proteínas se tornam um alvo de íons prata, implicando em risco para os organismos (LIU et al., 2012). Apesar da concentração dos íons considerados tóxicos não exceder o LMP do CONAMA, o aumento da turbidez ao longo da bacia pode ter contribuído para o colapso das brânquias dos peixes e inibição do processo de fotossíntese (IBAMA, 2015). Além disso, pode ocorrer risco de mobilização de metais a partir do sedimento de rio e da lama sedimentada, aumentando a concentração ao longo da bacia.

Tabela 4.2 – Quantificação de alguns elementos em amostras de água da bacia hidrográfica do Rio Doce por ICP-MS (mg L^{-1}) e limite máximo permitido (LMP- mg L^{-1}) (CONAMA, 2005) para Classe 2 de águas doces (C2D) e salinas (C2S).

Elementos	W ₀	W ₁	W ₂	W ₃	W ₄	W ₅	W ₆	W ₇	W ₈	W ₉	LMP
Fe _d	0,0395	0,0338	0,0485	0,0378	0,0952	0,0648	0,0218	0,0208	0,2182	0,4574	C2D 0,300
dp	0,0092	0,0109	0,0018	0,0049	0,0412	0,0193	0,0021	0,0031	0,0237	0,0086	0,300
Fe	0,4080	0,7686	0,4503	2,35	3,3426	2,2815	0,5522	0,0888	2,573	11,8497	C2S 0,300
dp	0,0040	0,0247	0,0043	0,0038	0,0138	0,0302	0,0014	0,0017	0,1063	0,3568	0,300
Al _d	0,0006	0,0012	0,0015	0,0053	0,0211	0,0136	0,0016	0,0005	0,0006	0,0007	0,100
dp	0,0001	0,0003	0,0005	0,0003	0,0096	0,0011	0,0007	0,0004	0,0001	0,0002	0,100
Al	0,0127	0,2230	0,1570	0,5368	0,8459	0,8441	0,2928	0,0425	0,7539	0,912	0,100
dp	0,0036	0,0034	0,0011	0,0033	0,0220	0,0160	0,0020	0,0012	0,0258	0,104	0,100
Cr	0,0018	0,0011	0,0017	0,0025	0,0041	0,0035	0,0015	0,0008	0,0103	0,0253	0,050
dp	0,0002	0,0001	0,0001	9x10 ⁻⁵	0,0001	1x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁵	0,0004	0,0010	0,100
Mn	0,0240	0,7910	0,793	0,567	0,846	0,332	0,162	0,029	0,173	0,470	0,100
dp	0,0010	0,0150	0,075	0,003	0,008	0,0002	0,0006	0,0014	0,005	0,033	0,100
Cu _d	0,0018	0,0011	0,0010	0,0012	0,0012	0,0012	0,0010	0,0007	0,0008	0,0010	0,009
dp	0,0002	0,0001	0,0001	5x10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁵	4,7x10 ⁻⁵	0,0003	0,0001	0,0001	0,0002	0,0078
Cu	0,0041	0,0019	0,0012	0,0036	0,0045	0,0033	0,0017	0,0022	0,0021	0,0084	0,009
dp	0,0004	8x10 ⁻⁵	6,66x10 ⁻⁵	3,5x10 ⁻⁵	0,0010	7x10 ⁻⁵	8x10 ⁻⁵	4,8x10 ⁻⁵	0,0002	0,0002	0,009
Ag	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0014	0,0012	0,0011	0,0007	0,0022	0,001	0,005
dp	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0001	0,0005	0,0002	0,0002	0,0010	0,0002	0,005
Cd	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,001
dp	2x10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁶	1,510 ⁻⁵	3x10 ⁻⁵	0,040
Pb	0,0015	0,0020	0,0015	0,0050	0,0055	0,0046	0,0012	0,0011	0,0019	0,0166	0,010
dp	0,0002	9x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁵	0,0024	0,0001	0,0001	0,0001	2x10 ⁻⁵	0,001	0,0007	0,010
Sb	0,0009	0,0009	0,0009	0,0008	0,0010	0,0010	0,0023	0,0024	0,0034	0,0011	0,005
dp	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,010
Se	0,0070	0,0004	0,0007	0,0005	0,0003	0,001	0,0007	0,0005	0,0066	0,013	0,290
dp	0,0008	8x10 ⁻⁵	0,0002	0,0001	0,0001	8x10 ⁻⁵	0,0005	0,0002	0,0012	0,0016	0,010
As	0,0061	0,0037	0,0039	0,0038	0,0039	0,0038	0,0041	0,0071	0,0189	0,0288	0,069
dp	0,0003	9x10 ⁻⁵	8x10 ⁻⁵	0,0002	0,0001	0,0001	8x10 ⁻⁵	0,006	0,01	0,0001	0,010

dp- desvio padrão

4.1.2 Resíduo da mineração (Lama) e Sedimentos

Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) foi empregada para quantificar os elementos majoritários nas amostras e caracterizar a Lama (resíduo de mineração) e a areia coletada no litoral de Regência. De acordo com a Tabela 4.3, o resíduo e a areia do litoral possuem aproximadamente 60% de ferro, sendo este o metal predominante. O resíduo da mineração possui além de ferro, 7,1% de alumínio, sendo Fe e Al metais majoritários nesse tipo de resíduo (SILVA et al., 2014; ZHAO; FAN; SUN, 2014; KIPTARUS et al., 2015). Considerando a elevada quantidade de Fe e Si no resíduo de mineração, esse material pode ser utilizado para fins tecnológicos, como a síntese de peneiras moleculares mesoporosas, ou fonte de metais de transição e silício, e conseqüentemente ser aplicado em catalisadores e em suportes com elevada capacidade de sorção (LI et al., 2012).

Tabela 4.3 – Elementos majoritários a partir da análise de EDXRF nas amostras da Lama e da areia do litoral de Regência (m/m)

Elementos	Lama	Areia/Litoral
Fe	57,8	60
Si	34,5	19
Al	7,1	–
Mn	0,18	0,8
K	0,38	0,3
Outros	0,09	20

– não detectado

A partir das análises de difração de raios X foi possível identificar as estruturas cristalinas presentes nos sedimentos e no resíduo de mineração. O método Rietveld foi aplicado para os padrões de difração das amostras de Lama e sedimento (Figuras 4.1, 4.2 e Apêndice C), e as porcentagens das fases cristalinas foram determinadas quantitativamente (Figura 4.3 e 4.4) com bom ajuste (*GOF-goodness of fit*) entre a intensidade observada e calculada. De maneira geral, o ajuste foi ≤ 5 , exceto para Lama e SD-1. A falta de ajuste pode ser justificada devido à orientação preferencial da fase SiO_2 , tendência que ocorre quando a amostra possui planos paralelos e laminados. A orientação preferencial pode influenciar nos resultados quantitativos e na quantidade de fases cristalinas definidas. O SD-1, por exemplo, pode possuir diferentes orientações provenientes do mineral quartzo. No entanto, neste estudo, a falta de ajuste de alguns picos em SD-1 e Lama pode ser decorrente da falta de homogeneidade nos tamanhos de partículas.

Na Lama, o ferro está na forma de hematita e goethita, que pode ser observado a par-

tir dos picos em $2\Theta=33,12^\circ$ e $2\Theta=21,19^\circ$, respectivamente. O Si está majoritariamente na forma de quartzo, evidenciado pelo pico em $2\Theta=26,64^\circ$ (LI et al., 2010; SILVA et al., 2014; KOSSOFF et al., 2014; BASTOS et al., 2016; MILANEZ; LOSEKANN, 2016; SILVA et al., 2017). Alguns picos referentes ao mineral muscovita não foram bem ajustados. No entanto, elementos como Al e K podem estar na forma de muscovita. Nas amostras de sedimento é possível identificar que os picos mais intensos em $2\Theta=26,64^\circ$; $36,54^\circ$; $39,47^\circ$; $50,14^\circ$; $59,96^\circ$ são referentes à forma cristalina quartzo. Minerais como caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), hematita, muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Silimanita (Al_2SiO_5) e goethita também foram identificados nas amostras de sedimento, em $2\Theta=12,36^\circ$, $2\Theta=33,16^\circ$, $2\Theta=26,80^\circ$, $2\Theta=27,86^\circ$, $2\Theta=26,2;40,99$ e $2\Theta=21,19^\circ$, respectivamente.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 é possível observar alta quantidade de quartzo no SD-1 e SD-3 devido ao aspecto arenoso dessas amostras. No entanto, no SD-6, SD-7 e SD-8 a porcentagem de quartzo diminui, enquanto a quantidade de caulinita e muscovita se torna maior, provocando um aspecto mais caudaloso nos últimos pontos do Rio Doce.

Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da amostra de Lama coletados ao longo da Bacia do Rio Doce aplicando o Refinamento pelo método Rietveld.

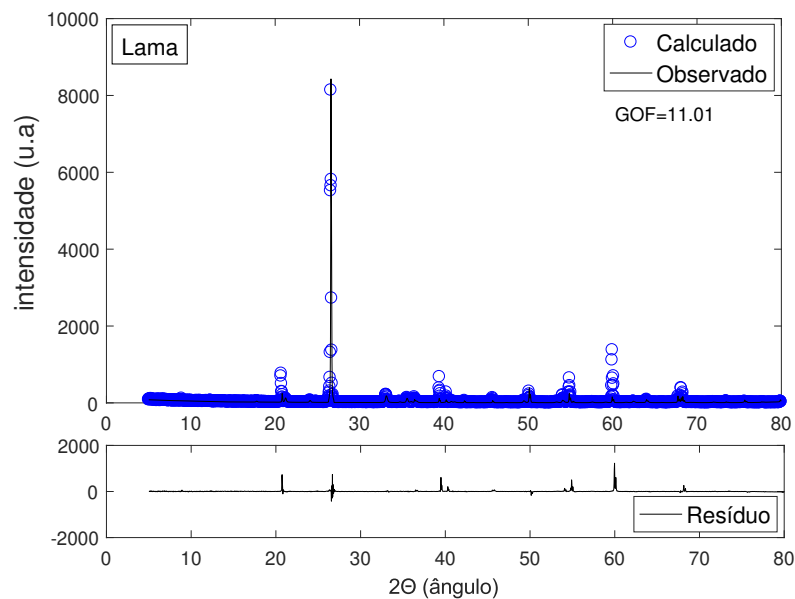


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X das amostras de sedimento coletados ao longo da Bacia do Rio Doce aplicando o Refinamento pelo método Rietveld.

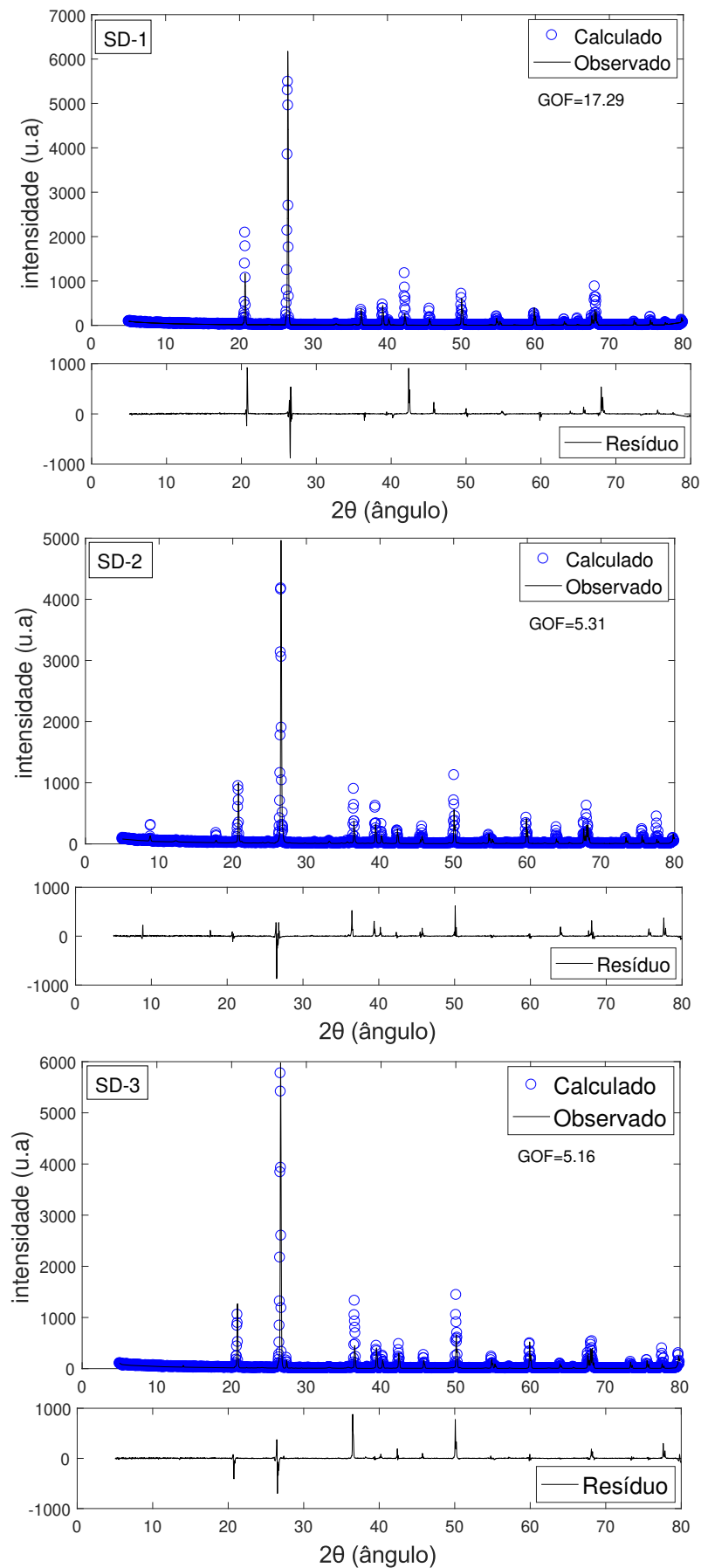


Figura 4.3 – Porcentagem (m/m) de cada fração mineral nas amostras de sedimento e Lama obtida por DRX.

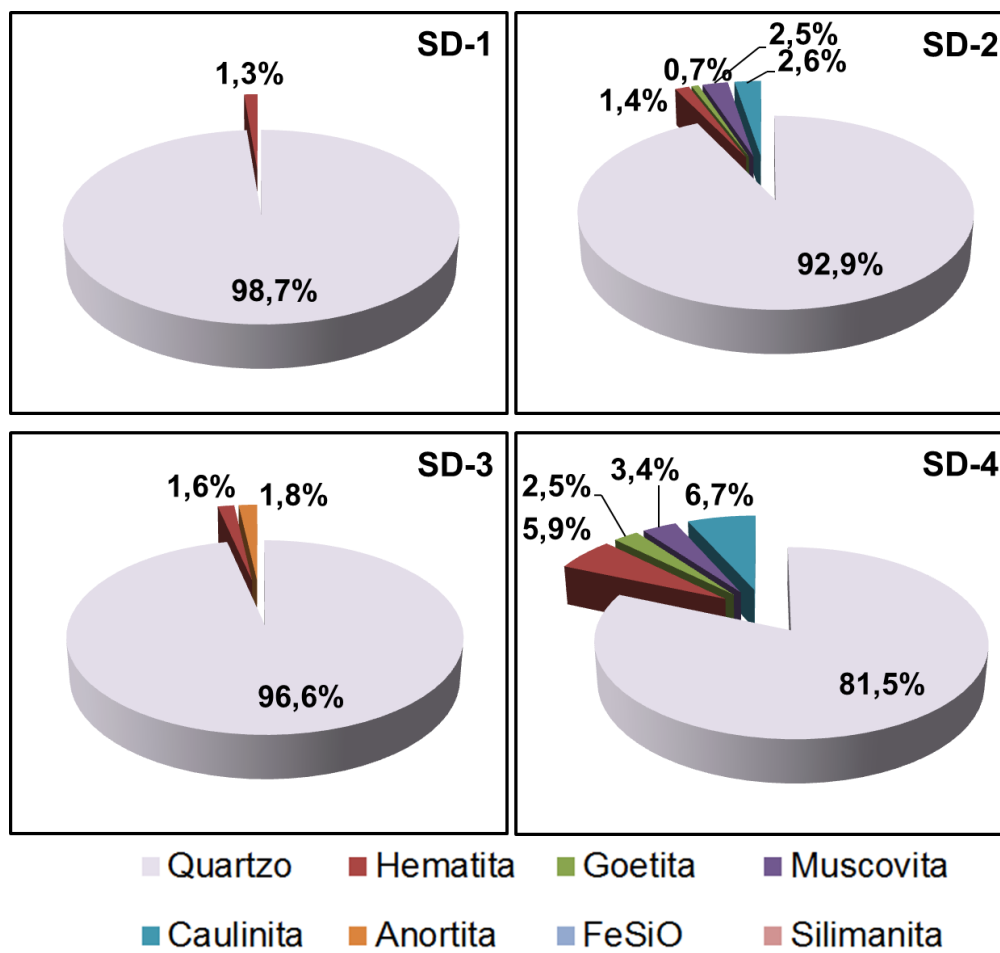
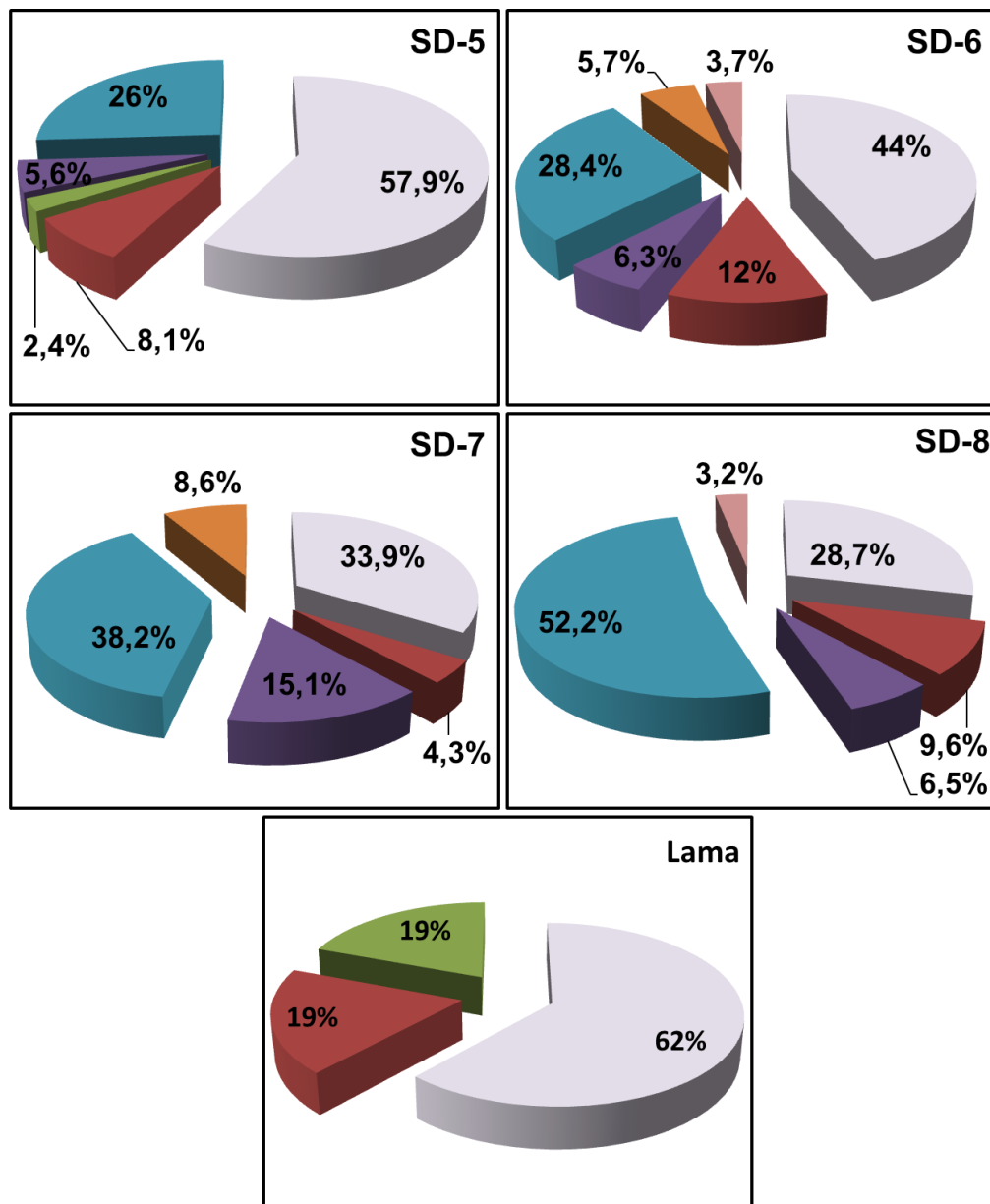
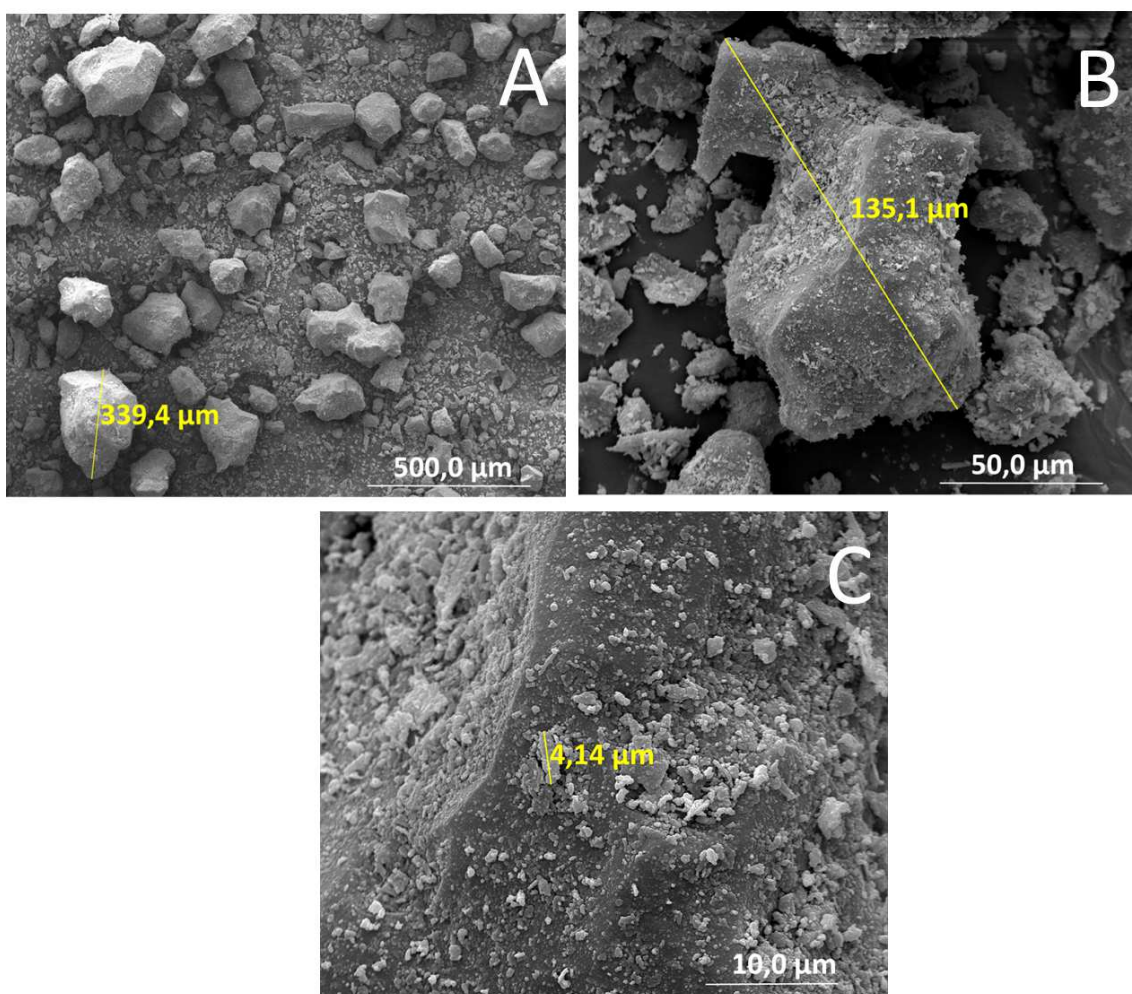


Figura 4.4 – Porcentagem (m/m) de cada fração mineral nas amostras de sedimento e Lama obtida por DRX.



As imagens de microscopia eletrônica de varredura do resíduo na Figura 4.5 identificam partículas angulares, não esféricas, irregulares e tamanhos variando aproximadamente de 1 a 340 μm (KOSSOFF et al., 2014; SEGURA et al., 2016). É importante notar que partículas entre 10 e 25 μm são capazes de atingir o trato respiratório, prejudicando a laringe e alvéolos pulmonares (NIOSH, 1992), podendo levar contaminantes à corrente sanguínea. Nos últimos dois anos, tem sido observado aumento no número de pessoas com doenças respiratórias na região, com laudo clínico apontando como causa, os rejeitos de mineração (G1. GLOBO, 2017).

Figura 4.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da lama da mineração coletada em Bento Rodrigues: (a) 150x, 30kV (b) 1500x, 30kV (c) 6000x, 30kV

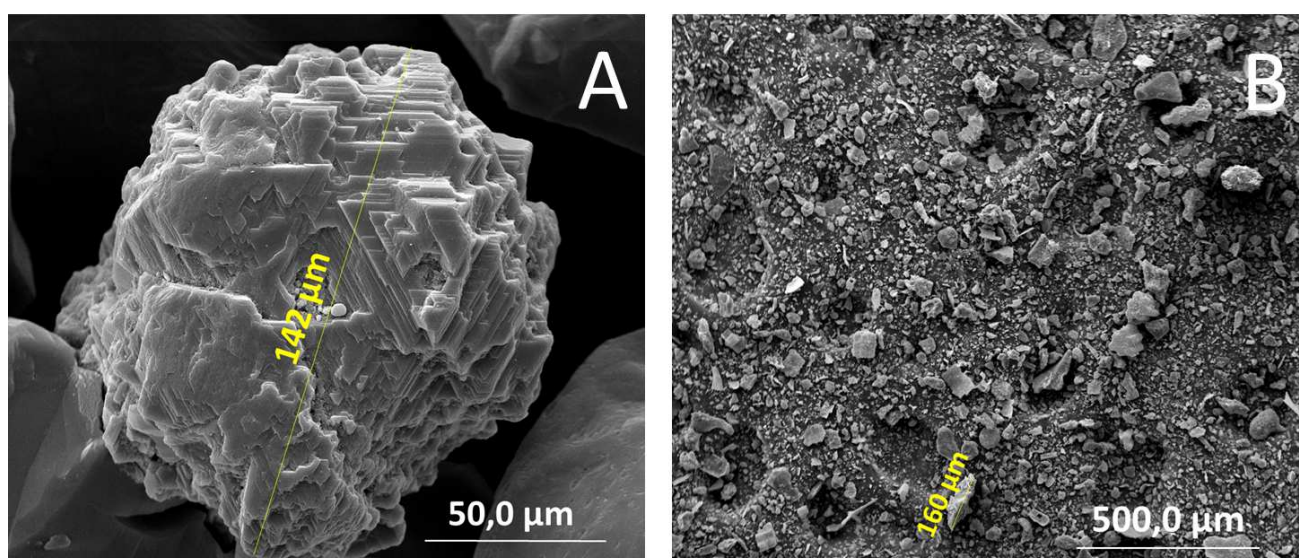


Também foram avaliados parâmetros físico-químicos das amostras de sedimento de rio e da Lama, demonstrando baixo teor de carbono orgânico total, em acordo com os valores médios de matéria orgânica da região (CESAR et al., 2011; PACHECO et al., 2015; SILVA et al., 2017). Baixos valores para superfície específica foram verificados (SE) (Tabela 4.4) e partículas de aproximadamente 50–250 μm , referente às frações areia e silte para o sedimento (Figura 4.6) (EMBRAPA, 2011).

Tabela 4.4 – Parâmetros físico-químicos das amostras de sedimento e da Lama de mineração coletadas ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce: COT–Carbono Orgânico Total (%), SE–superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), pH em H_2O , $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, e em KCl, pH_{KCl}

Parâmetros	SD-0	SD-1	SD-2	SD-3	SD-4	SD-5	SD-6	SD-7	SD-8	Lama
COT	0,420	0,017	0,0238	0,027	0,247	0,586	0,231	1,990	1,590	0,041
dp	0,018	0,004	0,0119	0,011	0,014	0,026	0,018	0,043	0,027	0,002
SE	3,810	1,600	0,790	0,080	3,584	7,630	4,420	19,30	13,90	1.666
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	5,270	6,810	7,220	6,760	7,070	7,010	6,790	6,040	5,990	8,220
dp	0,046	0,116	0,101	0,130	0,115	0,055	0,029	0,108	0,046	0,038
pH_{KCl}	4,800	6,370	6,780	6,160	6,370	6,490	6,150	5,300	5,690	7,870
dp	0,081	0,085	0,226	0,057	0,128	0,116	0,185	0,114	0,149	0,021

Figura 4.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de sedimento (A) SD-3 e (B) SD-5, para representar as amostras de sedimento na Bacia do Rio Doce.



De acordo com alguns autores (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; CHAKRABORTY et al., 2007; TAN, 2010), muscovita, hematita, caulinita e quartzo possuem baixos valores de SE; aproximadamente $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para muscovita, de 7 a $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para caulinita, valores $\leq 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para hematita sintética, e de 2 a $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para quartzo. Os maiores valores de SE para SD-7 e SD-8 podem ser atribuídos à alta porcentagem de caulinita e muscovita, e diminuição da proporção de quartzo, chegando em 28,7% no SD-8 (Figura 4.3 e 4.4). No entanto, em SD-2 e SD-3, 94,9% e 96,6% dos minerais estão sob a forma de quartzo, respectivamente, justificando o valor extremamente baixo de SE. O aumento da matéria orgânica em SD-7 e SD-8 também pode ter contribuído para o aumento da área superficial, bem como o baixo valor de COT na Lama pode ter implicado no baixo valor de SE para essa amostra (GROHMANN, 1972). Além disso, de acordo com a distribuição granulométrica na Tabela 4.5, a Lama possui predomínio de partículas referentes à fração areia, que possui valores de

superfície específica relativamente baixos.

Tabela 4.5 – Distribuição granulométrica (%) para a amostra de Lama.

Granulometria	% (m/m)
Argila	2,5
dp	1,4
Silte	13,8
dp	1,7
Areia	83,7
dp	0,35

Avaliando esses parâmetros, pode-se sugerir baixa interação com íons metálicos. No entanto, há predominância de carga negativa nas amostras, uma vez que $\text{pH}_{H_2O} > \text{pH}_{KCl}$ (JORDÃO; PEREIRA; JHAM, 1997; PACHECO et al., 2015), favorecendo a sorção de espécies catiônicas. As amostras SD₀, SD₇ e SD₈ são consideradas ácidas ($\text{pH} < 6,6$), e SD₁ a SD₆ são neutras ($\text{pH} \geq 6,6$ e $< 7,4$). Além disso, os valores de pH obtidos estão de acordo com o valor médio da região, variando de 5,27 a 8,22 (SANTOS et al., 2006; SANTOLIN et al., 2015; PACHECO et al., 2015). A Lama é considerada alcalina ($\text{pH} \geq 7,4$), com $\text{pH}_{H_2O} = 8,22$ e $\text{pH}_{KCl} = 7,87$. Essa propriedade pode ser atribuída ao uso de NaOH no beneficiamento do minério de ferro (SILVA et al., 2017). Os resultados são reportados na Tabela 4.4.

A concentração de metais nas amostras de sedimento e Lama foi determinada por ICP-MS e pode ser observada na Tabela 4.6. Os valores de Mn e As para as amostras impactadas estão de acordo com os valores encontrados por Guerra et al. (2017), o resultado está entre 386 e 4847 mg kg⁻¹ de Mn (considerando apenas a fração 0–5 cm do sedimento) e aproximadamente 215 mg kg⁻¹ de As, referente a 13 vezes maior que o limite permitido pela resolução CONAMA 454 (CONAMA, 2012). A concentração média de Cd, Pb, Cu e Cr em sedimento foi 207, 215, 220 e 350 mg kg⁻¹, estando acima do nível aceitável para o material dragado, atingindo valores aproximadamente 60; 2 e 6 vezes maiores que o LMP para Cd, Pb e Cr, respectivamente.

Tabela 4.6 – Metais majoritários nas amostras de sedimento do Rio Doce e resíduo de mineração quantificados por ICP-MS (mg kg^{-1}); limite máximo permitido ($\text{LMP} - \text{mg kg}^{-1}$) pelo CONAMA para material dragado.

Metais	SD-1	SD-2	SD-3	SD-4	SD-5	SD-6	SD-7	SD-8	Lama	LMP
Fe	88402	87856	32943	43642	32943	18969	29996	15367	136218	-*
dp	6901	463	926	2470	11756	2033	1081	2547	4960	
Al	6233	3143	1993	24625	42898	23696	96706	69381	6582	-
dp	888	134	290	871	4970	3469	4818	208	503	
Cr	288	282	269	316	344	333	543	399	290	90,0
dp	7,7	4,2	3,2	3,7	12	3,7	155	51,2	12	
Mn	4847	439,5	386,2	831,2	894,5	884,7	1556	866	528	-
dp	29	63	4,0	24	139	152	124	41	11	
Cu	219	246	199	212	265	220	224	204	220	197
dp	6,0	27,6	4,6	4,2	46	0,20	18	1,6	11	
Ag	398	257	290	265	381	466	373	330	531	-
dp	83	18	16	5,6	22	82	123	96	35	
Cd	209	206	208	207	206	207	207	207	210	3,5
dp	2,9	0,23	1,0	0,14	0,7	0,3	0,3	0,6	2,7	
Pb	212	207	210	216	304	221	225	223	212	91,3
dp	1,9	3,8	1,8	6,6	105	9,1	7,9	7,3	3,6	
Sb	208	192	189	187	183	185	184	182	182	-
dp	7,8	2,23	1,3	2,2	0,73	0,65	0,75	1,22	2,3	
Se	254	306	358	288	302	270	354	297	386	-
dp	0,4	54,2	45,9	8,6	18,4	9,27	47,7	3,9	16,3	
As	213	213	213	214	217	215	214	213	211	17
dp	1,4	0,97	0,48	0,73	1,2	0,51	0,60	1,8	0,50	

*valores ausentes na resolução (CONAMA, 2012)

4.1.3 Solo

As amostras de solo foram caracterizadas, sendo avaliados os atributos e propriedades desse compartimento ambiental, para compreender e explorar as características da região, uma vez que também pode ocorrer transferência de íons entre a superfície do solo e a água do rio, bem como entre solo e Lama depositada.

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados dos parâmetros físico-químicos e mineralógicos das amostras de solo. O resultados de pH mostram que $\text{pH}_{H_2O} > \text{pH}_{KCl}$, favorecem a sorção de cátions pelo predomínio de cargas negativas. Além disso, é possível classificar o solo quanto ao seu caráter ácido, neutro e básico. As amostras SL-0, SL-2, SL-3, SL-4 e SL-8 são consideradas ácidas, SL-1, SL-6 e SL-7 neutras, enquanto SL-5 pode ser considerada neutra ou alcalina (JORDÃO; PEREIRA; JHAM, 1997; SANTOS et al., 2006; PACHECO et al., 2015).

A análise de carbono orgânico total demonstrou baixo teor de carbono orgânico em SL-0, SL-1 e SL-2, assim como demonstrado para as amostras de sedimento nos mesmos locais amostrais. As demais amostras de solo apresentaram valores maiores, atingindo 4,8% de matéria orgânica. De maneira geral, esses resultados corroboram os outros estudos (LEITE et al., 2010; CESAR et al., 2011; SOUZA et al., 2015; LOPES et al., 2015; PACHECO et al., 2015) que determinaram a quantidade de matéria orgânica varrendo uma faixa de baixos a altos valores em solos da região de Minas Gerais e também ao longo do Rio Doce. A matéria orgânica do solo contribui expressivamente para a capacidade de troca catiônica (CTC). Nesse caso, as análises mostraram baixos e médios valores de CTC, variando entre 22,58 e 118 meq kg⁻¹ (PACHECO et al., 2015). As amostras que apresentaram maior CTC (SL-3, SL-4, SL-5, SL-7, SL-8) estão relacionadas à maior quantidade de carbono orgânico total (COT). A distribuição granulométrica indicou alta quantidade de silte e areia nas amostras, em acordo com a análise de EDXRF, uma vez que Si é predominante na forma de quartzo.

Tabela 4.7 – Parâmetros físico-químicos das amostras de solo coletadas ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce: COT–Carbono Orgânico Total (%), SE–superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), pH em H_2O , $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, e em KCl, pH_{KCl} , CTC–Capacidade de troca catiônica (meq kg^{-1}), e distribuição granulométrica (Areia, Silte e Argila em % – m/m).

Parâmetros	SL-0	SL-1	SL-2	SL-3	SL-4	SL-5	SL-6	SL-7	SL-8
COT	0,589	0,0460	0,3967	1,286	1,596	2,801	0,614	1,013	1,893
dp	0,025	0,0039	0,0224	0,0612	0,0237	0,1577	0,0301	0,0266	0,2085
SE	2,70	2,655	2,048	13,222	18,202	18,377	4,179	13,426	13,106
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	5,38	6,86	4,36	6,55	5,51	7,37	7,14	6,81	5,23
dp	0,0513	0,0577	0,0929	0,0100	0,0173	0,1323	0,0153	0,0208	0,0306
pH_{KCl}	4,47	6,52	4,20	6,41	4,65	7,49	6,61	6,19	4,29
dp	0,0173	0,0513	0,0057	0,0057	0,0057	0,0451	0,1153	0,0602	0,0252
CTC	53,48	22,58	32,32	111,42	86,58	117,99	67,32	94,49	110,42
dp	4,356	1,759	4,549	0,548	4,277	5,957	0,646	1,073	3,993
Argila	6,178	1,121	4,240	23,10	19,38	33,78	9,190	21,55	9,548
dp	0,762	0,295	0,009	1,711	1,633	2,430	0,707	2,038	0,705
Silte	4,675	1,799	9,894	12,41	17,12	11,75	3,677	20,88	2,764
dp	0,580	0,036	0,023	0,168	1,848	4,010	1,065	2,043	0,357
Areia	89,14	97,08	85,87	64,48	63,50	54,46	87,12	57,56	87,69
dp	0,285	0,259	0,033	1,859	3,222	4,947	1,065	1,511	0,348

4.2 Cinética

No estudo cinético, metais como Pb, Cu, Fe e Al são retidos na fase sólida com o passar do tempo. As amostras possuem baixa quantidade de carbono orgânico, o que não favorece a retenção de metais. No entanto, minerais como óxidos de ferro possuem alta afinidade de interação, capaz de exercer complexação de esfera interna com metais (ALLOWAY, 2013). Geralmente, as taxas de dessorção são mais prolongadas do que as taxas de sorção. Além disso, as espécies metálicas incorporadas na fase sólida podem provocar rearranjo na estrutura cristalina, de maneira que a dessorção se torne termodinamicamente desfavorável (SELIM; SPARKS, 2001). No entanto, a mobilização de metais, principalmente de Ag, Mn e Cd, é real nos sedimentos e Lama do Rio Doce, atingindo fatores de dessorção de -89,0, -80,6 e -57,0, respectivamente. Duas amostras de sedimento para cada metal foram escolhidas para representar o comportamento cinético sortivo e dessortivo (Figuras 4.7 a 4.11). A C_{sorb} foi obtida a partir do cálculo do balanço de massas proposto neste estudo. As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os fatores de sorção e dessorção $F_{S/D}$ para os metais em cada sedimento.

Figura 4.7 – Comportamento cinético de Mn em algumas amostras de sedimento do Rio Doce. Mn:Lama e Mn:SD-8 descrevem cinética de dessorção; Mn:SD-4 e Mn:SD-5 descrevem cinética de sorção.

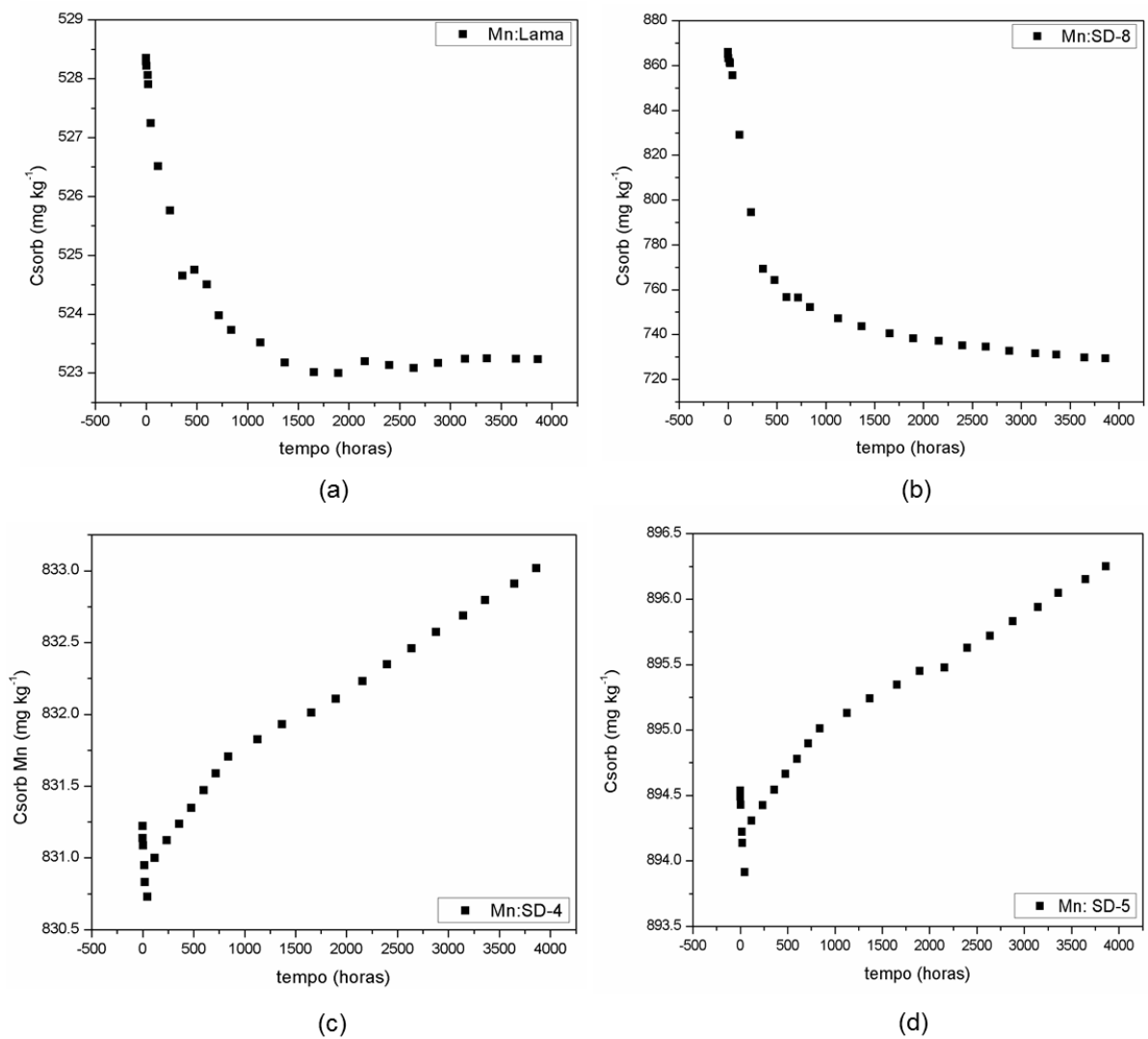


Figura 4.8 – Comportamento cinético de Cd em algumas amostras de sedimento do Rio Doce. Comportamento de sorção inicialmente e em seguida o comportamento de dessorção.

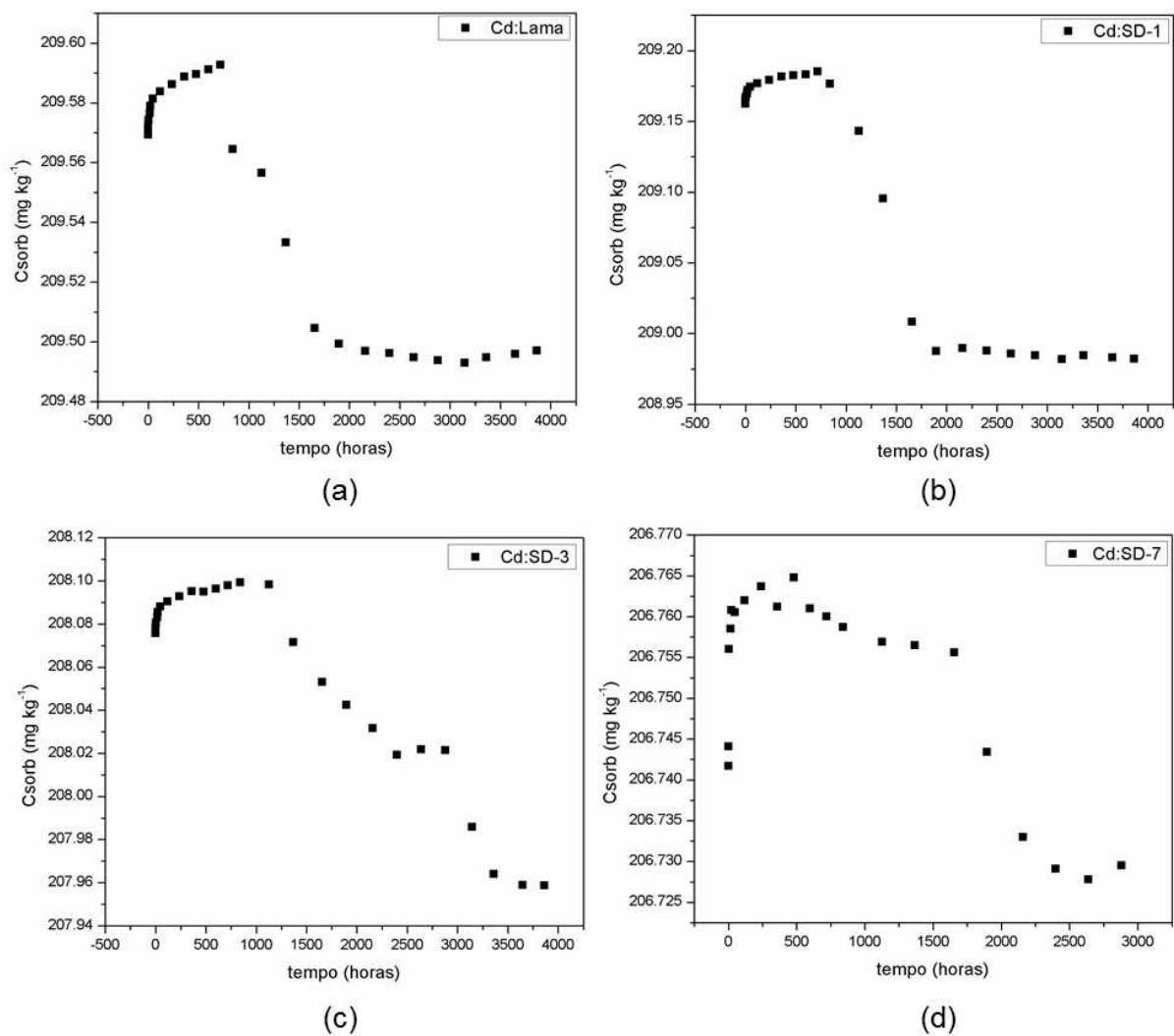


Figura 4.9 – Comportamento cinético de Ag em algumas amostras de sedimento do Rio Doce: Comportamento de dessorção de Ag em dois tipos de sítios de interação para Ag:SD-3 e Ag:SD-4.

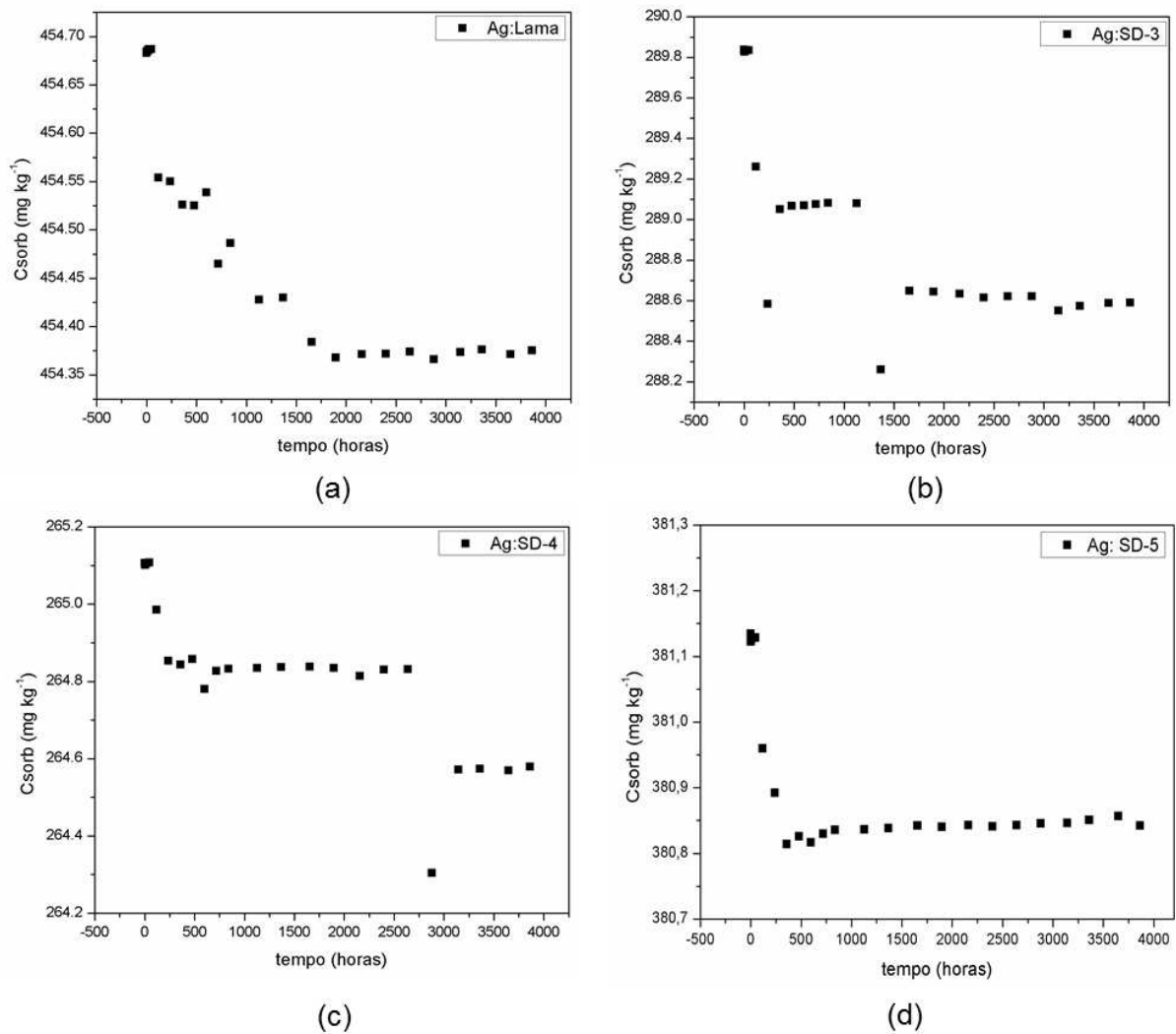


Figura 4.10 – Comportamento cinético de sorção de Al, Cu e Fe em algumas amostras de sedimento do Rio Doce. Dessorção pontual de Al no t_{16} na Lama.

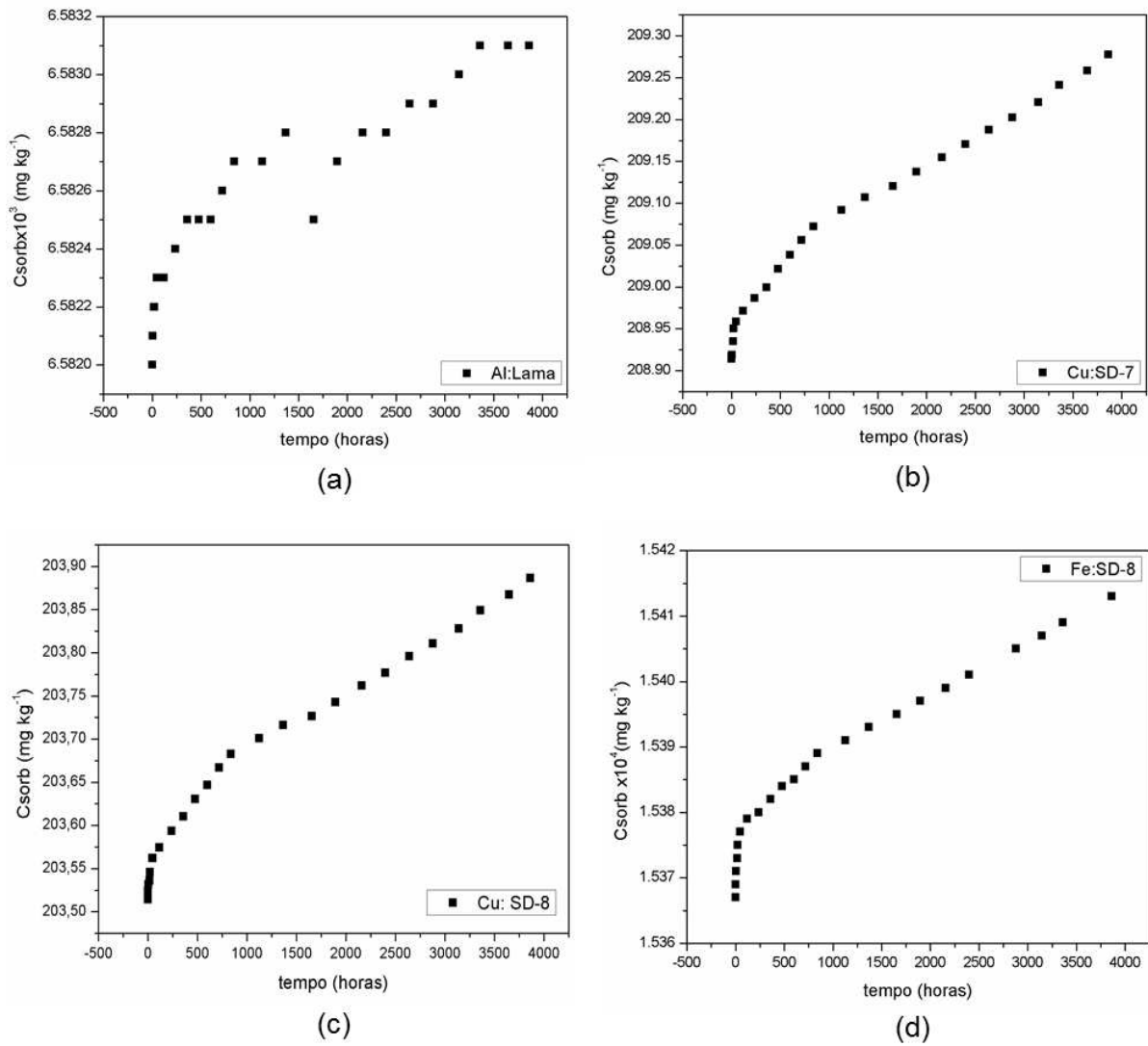
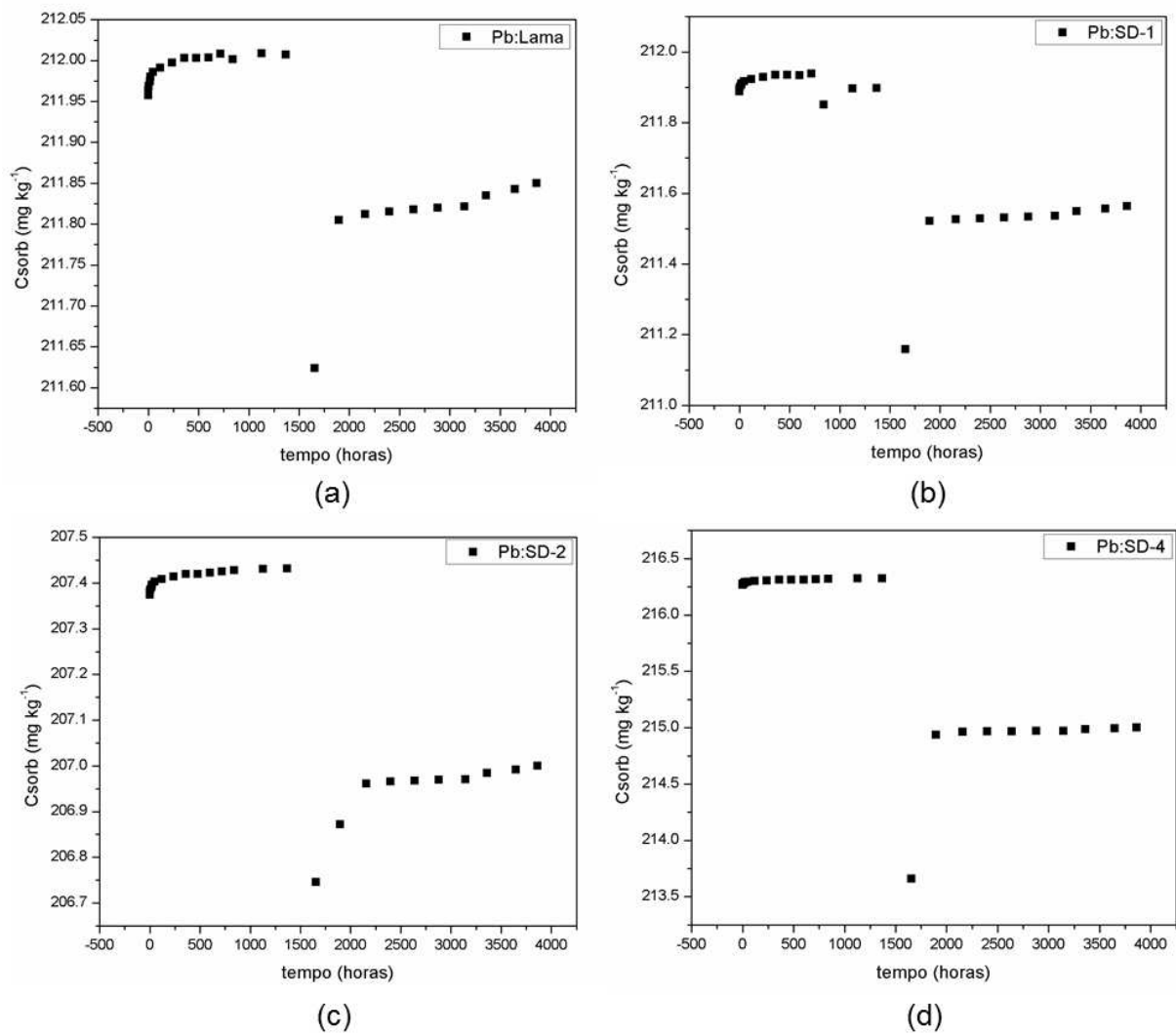


Figura 4.11 – Comportamento cinético de Pb em algumas amostras de sedimento do Rio Doce. Dessorção pontual de Pb no t_{16} nas amostras.



Embora alguns metais tenham apresentado comportamento de retenção, é possível identificar alta concentração das espécies na solução no tempo t_{16} em alguns ensaios. As Figuras 4.10(a) e 4.11 apresentam dessorção de alumínio e chumbo no t_{16} , respectivamente. Essa tendência foi observada em todas as amostras de sedimento, exceto para Pb:SD-5, Pb:SD-6, Pb:SD-7, Pb:SD-8 e Al:SD-5, atingindo fatores de dessorção de -197 e -14,1 para Pb e Al no SD-4 (Tabela 4.9). Em tempo, um valor de $F_{S/D}(-)$ (negativo;dessorção) tão acentuado como o do chumbo, indica que o íon foi 197 vezes mais mobilizado para a solução em comparação com a concentração inicial. Maiores valores de SE e aumento do COT das amostras SD-5 a SD-8 (Tabela 4.4) podem ter contribuído para resultar em valores positivos de $F_{S/D}$ (retenção) no t_{16} . Apesar de ocorrer dessorção nesse intervalo de tempo, íons Al e Pb retomam os sítios sortivos nos tempos subsequentes.

Na Tabela 4.8 a variação do $F_{S/D}$ segue do menor ao maior valor de $F_{S/D}$ entre os tempos t_1 e t_{25} . No entanto, em algumas amostras ocorreu mobilização relevante em alguns tempos. Em todas as amostras ocorreu mobilização de Al no tempo t_{11} , além do t_{16} . Considerando todos os intervalos, a variação de Al:SD-8, por ex. foi de 0,279 a 1,00, exceto em t_{11} e t_{16} . Como esses pontos são exceção, provavelmente uma variação pontual, não foram descritos na faixa de variação do $F_{S/D}$. Nos SD-5 e SD-8, ocorreu mobilização de Al no tempo t_{11} , com $F_{S/D}$ de -2,51 e -4,53, respectivamente. No entanto, íons Fe e Cu seguiram ocupando os sítios sortivos, com maiores valores de $F_{S/D}(+)$ (positivo;sorção) para ferro comparado ao cobre. Apesar das Figuras 4.8 a 4.11 apresentarem uma faixa de C_{sorb} muito estreita, o $F_{S/D}$ calculado em cada intervalo de tempo foi fundamental na interpretação do comportamento cinético.

Mesmo apresentando fatores de dessorção $F_{S/D}(-)$, Pb apresentou $F_{S/D}(+)$ de até 1,00 nos últimos tempos (Tabela 4.8), o que pode ser explicado pela alta eletronegatividade (Tabela em Apêndice B). Em contrapartida, Cu apresentou fatores de sorção em faixa restrita 0,626 a 0,951; Al na faixa 0,289 a 1,00 (exceto nos tempos t_{11} e t_{16} , nos quais houve dessorção) e Fe na faixa 0,832–0,940 para a Lama. A alta densidade de carga de Al, quando na forma (3+), sugere alta interação com a superfície. No entanto, é possível que a forma $Al(OH)_4^-$ seja predominante. Além disso, a alta constante de hidrólise desses íons, $pK_{aAl}=5,0$, $pK_{aCu}=7,5$, $pK_{aPb}=7,7$, $pK_{aFe(II)}=9,5$ e $pK_{aFe(III)}=2,2$, corrobora a preferência de sorção em relação aos íons mais móveis (ATKINS, 2010; YAVUZ; ALTUNKAYNAK; GÜZEL, 2003; HYDROLYSIS, 2017).

A mobilização de Mn ocorreu em maior escala considerando a totalidade do estudo cinético, exceto nas amostras SD-0, SD-4 e SD-5, nas quais ocorreu retenção das espécies de Mn. Nas primeiras horas do estudo cinético, ocorreu sorção de Cd na superfície, observada pelos valores de $F_{S/D}(+)$, atingindo 0,937. No entanto, verifica-se mobilização de

Tabela 4.8 – Variação dos fatores de sorção e dessorção ($F_{S/D}$) do estudo cinético de metais nas amostras de sedimento da bacia hidrográfica do Rio Doce (t_1 a t_{25} , exceto t_{16}). Valores positivos e negativos correspondem à sorção e dessorção, respectivamente.

Metal	SD-0	SD-0	SD-0	SD-0	SD-4
Ag	-47,3–0,94	-5,13–1,0	-62,9–0,96	-89,0–1,0	-59,2–1,0
Mn	0,33–0,98	-1,16–0,88	-1,74–0,28	-12,2–0,96	-0,47–0,97
Cd	-15,3–0,93	-57–0,94	-3,24–0,94	-12,9–0,944	-5,7–0,93
Pb	-2,0–1,0	-7,3–1,0	-0,05–1,0	-0,03–1,0	0,02–1,0
Cu	0,40–0,93	0,46–0,91	0,43–0,87	0,33–0,81	0,17–0,92
Al	-1,0–1,0	-0,9–1,0	-0,9–1,00	-0,42–1,00	-0,649–1,0
Fe	0,72–0,98	0,72–0,97	0,60–0,96	0,64–0,95	0,87–0,96
Metal	SD-5	SD-6	SD-7	SD-8	Lama
Ag	-15,8–1,0	-12,2–1,0	-21,2–1,0	-46,3–1,0	-41,7–0,97
Mn	-0,84–0,98	-9,3–0,97	-33,9–0,9	-80,6–0,1	-1,80–0,58
Cd	-1,1–0,97	-14,3–0,94	-7,6–0,93	-2,7–0,92	-15,2–0,94
Pb	-0,21–1,0	-0,07–1,0	0,0001–1,0	-10,1–1,0	-0,55–1,0
Cu	0,48–0,90	0,44–0,89	0,07–0,90	0,14–0,90	0,63–0,95
Al	-0,43–1,0	-2,3–1,0	-0,42–1,0	0,28–1,0	0,29–1,0
Fe	0,82–0,93	0,74–0,96	0,49–0,96	0,55–0,94	0,75–0,94

Tabela 4.9 – Fatores de sorção e dessorção ($F_{S/D}$) do t_{16} do estudo cinético de metais nas amostras de sedimento da bacia hidrográfica do Rio Doce. Valores positivos e negativos correspondem à sorção e dessorção, respectivamente.

Metal	SD-0	SD-1	SD-2	SD-3	SD-4	SD-5	SD-6	SD-7	SD-8	Lama
Ag	-6,1	-28,0	-10,9	0,92	0,15	0,49	0,16	-1,3	0,37	-10,7
Mn	0,80	-1,4	-0,81	-1,7	0,63	0,82	0,007	0,46	-0,70	-0,30
Cd	-2,6	-10,4	-5,3	-1,0	0,008	-0,08	-0,16	-0,16	-1,2	-2,3
Pb	-27	-54,9	-53,0	-45,6	-197	0,18	0,16	0,19	0,17	-26,5
Cu	0,65	0,46	0,43	0,32	0,17	0,71	0,44	0,55	0,43	0,63
Al	-7,8	-7,4	-14,0	-6,1	-14,2	0,27	-6,8	-4,6	-1,3	-4,7
Fe	0,72	0,715	0,60	0,76	0,91	0,89	0,91	0,91	0,90	0,75

cádmio para a fase líquida a partir de 1000 horas. Em relação ao comportamento de íons Ag^+ , há dessorção ao longo dos dias com intervalos em patamares. Além disso, as Figuras 4.9(b) e 4.9(c) indicam pontos nos quais houve maior mobilidade de Ag^+ para a solução, sendo t_7 e t_{15} para SD-3 e t_{21} para SD-4.

Alguns autores (SELIM, 2012; ALLOWAY, 2013) demonstraram que Mn e Cd possuem baixa retenção em matéria orgânica e óxidos. Apesar de Cd^{2+} e Ag^+ possuírem valores relativamente pequenos de raio hidratado ($r_{hid}=4,26 \text{ \AA}$ e $r_{hid}=3,41 \text{ \AA}$ respectivamente) (JR, 1959), não são facilmente retidos (Tabela de raios no Apêndice B). Esse fato pode ser explicado devido à densidade de carga baixa de Ag^+ (raio=115 pm), quando comparada aos íons divalentes; e ao raio relativamente grande de Cd^{2+} , $r=95 \text{ pm}$. Além disso, MCBRIDE (1994) sugere que Mn possui baixa afinidade com agrupamentos da matéria orgânica devido à baixa eletronegatividade.

Dentre os metais estudados, Mn, Ag e Cd possuem maior pK_h (Ag:12,0;Mn:10,6 e Cd:10,1). Metais com maior constante de hidrólise são preferencialmente sorvidos; consistente com o fato de que Ag^+ , Mn^{2+} e Cd^{2+} são mais mobilizados que Pb^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Cu^{2+} (Tabela em Apêndice B). A mobilização desses metais também pode ser justificada pela Teoria de Pearson, na qual os centros duros das amostras (óxidos e hidróxidos) possuem baixa afinidade de interação com ácidos moles, como é o caso de Ag^+ , Cd^{2+} e Mn^{2+} (intermediário). Nesse contexto, é possível sugerir que não há formação de complexos estáveis com esses ligantes, e pode ocorrer complexação de esfera externa (ATKINS, 2010).

De acordo com Harter (1983), o pH é o fator de maior interferência no transporte de metais no solo. Em baixos valores de pH, há intensificação do processo de lixiviação de metais para a fase líquida, uma vez que há concorrência pelo sítio sortivo (BHUIYAN et al., 2010). Em meio ligeiramente alcalino não houve alta liberação das espécies metálicas. No entanto, foi observada diminuição notável de pH no tempo $t_{16}=1656$ horas (Figuras 4.12 e 4.13), que pode ter contribuído para o alto fator de mobilização de outros íons metálicos nesse mesmo tempo (SHERENE, 2010). Nesse contexto, pode ocorrer a formação de um aquacomplexo com Al^{3+} , promovendo a liberação de íons hidrônio. Visto que Al é um dos metais predominantes na coluna d'água, atingindo até $70 \mu g L^{-1}$ no t_{16} em SD-0 e SD-3 (valores obtidos por ICP-MS das alíquotas do t_{16}), justifica-se assim a diminuição no valor de pH. No t_{11} também foi observada diminuição de pH em algumas amostras, bem como a dessorção de íons Al para a fase líquida (TAN, 2010; STUMM; MORGAN, 2012; BROWN; EKBERG, 2016).

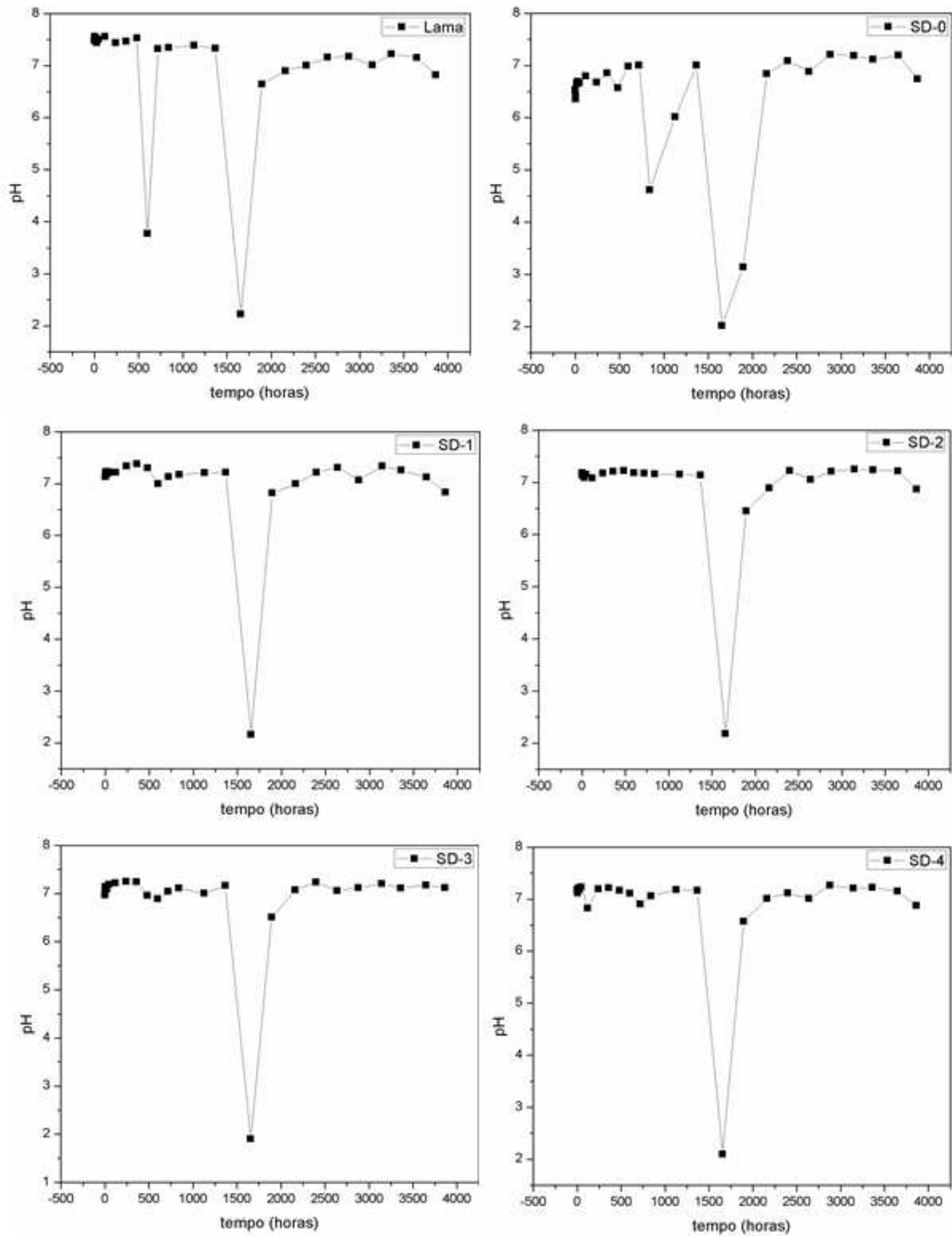
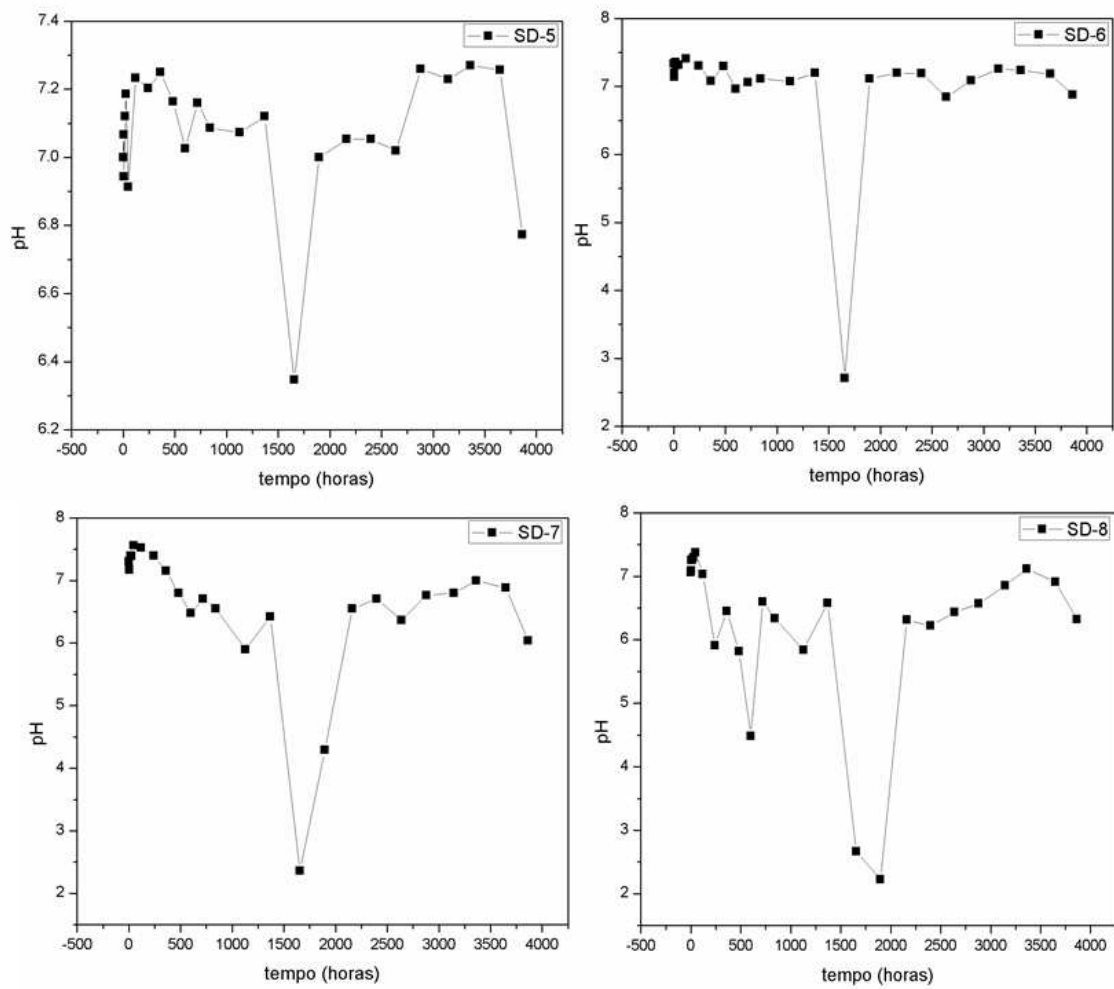
Figura 4.12 – pH das alíquotas da cinética em t_1 – t_{25} nas amostras SD-0 – SD-4 e Lama.

Figura 4.13 – pH das alíquotas da cinética em t_1 – t_{25} nas amostras SD-5 – SD-8.



4.2.1 Modelagem Matemática da Cinética de Dessorção

A partir da quantificação da concentração dos íons metálicos na fase líquida de cada tempo da sorção/dessorção fracionada, foi possível indicar quais os íons mais móveis no sistema (Mn^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+}) e posteriormente aplicar a modelagem matemática ao comportamento de dessorção com a finalidade de determinar uma taxa de liberação desses íons para cada porção do Rio Doce.

Os dados do estudo cinético foram ajustados com equações cinéticas lineares e não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo segunda-ordem, intra-partícula e Elovich, e em seguida selecionado o melhor modelo com capacidade para a previsão dos parâmetros ajustáveis. Entre todos os modelos, são apresentados apenas os ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Neste estudo, a equação de pseudo-segunda ordem resultou no melhor coeficiente de determinação (R^2) em algumas amostras. Na aplicação da equação de pseudo-primeira ordem foram observados menores valores de R^2 . No entanto, esse modelo possui melhor previsão para a capacidade de dessorção no equilíbrio (qe) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$). Todos os modelos de pseudo-primeira ordem não linear apresentaram melhor R^2 do que o ajuste com a sua forma linear. Além disso, El-Khaiary, Malash e Ho (2010) apontam o método não linear como mais robusto e eficiente comparado ao ajuste com equações linearizadas. Dessa maneira, foi aplicado o modelo não linear. No entanto, em diversos pontos o ajuste linear apresentou melhor coeficiente de determinação, principalmente para a cinética de dessorção de Ag^+ , que possui dois patamares. Dois ou mais patamares podem indicar a presença de dois ou mais tipos de sítios sortivos na amostra, com maior e menor afinidade de interação.

Para o conjunto de amostras SD-1–SD-8 e Lama foi aplicada modelagem matemática referente aos íons que foram liberados para fase líquida: Mn^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} . A modelagem matemática é apresentada nas Figuras 4.14, 4.16 e 4.18 para pseudo-segunda ordem e Figuras 4.15, 4.17 e 4.19 para pseudo-primeira ordem. Apenas algumas figuras foram selecionadas como representativas do comportamento dessorativo. As demais figuras são apresentadas no Apêndice D.

Os parâmetros cinéticos são apresentados nas Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12. Nas amostras SD-4 e SD-5 ocorreu retenção de Mn^{2+} e Cd^{2+} , nesse caso, não há parâmetros de dessorção. Além disso, não foi possível ajustar os dados do Cd:SD-7 com nenhum modelo. A constante de velocidade de dessorção, k , variou entre $9,64 \times 10^{-9}$ e $0,033$; $1,17^{-4}$ e $0,112$ e $7,9 \times 10^{-5}$ e $0,038 \text{ kg mg}^{-1} \text{ hora}^{-1}$ para íons Mn, Ag e Cd ajustados com modelo de pseudo-segunda ordem, respectivamente. De maneira geral, a constante de velocidade foi maior para Cd^{2+} e Ag^+ comparado ao Mn^{2+} . Além disso, o $t_{1/2}$ foi maior para íons Mn^{2+} , seguido de Ag^+ e

Cd^{2+} . Tais sequências indicam que a liberação de Mn^{2+} para a fase líquida é mais lenta que Ag^+ e Cd^{2+} , o que pode ser justificado pela afinidade entre Mn^{2+} e os "centros duros" das amostras. De acordo com a teoria de Pearson, ácidos duros possuem maior afinidade de interação com bases duras; tal como ácidos moles com bases moles. Íons metálicos como Ag^+ e Cd^{2+} são classificados como ácidos moles e Mn^{2+} como de fronteira, e de acordo com a caracterização das amostras de Lama e sedimento, os materiais são constituídos de grupos funcionais como hidroxilas e óxidos, classificados como bases duras (ATKINS, 2010). Em contrapartida, a constante de velocidade inicial de dessorção (h) variou entre 0,0028 e 2,02; $8,18 \times 10^{-5}$ e 0,0077 e $7,58 \times 10^{-6}$ e 0,0017 para Mn^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} , respectivamente. A velocidade do processo de dessorção inicial segue a seguinte sequência $\text{Mn} > \text{Ag} \simeq \text{Cd}$ para a amostra de Lama. Essa sequência sugere que no primeiro momento de dessorção há maior lixiviação de Mn^{2+} do que Ag^+ e Cd^{2+} . Esse resultado pode indicar maior número de sítios de interação superficial com íons Mn^{2+} . Por outro lado, todas as amostras apresentaram baixa dessorção inicial de Cd^{2+} , sugerindo locais com alta afinidade de interação com os componentes do sedimento e da Lama.

A reação de pseudo-segunda ordem demonstra que há liberação de íons em baixas concentrações, porém em tempos longos de reação. Dessa maneira, é possível sugerir que será mantida a concentração de íons tóxicos (ATKINS, 2010) ao longo da bacia do Rio Doce. No entanto, o tempo de meia vida obtido a partir da equação de pseudo-primeira ordem é mais adequado para representar o tempo total de liberação das espécies metálicas para a coluna d'água. É possível observar que o $t_{1/2}$ para pseudo-primeira ordem foi maior do que o de pseudo-segunda ordem, uma vez que o tempo de meia vida para pseudo-primeira ordem não depende da concentração inicial do íon (Eq's 2.11 e 2.12). A concentração inicial de íons obtida por análise em ICP-MS da digestão ácida das amostras (Tabela 4.6) é elevada. Nesse caso, resulta em baixos valores para o tempo de meia vida. No entanto, ao longo do tempo, a concentração inicial de íons estagnada na lama ou nos sedimentos de fundo do Rio Doce pode diminuir consideravelmente, e portanto, aumentar o resultado do cálculo do tempo de meia vida.

De acordo com as Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12 (pseudo-primeira ordem), o valor de k variou de $5,52 \times 10^{-7}$ a 0,0989; $1,75 \times 10^{-4}$ a 0,0095 e $2,16 \times 10^{-5}$ a 0,0028 para Mn^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} , respectivamente. Nas amostras SD-6 e SD-8, p.ex., a velocidade de dessorção de Cd^{2+} é menor comparada ao Mn^{2+} e Ag^+ . Esse comportamento pode ser justificado devido à influência da quantidade de matéria orgânica, superfície específica e óxidos na retenção de Cd^{2+} na fase sólida. Além disso, o menor valor de k para Ag^+ no SD-7 em relação ao Mn^{2+} pode ser decorrente da maior quantidade de agrupamentos orgânicos que refletem na retenção de ácidos moles, como a prata. Também é possível observar o baixo valor da taxa de dessorção

inicial (h) de Ag^+ para a amostra SD-7, corroborando a maior resistência à dessorção. (Tabela 4.11—resultados para pseudo-segunda ordem).

De maneira geral, foram obtidos altos valores de $t_{1/2}$ a partir do modelo de pseudo-primeira ordem, sugerindo intervalos de tempo longos para a concentração na matriz sofrer decaimento. Nesse contexto, é importante determinar o tempo total para a quantidade inicial de Mn^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} no sedimento e na Lama estagnada do fundo de rio atingir níveis ideais. No entanto, é necessário ressaltar que fatores como força iônica, pH, temperatura, sedimentação, índice pluviométrico e vazão, influenciam no comportamento de sorção e dessorção de metais na bacia hidrográfica do Rio Doce. Portanto, os resultados são estimativas do tempo de liberação dessas espécies.

4.2.1.1 Pseudo-segunda ordem e Pseudo-primeira ordem

→ *Mn*

Figura 4.14 – Comportamento cinético de dessorção de Mn^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.

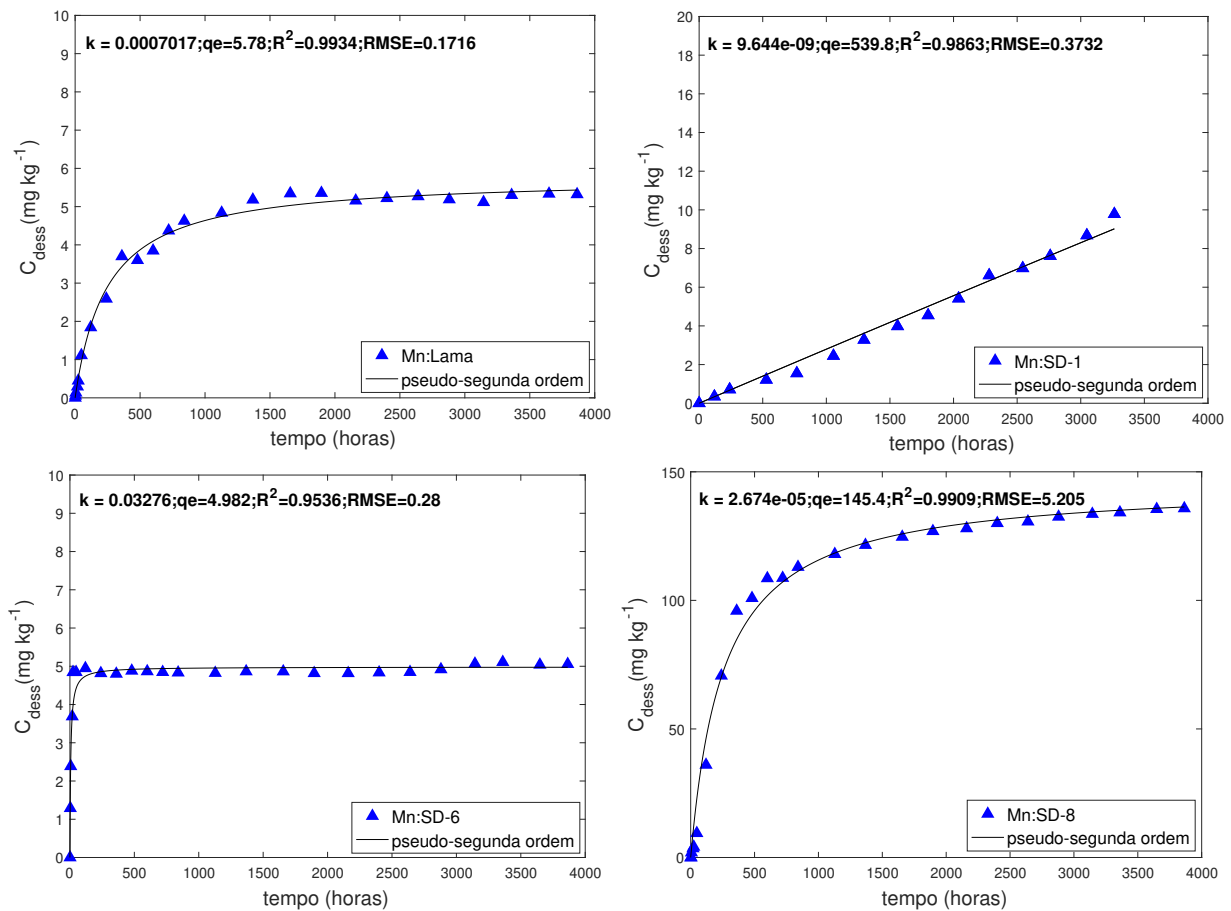


Figura 4.15 – Comportamento cinético de dessorção de Mn^{+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.

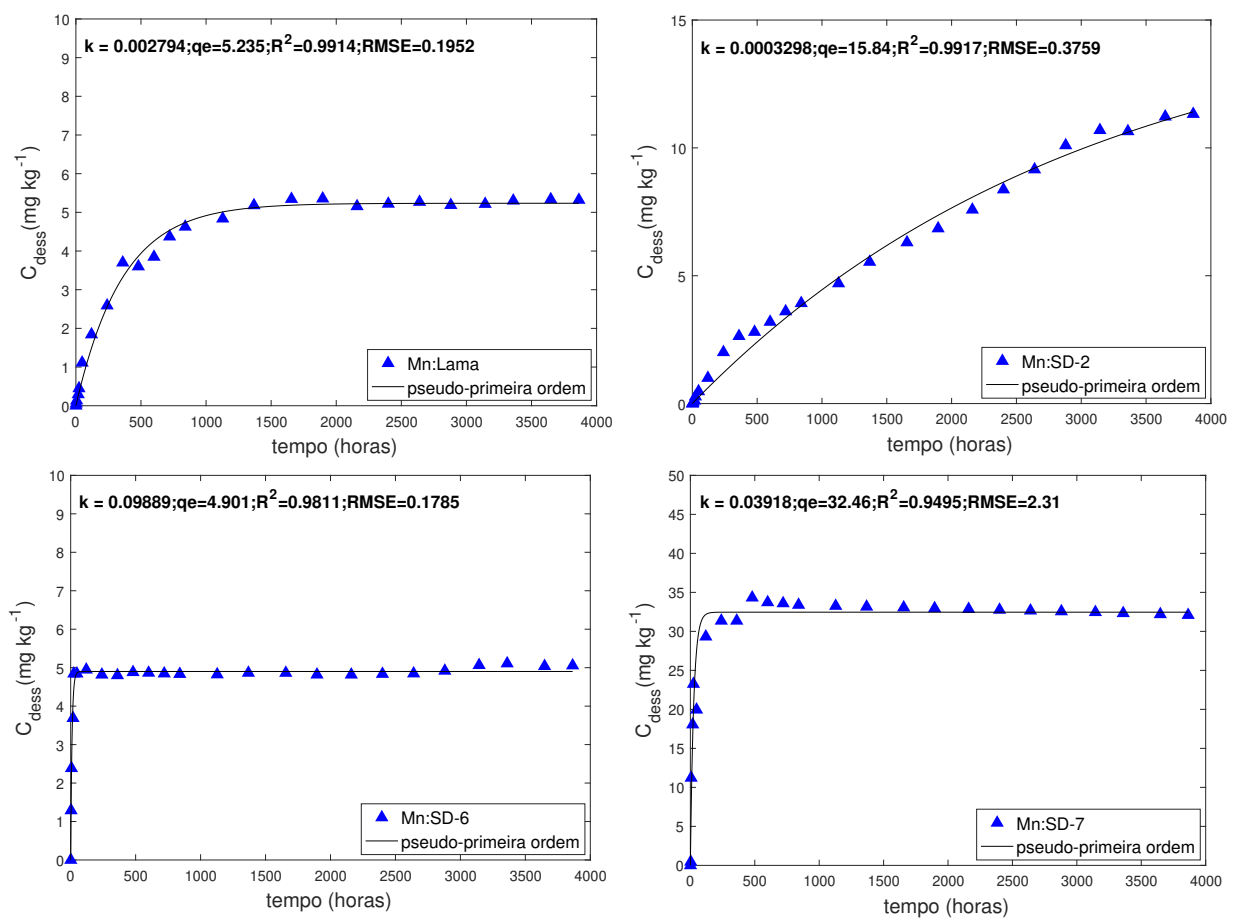


Tabela 4.10 – Parâmetros cinéticos para dessorção de Mn^{2+} aplicando equação de pseudo segunda-ordem não linear e pseudo-primeira ordem: k –constante cinética de dessorção; h –constante cinética inicial de dessorção; qe –constante de equilíbrio; $t_{1/2}$ –tempo de meia vida; R^2 –coeficiente de determinação.

Amostra	pseudo-segunda ordem				pseudo-primeira ordem					
	k	h	qe	$t_{1/2}$	R^2	Amostra	k_1	qe_1	$t_{1/2}$	R^2
Lama	$7,0 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-2}$	5,8	2,7	0,994	Lama	$2,8 \times 10^{-3}$	5,2	248	0,991
SD-1	$9,6 \times 10^{-9}$	$2,8 \times 10^{-3}$	539	$2,1 \times 10^4$	0,986	SD-1	$5,5 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^3$	$1,3 \times 10^6$	0,987
SD-2	$9,0 \times 10^{-6}$	$5,5 \times 10^{-3}$	25	252	0,993	SD-2	$3,3 \times 10^{-4}$	16	$2,1 \times 10^3$	0,992
SD-3	$5,1 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-3}$	32	510	0,992	SD-4	$2,6 \times 10^{-4}$	19	$2,7 \times 10^3$	0,996
SD-6	$3,3 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-1}$	4,9	$3,5 \times 10^{-2}$	0,954	SD-6	$9,9 \times 10^{-2}$	4,9	7,0	0,981
SD-7	$1,8 \times 10^{-3}$	2,0	33	$3,5 \times 10^{-1}$	0,967	SD-7	$3,9 \times 10^{-2}$	32	18	0,949
SD-8	$2,7 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-1}$	145	43	0,991	SD-8	$2,9 \times 10^{-3}$	130	234	0,992

*-pseudo-segunda ordem linear; pseudo-segunda ordem: k – $kg\ mg^{-1}\ hora^{-1}$; h – $mg\ kg^{-1}\ hora^{-1}$; qe – $mg\ kg^{-1}$; $t_{1/2}$ –horas; pseudo-primeira ordem: k_1 – $hora^{-1}$; qe_1 – $mg\ kg^{-1}$; $t_{1/2}$ –horas.

→ **Ag**

Figura 4.16 – Comportamento cinético de desorção de Ag^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.

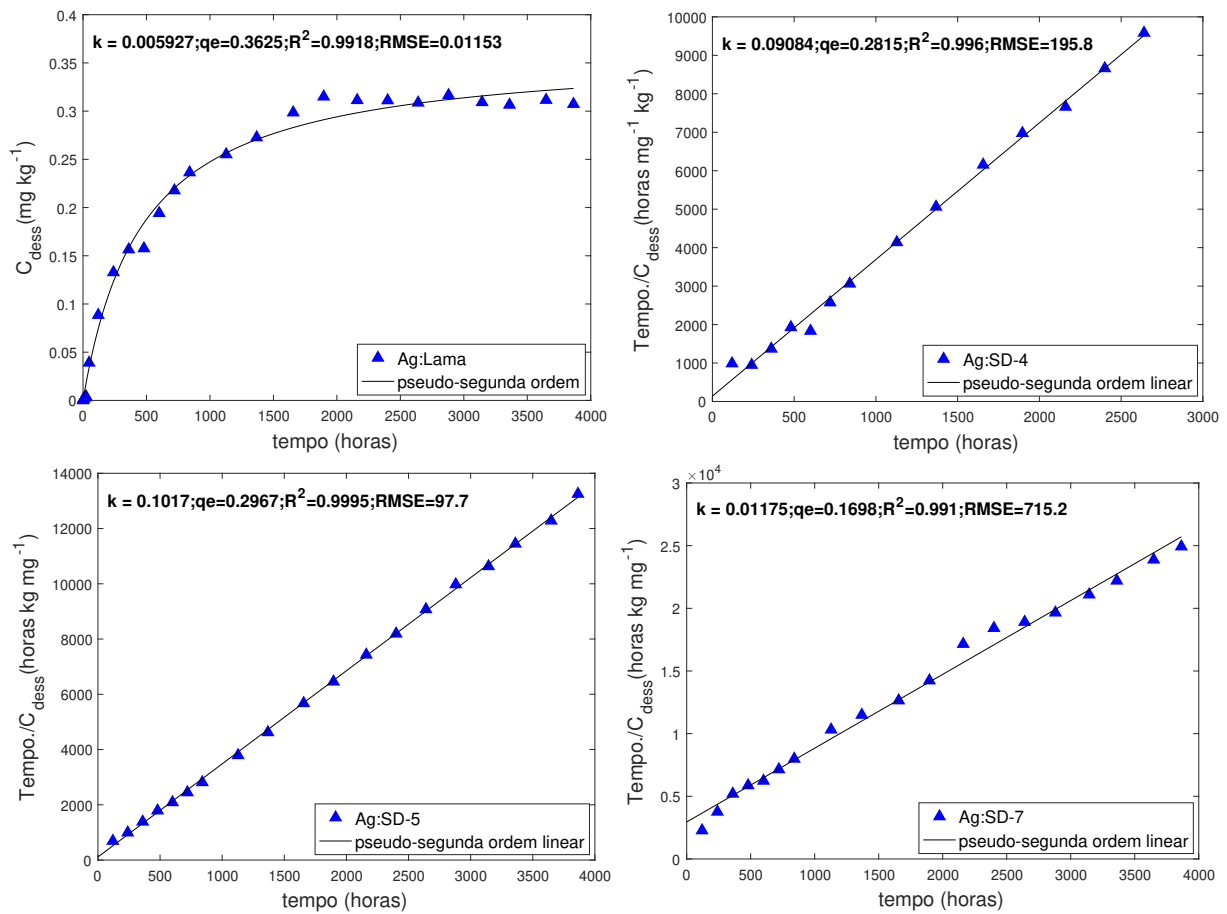


Figura 4.17 – Comportamento cinético de dessorção de Ag^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.

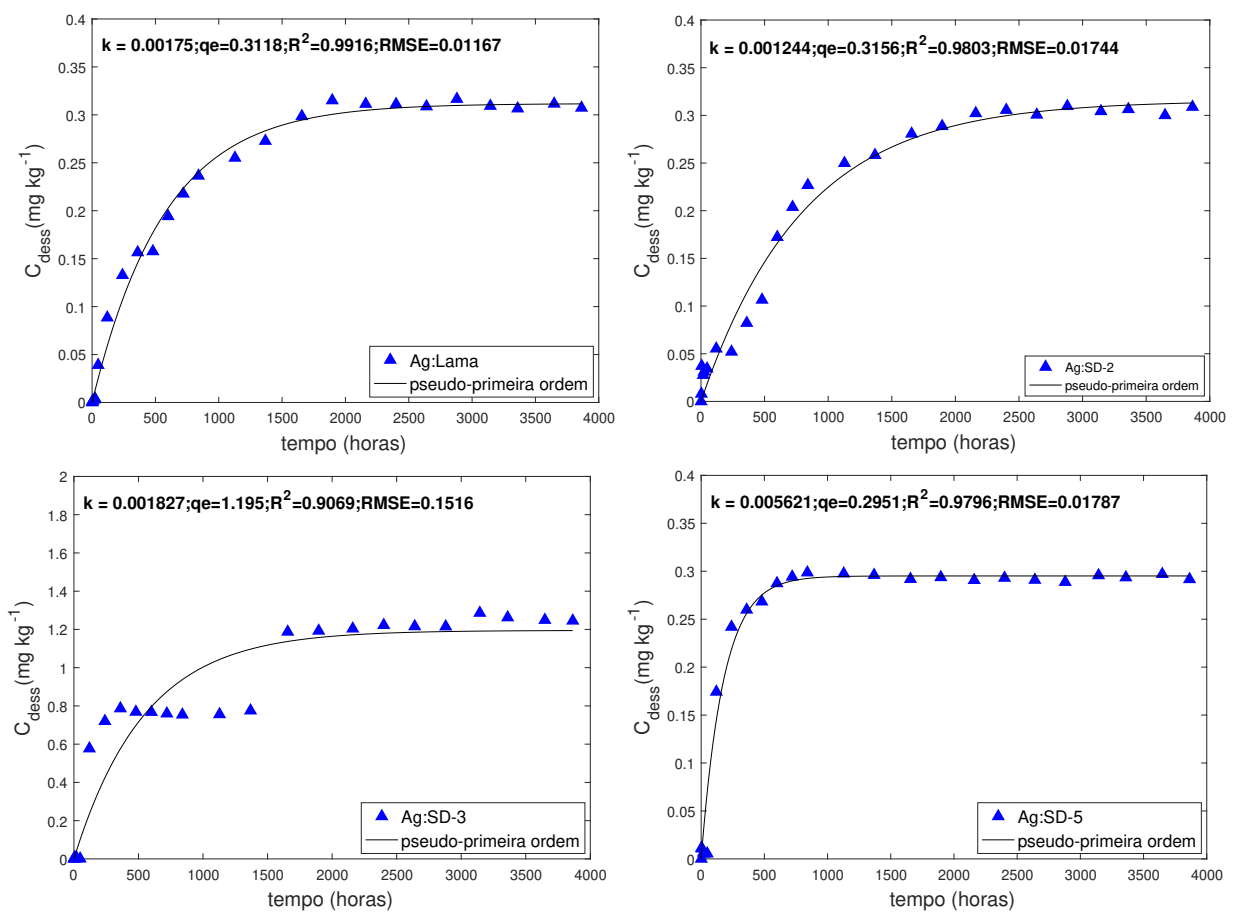


Tabela 4.11 – Parâmetros cinéticos para dessorção de Ag^+ aplicando equação de pseudo-segunda ordem linear, não linear e pseudo-primeira ordem: k –constante cinética de dessorção; h –constante cinética inicial de dessorção; qe –constante de equilíbrio; $t_{1/2}$ –tempo de meia vida; R^2 –coeficiente de determinação.

Amostra	pseudo-segunda ordem				pseudo-primeira ordem				R^2_1	
	k	h	qe	$t_{1/2}$	R^2	Amostra	k_1	qe_1		$t_{1/2}$
Lama	$5,9 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-1}$	0,991	Lama	$1,8 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-1}$	396	0,992
SD-1	$1,2 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-1}$	28	0,984	SD-1	$1,8 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-1}$	$3,95 \times 10^3$	0,984
SD-2	$3,6 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-1}$	1,1	0,971	SD-2	$1,2 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-1}$	557	0,980
SD-3*	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	1,4	1,8	0,991	SD-3	$1,8 \times 10^{-3}$	1,2	379	0,907
SD-4*	$9,1 \times 10^{-2}$	$7,2 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^{-2}$	0,996	SD-4	$8,9 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-1}$	77	0,948
SD-5*	$1,0 \times 10^{-1}$	$8,9 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-1}$	$2,6 \times 10^{-2}$	0,999	SD-5	$5,6 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-1}$	123	0,979
SD-6*	$1,1 \times 10^{-1}$	$9,4 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	0,998	SD-6	$5,7 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-2}$	122	0,968
SD-7*	$1,2 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-1}$	0,991	SD-7	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-1}$	555	0,929
SD-8*	$8,2 \times 10^{-2}$	$7,7 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-2}$	0,993	SD-8	$9,5 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-1}$	73	0,974

*-pseudo-segunda ordem linear; pseudo-segunda ordem: k – $\text{kg mg}^{-1} \text{ hora}^{-1}$; h – $\text{mg kg}^{-1} \text{ hora}^{-1}$; qe – mg kg^{-1} ; $t_{1/2}$ –horas; pseudo-primeira ordem: k_1 – hora^{-1} ; qe_1 – mg kg^{-1} ; $t_{1/2}$ –horas.

→ Cd

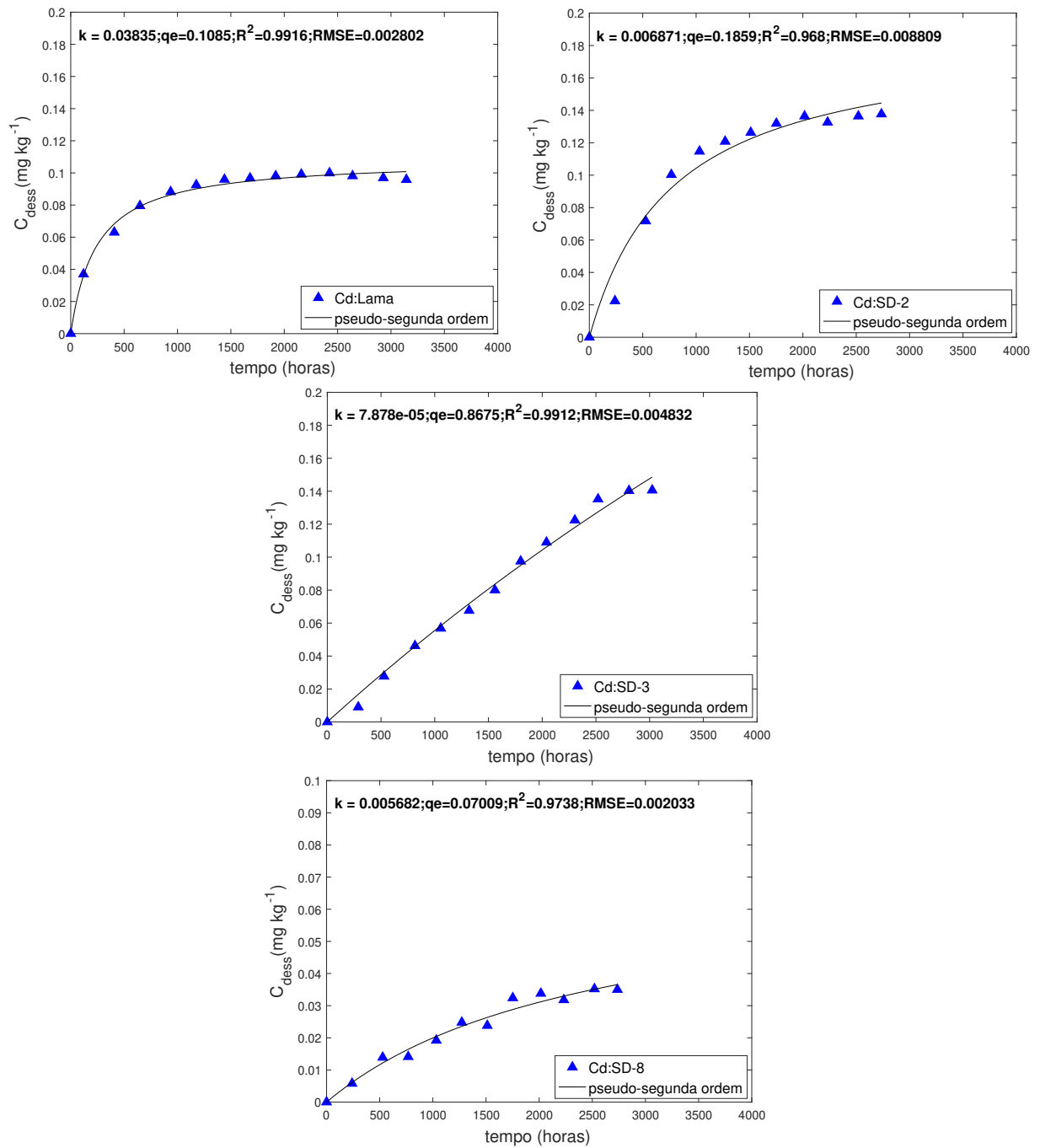
Figura 4.18 – Comportamento cinético de dessorção de Cd^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.

Figura 4.19 – Comportamento cinético de dessorção de Cd^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.

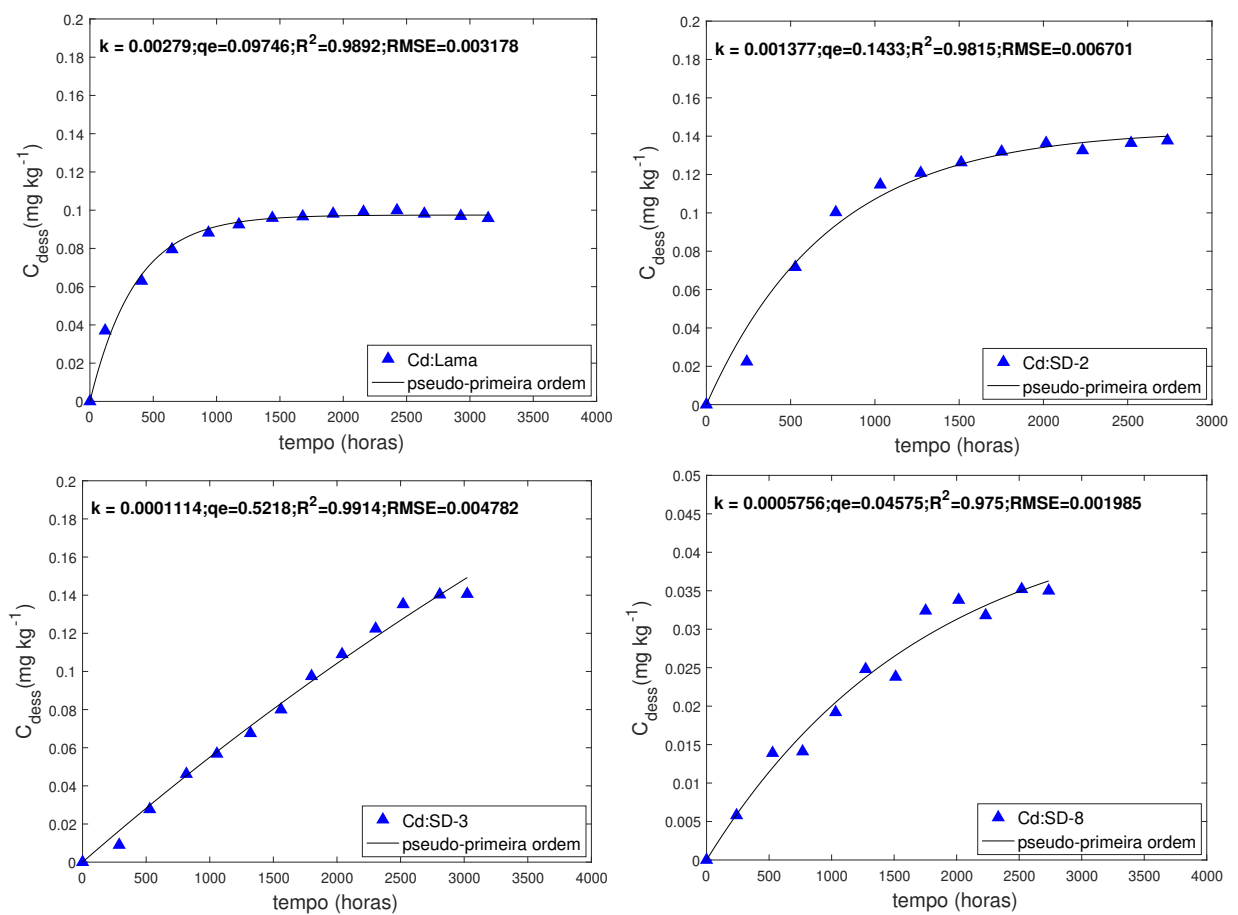


Tabela 4.12 – Parâmetros cinéticos para desorção de Cd^{2+} aplicando equação de pseudo-segunda ordem linear e não linear: k –constante cinética de desorção; h –constante cinética inicial de desorção; qe –constante de equilíbrio; $t_{1/2}$ –tempo de meia vida; R^2 –coeficiente de determinação.

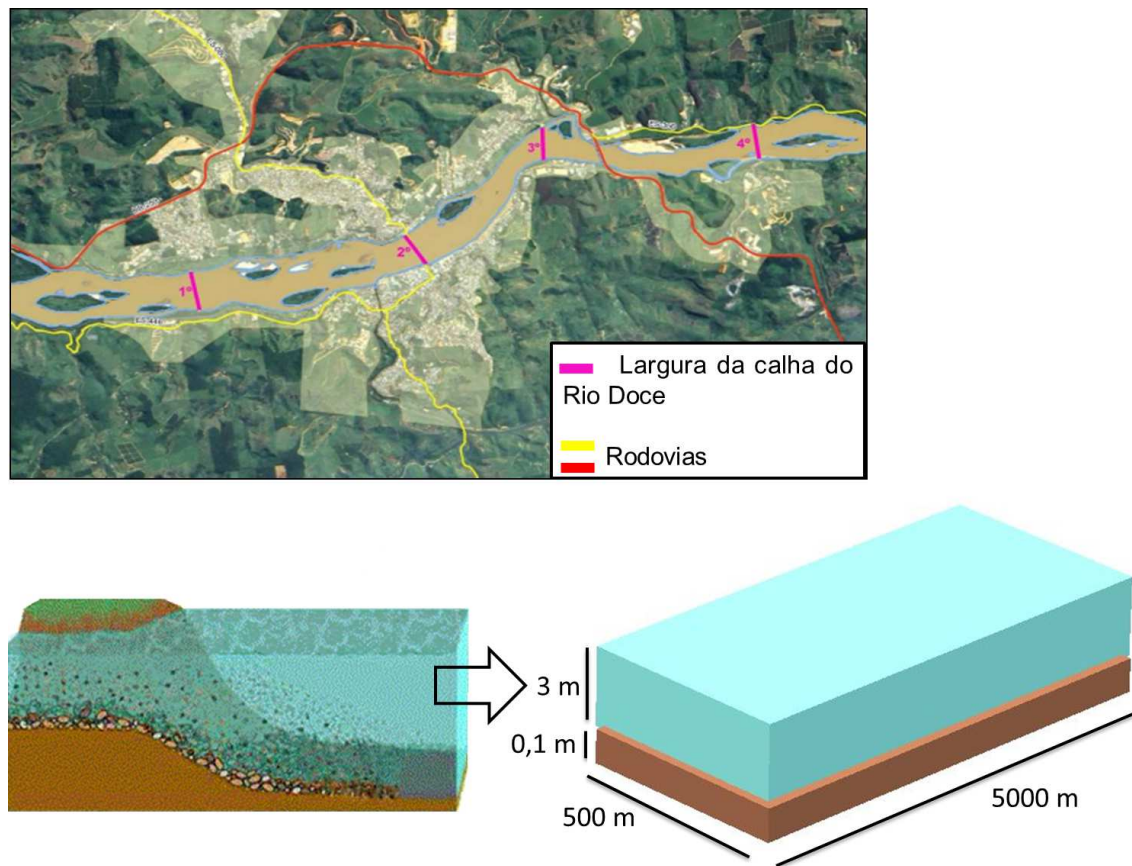
Amostra	pseudo-segunda ordem				pseudo-primeira ordem					
	k	h	qe	$t_{1/2}$	R^2	Amostra	k_1	qe_1	$t_{1/2}$	R^2_1
Lama	$3,8 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$	0,992	Lama	$2,8 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-2}$	248	0,989
SD-1*	$3,7 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-1}$	0,999	SD-1	$9,0 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-1}$	695	0,968
SD-2	$6,8 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-1}$	$7,1 \times 10^{-1}$	0,968	SD-2	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-1}$	503	0,982
SD-3	$7,9 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$8,7 \times 10^{-1}$	61	0,991	SD-3	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-1}$	$6,2 \times 10^3$	0,991
SD-6	$3,1 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-1}$	16	0,943	SD-6	$2,2 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^4$	0,890
SD-8	$5,7 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$7,0 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-1}$	0,974	SD-8	$5,8 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^3$	0,975

*-pseudo-segunda ordem linear; pseudo-segunda ordem: k – $\text{kg mg}^{-1} \text{ hora}^{-1}$; h – $\text{mg kg}^{-1} \text{ hora}^{-1}$; qe – mg kg^{-1} ; $t_{1/2}$ –horas; pseudo-primeira ordem: k_1 – hora^{-1} ; qe_1 – mg kg^{-1} ; $t_{1/2}$ –horas.

4.2.1.2 Tempo total de Liberação

Considerando a porção superficial do sedimento (0–10 cm), 5 km de comprimento, aproximadamente 500 metros de largura e 3 metros de profundidade de rio, é possível calcular o volume de sedimento e Lama (V_{sed}) nessa parcela, bem como o volume de água de rio (V_{rio}). A Figura 4.20 ilustra uma representação tridimensional de um fragmento de rio. O V_{rio} calculado é de $7,5 \times 10^6 \text{ m}^3$ e o $V_{sed/lama}$ é de $2,5 \times 10^5 \text{ m}^3$.

Figura 4.20 – Representação da porção do sedimento (0–10 cm) no Rio Doce. Fonte: Adaptado de (DALLAPICOLA, 2015).



A partir da densidade da Lama e dos sedimentos, que em média é $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ (KOSSOFF et al., 2014; ZINN et al., 2014), é possível calcular a concentração de íons entre a fase sólida e a líquida (Eqs. 4.1 e 4.2).

$$1,5 = \frac{m_{amostra}}{2,5 \cdot 10^{11}} \quad (4.1)$$

$$m_{amostra} = 3,75 \cdot 10^{11} \text{ g} \quad (4.2)$$

Portanto, na porção superficial do rio: 10 cm de profundidade, 500 m de largura e 5 km de comprimento, há aproximadamente $3,75 \times 10^8 \text{ kg}$ de sedimento ou lama. Nesse fragmento de

rio a relação estimada é de $7,5 \times 10^9$ L de água de rio para $3,75 \times 10^8$ kg de sedimento/lama.

Considerando que a concentração de íons na fase sólida pode ser disponibilizada para a fase líquida, pode-se calcular a concentração de íons contidos na fase sólida para satisfazer a legislação (CONAMA, 2005) e as condições ideais da bacia a partir da Eq. 4.3.

$$mg_{metal} \text{ kg}_{amostra}^{-1} = LMP \cdot \frac{7,5 \cdot 10^9}{3,75 \cdot 10^8} \quad (4.3)$$

sendo LMP o limite máximo permitido pelo CONAMA para águas doces de Classe 2 em mg L^{-1} . O limite máximo permitido pelo CONAMA-357 para concentração de metais de águas Doces, Classe 2, é 0,1, 0,01 e 0,001 mg L^{-1} para Mn, Ag e Cd. Nesse caso, a concentração final retida na fase sólida dos íons deve ser 2; 0,2 e 0,02 mg kg^{-1} para Mn, Ag e Cd. De maneira geral, os valores de tais íons no sedimento da bacia hidrográfica do Rio Doce são maiores que esses sugeridos pelos cálculos. No entanto, o objetivo é extrapolar para um resultado ideal, livre de contaminação, uma vez que é um território que sofre forte influência da mineração.

Dessa maneira, conhecendo a concentração inicial desses metais em cada amostra e o tempo de meia vida, é possível estimar quanto tempo levará para a concentração de íons tóxicos sofrer decaimento até 2; 0,2 e 0,02 mg kg^{-1} de Mn, Ag e Cd. Os valores do tempo total são apresentados na Tabela 4.13 e Figuras 4.21, 4.22 e 4.23. As Figuras são construídas por operadores matemáticos do software *Matlab*.

O tempo total para lixiviação obtido por modelo de pseudo-primeira ordem variou entre 62 horas a 2,3 anos (Mn); 800 horas a 4,8 anos (Ag) e 4,5 meses a 49 anos (Cd) (8760 horas–365 dias). No caso de SD-1, o tempo total para Mn^{2+} foi $1,41 \times 10^7$ e $2,41 \times 10^5$ horas, considerando o ajuste por pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente, resultado maximizado devido ao valor da concentração em equilíbrio (q_e) superestimada. Nas Figuras 4.14 e 4.15 (Mn:SD-1) é possível observar que não houve período de equilíbrio, o valor de q_e estimado foi 5030 mg kg^{-1} para pseudo-primeira ordem e 539 mg kg^{-1} para pseudo-segunda ordem.

Para o modelo de pseudo-segunda ordem, o tempo total variou entre 18 minutos a 5,3 meses (Mn), 13 minutos a 294 horas (Ag) e 1,66 horas a 1,78 anos (Cd); resultados não esperados considerando a contaminação sem precedentes que ocorreu com o rompimento da barragem "Fundão". Além disso, de acordo com o monitoramento realizado por órgãos governamentais, meses após o acidente ainda identifica-se íons tóxicos no sedimento de fundo e na coluna d'água, contrapondo-se aos baixos valores do tempo total obtidos por modelo de pseudo-segunda ordem (IGAM, 2016a).

Dessa maneira, é possível sugerir que a mobilização desses íons poderá ocorrer mesmo transcorrido alguns anos do acidente. A liberação duradoura de tais espécies para o meio aquático, mesmo em baixa concentração, pode oferecer risco potencial ao ambiente e causar toxicidade crônica nos habitantes que utilizam o Rio Doce para atividades econômicas e abastecimento público.

Figura 4.21 – Tempo total de liberação (horas) de Mn a partir da concentração inicial nas amostras até 2 mg kg^{-1} de Mn, considerando tempo de meia vida $t_{1/2}$ obtido pela equação de pseudo-primeira ordem.

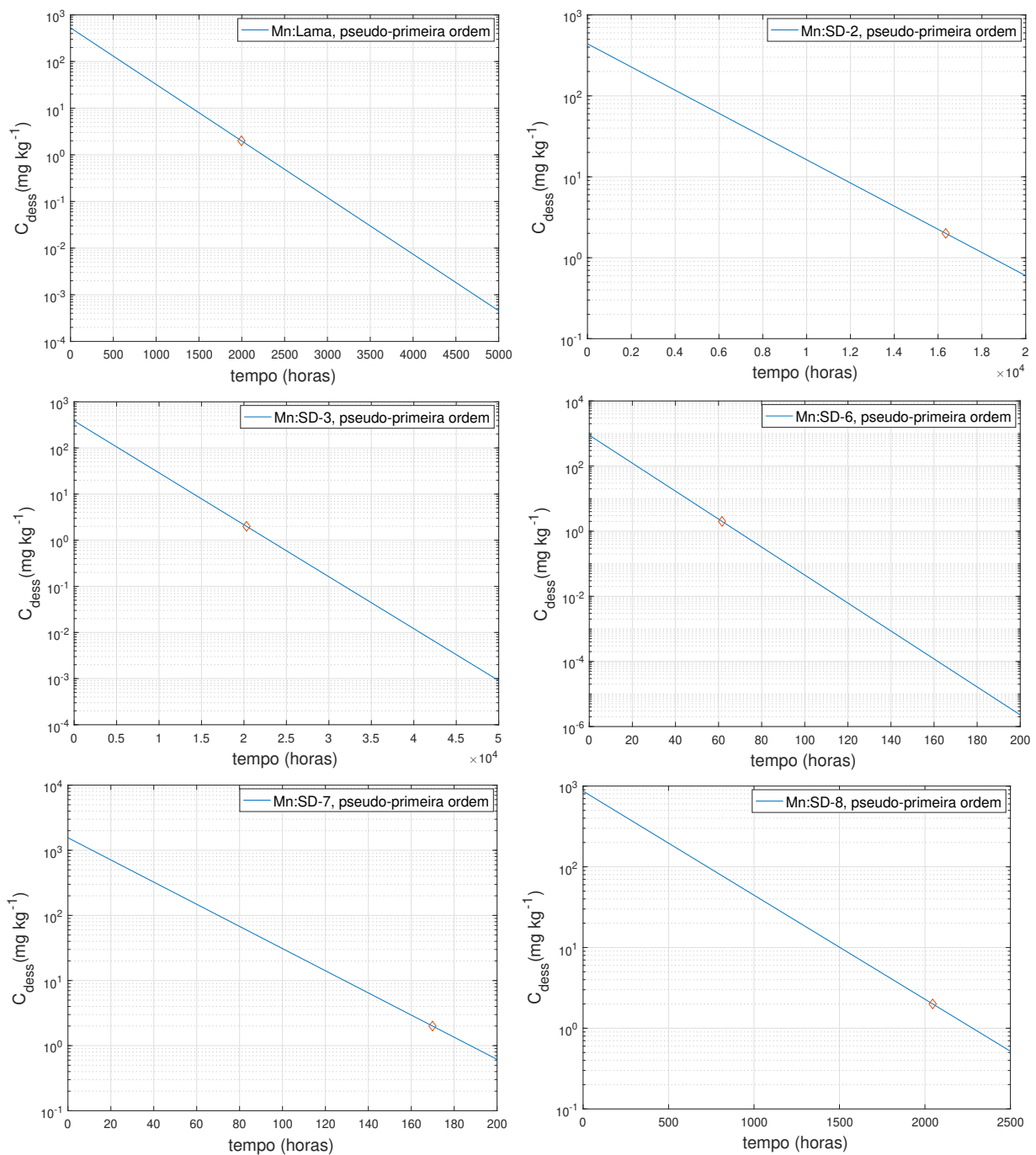


Figura 4.22 – Tempo total de liberação (horas) de Ag a partir da concentração inicial nas amostras até $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ag, considerando tempo de meia vida $t_{1/2}$ obtido pela equação de pseudo-primeira ordem.

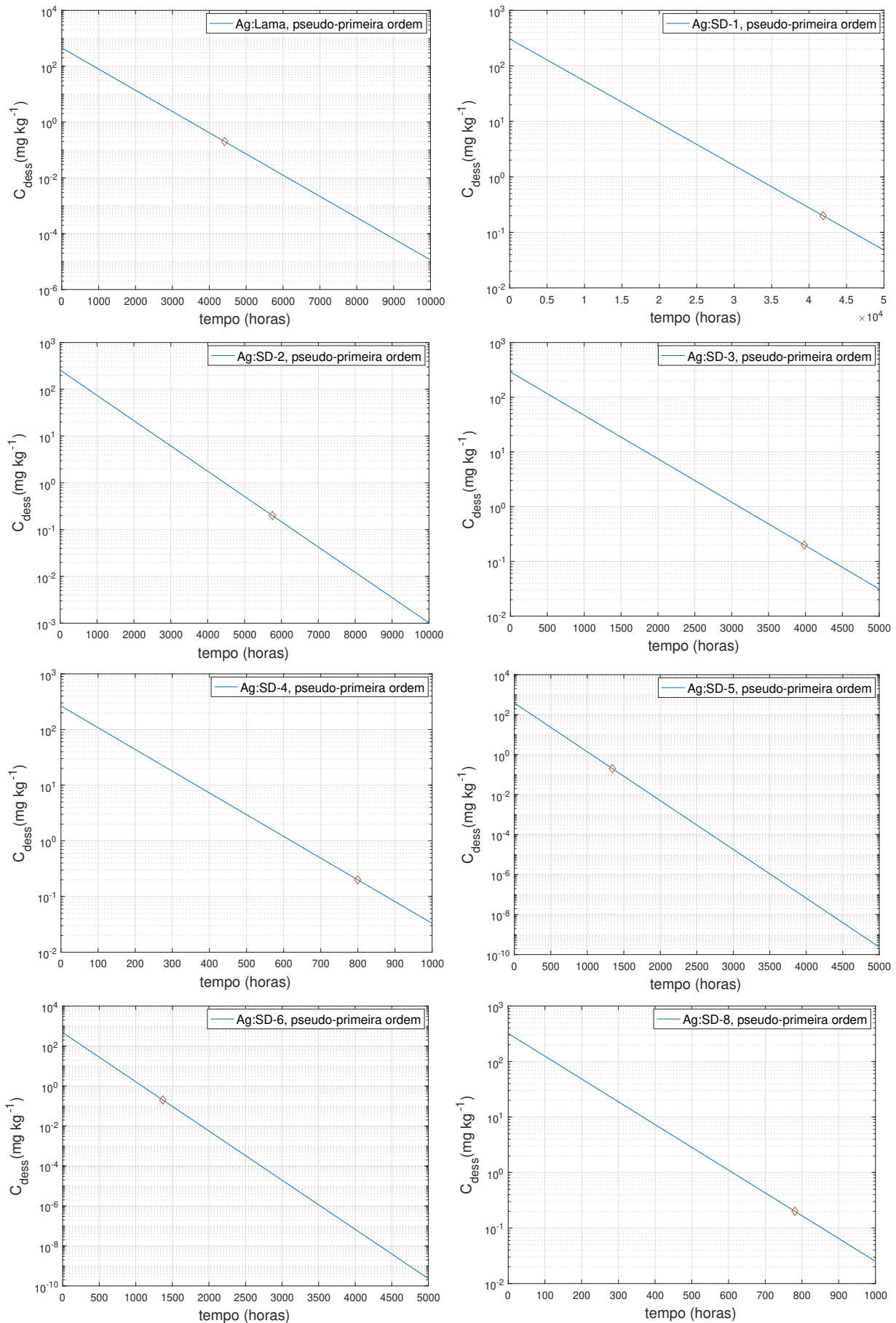


Figura 4.23 – Tempo total de liberação (horas) de Cd a partir da concentração inicial nas amostras até $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd, considerando tempo de meia vida $t_{1/2}$ obtido pela equação de pseudo-primeira ordem.

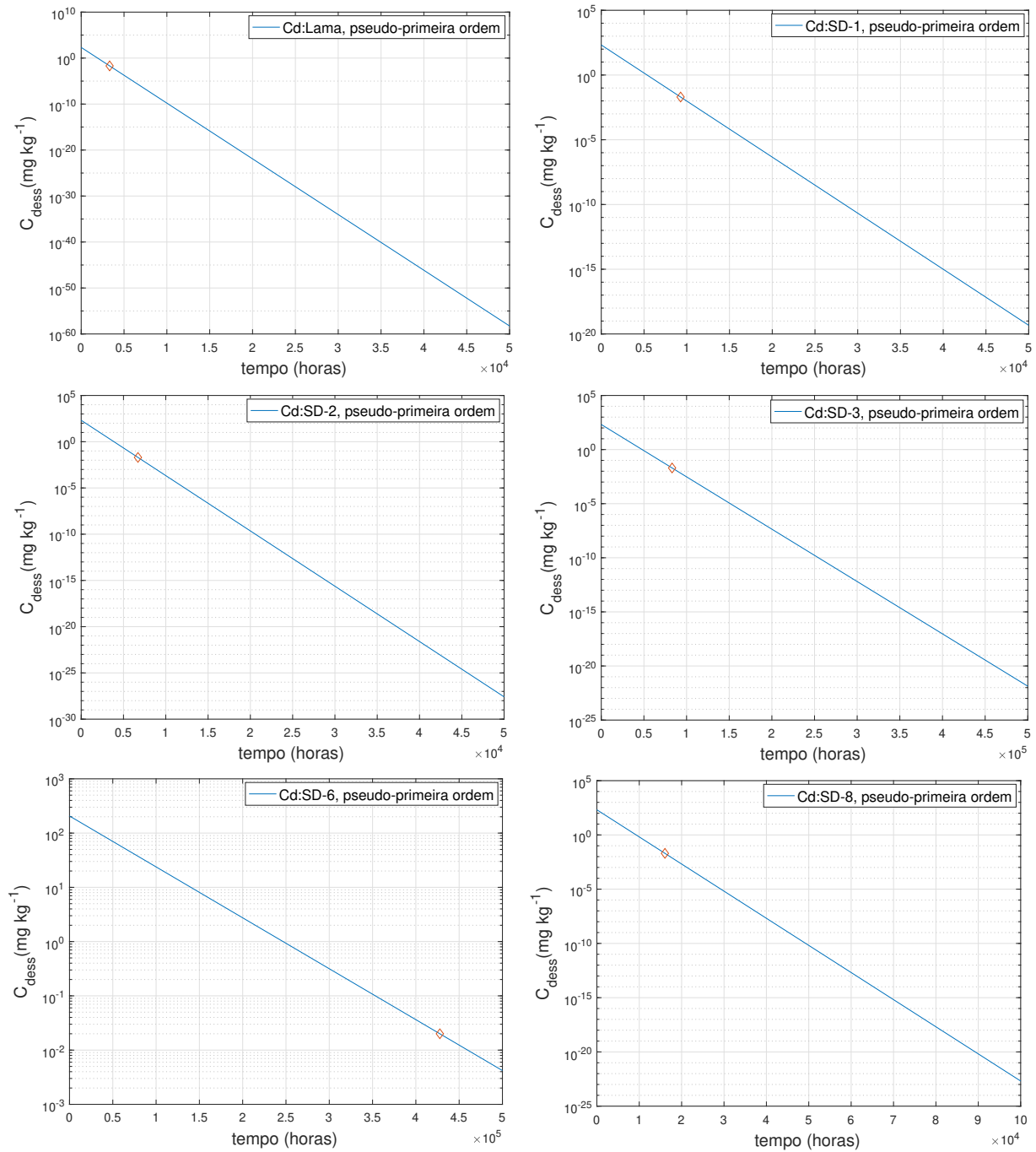


Tabela 4.13 – Tempo total de liberação (horas) de Mn^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} considerando tempo de meia vida $t_{1/2}$ obtido pela equação de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

Amostra	pseudo-primeira ordem			pseudo-segunda ordem		
	Mn	Ag	Cd	Mn	Ag	Cd
Lama	$2,0 \times 10^3$	$4,4 \times 10^3$	$3,3 \times 10^3$	49	4,1	1,7
SD-1	$1,4 \times 10^7$	$4,2 \times 10^4$	$9,3 \times 10^3$	$2,4 \times 10^5$	294	1,7
SD-2	$1,6 \times 10^4$	$5,8 \times 10^3$	$6,7 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$	11	9,4
SD-3	$2,0 \times 10^4$	$4,0 \times 10^3$	$8,3 \times 10^4$	$3,9 \times 10^3$	19	$8,1 \times 10^2$
SD-4	–	800	–	–	$4,3 \times 10^{-1}$	–
SD-5	–	$1,3 \times 10^3$	–	–	$2,8 \times 10^{-1}$	–
SD-6	62	$1,4 \times 10^3$	$4,3 \times 10^5$	$3,0 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^2$
SD-7	170	$6,0 \times 10^3$	–	3,4	2,5	–
SD-8	$2,1 \times 10^3$	781	$1,6 \times 10^4$	379	$4,1 \times 10^{-1}$	11

–: não ajustado; –: processo de sorção

5 Conclusões

As análises físico-químicas da água ao longo do Rio Doce não indicaram alteração relevante em relação ao pH e COD em março/2016. No entanto, mesmo 5 meses após o acidente da empresa de mineração, a turbidez estava acima do limite máximo permitido pela resolução 357 CONAMA. A quantidade de Fe, Al e Mn foram predominantes ao longo do Rio Doce, sendo 8,5 vezes maior que LMP para Mn. Embora a concentração de Fe_d e Al_d não tenha excedido o limite da legislação, esses metais merecem destaque, uma vez que a concentração total desses íons está acima do limite histórico da bacia. Outros íons tóxicos, como Pb e As, também apresentaram concentração superior à média histórica.

A espectrometria de fluorescência de raios X e a difração de raios X confirmaram a predominância de Fe (hematita, goetita), Si (quartzo) e Al (muscovita, caulinita) nas amostras de solo, sedimento e Lama. Além desses elementos estruturais, foi verificada alta concentração de Cd, Cu, Pb, Cr, As, Se, Sb.

Devido à existência de partículas angulares de tamanho entre 1–340 μ na Lama há potencial prejuízo para o trato respiratório, o que pode atualmente justificar os casos de problemas respiratórios na região do acidente.

O estudo cinético mostrou maior mobilização de íons Ag, Cd e Mn para a fase líquida, enquanto Pb, Cu, Al e Fe são imobilizados continuamente na Lama e nos sedimentos de rio, exceto no tempo t_{16} (1656 h). Nesse intervalo de tempo ocorreu diminuição do pH, provocando a dessorção de todos os íons para a solução, exceto Cu e Fe. Esse comportamento pode ser justificado pela alta concentração de íons Al na fase líquida, gerando H^+ na solução. Dessa maneira, a diminuição do pH pode ter favorecido pontualmente a dessorção de espécies metálicas para a fase líquida, principalmente de íons Pb, atingindo 267 $\mu g L^{-1}$ (C_{eq}), referente ao $F_{S/D} = -197$.

A equação de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados (R^2), enquanto a aplicação da equação de pseudo-primeira ordem resultou em melhor previsão para a constante de equilíbrio (q_e). De acordo com os parâmetros obtidos por pseudo-segunda ordem, na primeira etapa dessa dinâmica de troca iônica, íons Mn^{2+} possuem maior taxa de dessorção

inicial em relação a Ag^+ e Cd^{2+} . No entanto, a velocidade de desorção se torna mais prolongada para os tempos subsequentes. Por outro lado, a liberação de Mn^{2+} é mais extensa em algumas amostras comparada a Ag^+ e Cd^{2+} quando aplica-se o modelo de pseudo-primeira ordem.

Embora a concentração de metais tóxicos na água do Rio Doce não seja elevada, a mobilização de Ag, Cd e Mn a partir da Lama de mineração e do sedimento de rio ocorre. Conforme os resultados do tempo de meia vida, a mobilização desses íons pode perdurar ao longo de anos. Nesse contexto, é fundamental monitorar e avaliar o risco ambiental continuamente, uma vez que essas espécies podem exercer pressão no ambiente, bem como manifestar distúrbios e disfunção crônica na população. Algumas reportagens atuais apresentam o crescimento de doenças renais e depressão na região desde 2015. Além disso, o tratamento da água do Rio Doce para o abastecimento público não tem sido eficaz para torná-la potável em alguns pontos da região. Há locais nos quais ainda há atividade de pesca e não foi suspenso o abastecimento público, comprometendo a saúde dos habitantes. Este estudo demonstra portanto, a inviabilidade de usos múltiplos na bacia.

Referências

AGURTO-DETZEL, H.; BIANCHI, M.; ASSUMPÇÃO, M.; SCHIMMEL, M.; COLLAÇO, B.; CIARDELLI, C.; BARBOSA, J.; CALHAU, J. The tailings dam failure of 5 november 2015 in SE Brazil and its preceding seismic sequence. *Geop. Res. Letters*, Wiley Online Library, v. 43, n. 10, p. 4929–4936, 2016.

ALLOWAY, B. *Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soil and their bioavailability*. 3. ed. New York: Springer, 2013.

ALLRED, A. Electronegativity values from thermochemical data. *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, Elsevier, v. 17, n. 3-4, p. 215–221, 1961.

ANA. *Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce. Rompimento da barragem em Mariana/MG*. Brasília, 2016.

ANA. *Monitoramento da qualidade da Água*. Abril 2017. Disponível em: <<http://portal1.snirh.gov.br/ana>>.

ANEEL. *Sistema de Informações Georreferenciadas do Setor Elétrico*. 2017. Disponível em: <sigel.aneel.gov.br/sigel.htm>.

ARDESTANI, M. M.; STRAALEN, N. M. van; GESTEL, C. A. van. The relationship between metal toxicity and biotic ligand binding affinities in aquatic and soil organisms: a review. *Environ. Pollut.*, Elsevier, v. 195, p. 133–147, 2014.

ARNOLD, E. G.; LENORE, S. C. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 1992. USA: American Public Health Association.

ASCHNER, M.; ERIKSON, K. M.; DORMAN, D. C. Manganese dosimetry: species differences and implications for neurotoxicity. *Critical Rev. Toxicol.*, Taylor & Francis, v. 35, n. 1, p. 1–32, 2005.

ATKINS, P. *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. 5. ed. Great Britain: Oxford University Press, USA, 2010.

ATSDR. *Toxicological profile for Aluminum*. 1. ed. Department of Health and Human Services. Public Health Service, 2008.

ATSDR. *Toxicological profile for Manganese*. Department of health and human services. Public Health Service. Division of Toxicology and Human Health Sciences., 2012.

BARENYS, M.; BOIX, N.; FARRAN-CODINA, A.; PALMA-LINARES, I.; MONTSERAT, R.; CURTO, A.; GOMEZ-CATALAN, J.; ORTIZ, P.; DEZA, N.; LLOBET, J. M. Heavy metal and metalloids intake risk assessment in the diet of a rural population living near a gold mine in the peruvian andes (Cajamarca). *Food Chem. Toxicol.*, Elsevier, v. 71, p. 254–263, 2014.

- BASTOS, L. A. d. C.; SILVA, G. C.; MENDES, J. C.; PEIXOTO, R. A. F. Using iron ore tailings from tailing dams as road material. *J. Mater. Civil Eng.*, American Society of Civil Engineers, v. 28, n. 10, p. 1943–5535, 2016.
- BEIRIGO, E. A. Comportamento filtro-drenante de geotêxteis em barragens de rejeitos de mineração. 2009.
- BHUIYAN, M. A.; PARVEZ, L.; ISLAM, M.; DAMPARE, S. B.; SUZUKI, S. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *J. Haz. Mat.*, Elsevier, v. 173, n. 1, p. 384–392, 2010.
- BIDONE, E.; CASTILHOS, Z.; CESAR, R.; SANTOS, M. C.; SIERPE, R.; FERREIRA, M. Hydrogeochemistry of arsenic pollution in watersheds influenced by gold mining activities in Paracatu (Minas Gerais State, Brazil). *Environ Sci Pollut Res*, Springer, v. 23, n. 9, p. 8546–8555, 2016.
- BITTENCOURT, C. Os dilemas do novo código da mineração. *Rio de Janeiro: Ibase*, 2013., 2013.
- BRAGA, A. L. F.; PEREIRA, L. A. A.; PROCÓPIO, M.; ANDRÉ, P. A. d.; SALDIVA, P. H. d. N. Associação entre poluição atmosférica e doenças respiratórias e cardiovasculares na cidade de Itabira, Minas Gerais, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, SciELO Public Health, v. 23, p. S570–S578, 2007.
- BRANDÃO, L. P.; STAEHR, P. A.; BEZERRA-NETO, J. F. Seasonal changes in optical properties of two contrasting tropical freshwater systems. *Journal of Limnology*, 2016.
- BREWER, G. J. Risks of copper and iron toxicity during aging in humans. *Chem. Res. Toxic.*, ACS Publications, v. 23, n. 2, p. 319–326, 2009.
- BROWN, P. L.; EKBERG, C. *Hydrolysis of metal ions*. 1. ed. Germany: John Wiley & Sons, 2016.
- CARVALHO, F. M.; NETO, A. M. S.; LIMA, M. E. C.; TAVARES, T. M.; AZARO, M. d. G. A.; QUAGLIA, G. M. C. Lead and cadmium in the blood and their relation to the nutritional status of children in Santo Amaro, Bahia, Brazil. *Revista Saúde Pública*, SciELO Brasil, v. 21, n. 1, p. 44–50, 1987.
- CAVUSGIL, S.; KARDES, I. Brazil: rapid development, internationalization, and middle class formation. *Internext*, v. 8, n. 1, p. 1–16, 2013.
- CESAR, R.; EGLER, S.; POLIVANOV, H.; CASTILHOS, Z.; RODRIGUES, A. P. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. *Environ. Earth Sci.*, Springer, v. 64, n. 1, p. 211–222, 2011.
- CHAKRABORTY, S.; WOLTERS, M.; CHATTERJEE, D.; CHARLET, L. Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *J. Colloid Interf. Sci.*, Elsevier, v. 309, n. 2, p. 392–401, 2007.
- COELHO, A. Bacia hidrográfica do Rio Doce (MG/ES): uma análise socioambiental integrada. *Geografares*, n. 7, 2009.
- CONAMA. *Resolução No. 357*. Brasília, 2005.

- CONAMA. *Resolution No. 454*. 1. ed. Brasília, 2012.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2. ed. Germany: John Wiley & Sons, 2003.
- COSTA, A.; FELIPPE, M. F.; REIS, G. Licenciamento ambiental de grandes empreendimentos minerários: dos alarmes que ninguém escuta à tragédia no Rio Doce. *Revista Geografias*, p. 95–113, 2016.
- COVELO, E.; VEGA, F.; ANDRADE, M. Simultaneous sorption and desorption of cd, cr, cu, ni, pb, and zn in acid soils: II. soil ranking and influence of soil characteristics. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 147, n. 3, p. 862–870, 2007.
- CSAVINA, J.; FIELD, J.; TAYLOR, M. P.; GAO, S.; LANDÁZURI, A.; BETTERTON, E. A.; SÁEZ, A. E. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci. Total Environ.*, Elsevier, v. 433, p. 58–73, 2012.
- DALLAPICOLA, M. S. Q. *Desnaturalização do Rio Doce: uma abordagem geográfica das intervenções no setor urbano de Colatina/ES*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Humanas e Naturais. Departamento de Geografia, 2015.
- DHILLON, B. Global mine accidents. *Mine Safety: A Modern Approach*, Springer, p. 59–71, 2010.
- DOMINGUES, A. F.; BOSON, P. H. G.; ALIPAZ, S. *A gestão dos recursos hídricos e a mineração*. 1. ed. Instituto Brasileiro de mineração: Agência nacional de água. Ministério do meio ambiente, 2006.
- DUSEK, P.; ROOS, P. M.; LITWIN, T.; SCHNEIDER, S. A.; FLATEN, T. P.; AASETH, J. The neurotoxicity of iron, copper and manganese in Parkinson's and Wilson's diseases. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, Elsevier, v. 31, p. 193–203, 2015.
- EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F.; HO, Y.-S. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. *Desalination*, Elsevier, v. 257, n. 1, p. 93–101, 2010.
- EMBRAPA. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2. ed. Rua Jardim Botânico, 1.024 - Jardim Botânico. Rio de Janeiro, RJ, 2011.
- ESSINGTON, M. E. *Soil and water chemistry*. 2. ed. New York: CRC press, 2015.
- FERNANDES, G. W.; GOULART, F. F.; RANIERI, B. D.; COELHO, M. S.; DALES, K.; BOESCHE, N.; BUSTAMANTE, M.; CARVALHO, F. A.; CARVALHO, D. C.; DIRZO, R. et al. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. *Natureza & Conservação*, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 35–45, 2016.
- FIJALKOWSKI, K.; KACPRZAK, M.; GROBELAK, A.; PLACEK, A. The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inżynieria i Ochrona środowiska*, v. 15, p. 81 – 92, 2012.
- FLORES, E. M. M. *Microwave-assisted sample preparation for trace element determination*. Oxford: Elsevier, 2014.

- G1. GLOBO. *Globo Repórter*. 2017. Disponível em: <g1.globo.com/globo-reporter/edicoes/2017/10/27.html>.
- GAETE, H.; ÁLVAREZ, M.; LOBOS, G.; SOTO, E.; JARA-GUTIÉRREZ, C. Assessment of oxidative stress and bioaccumulation of the metals cu, fe, zn, pb, cd in the polychaete *perinereis gualpensis* from estuaries of central chile. *Ecotoxicology and environmental safety*, Elsevier, v. 145, p. 653–658, 2017.
- GEEN, A. van; ROBERTSON, A. P.; LECKIE, J. O. Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Elsevier, v. 58, n. 9, p. 2073–2086, 1994.
- GONTIJO, E. S.; OLIVEIRA, F. S.; FERNANDES, M. L.; SILVA, G. A. d.; ROESER, H. M.; FRIESE, K. Application of a multivariate exploratory analysis technique in the study of dissolved organic matter and metal ions in waters from the eastern quadrilátero ferrífero, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, SciELO Brasil, v. 25, n. 2, p. 208–218, 2014.
- GOOGLE. maio 2017. Disponível em: <www.google.com.br/maps>.
- GROHMANN, F. Superfície específica do solo de unidades de mapeamento do estado de são paulo. ii-influência da matéria orgânica, dos óxidos de ferro livres e dos cátions trocáveis, na superfície específica total do solo. *Bragantia. Campinas*, v. 31, n. 14, p. 167–185, 1972.
- GUEDES, C. D.; GONÇALVES, C.; CASTRO, P. d. T. A. de; MATSUMURA, M.; LENA, J. C. de; PAIVA, J. F. de. Efeito da atividade mineira na dispersão de minério de ferro ao longo do alto e médio rio piracicaba. 2005.
- GUERRA, M. B. B.; TEANEY, B. T.; MOUNT, B. J.; ASUNSKIS, D. J.; JORDAN, B. T.; BARKER, R. J.; SANTOS, E. E.; SCHAEFER, C. E. G. Post-catastrophe analysis of the fundão tailings dam failure in the doce river system, southeast brazil: Potentially toxic elements in affected soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, Springer, v. 228, n. 7, p. 252, 2017.
- HADRUP, N.; LAM, H. R. Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver—a review. *Reg. Toxicol. Pharmac.*, Elsevier, v. 68, n. 1, p. 1–7, 2014.
- HAMIDI, A. E.; ARSALANE, S.; HALIM, M. Kinetics and isotherm studies of copper removal by brushite calcium phosphate: linear and non-linear regression comparison. *Journal of Chemistry*, Hindawi Publishing Corporation, v. 9, n. 3, p. 1532–1542, 2012.
- HARADA, M. Minamata disease: methylmercury poisoning in japan caused by environmental pollution. *Critical reviews in toxicology*, Taylor & Francis, v. 25, n. 1, p. 1–24, 1995.
- HARTER, R. D. Effect of soil ph on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Am. J.*, Soil Science Society of America, v. 47, n. 1, p. 47–51, 1983.
- HO, Y.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 76, n. 4, p. 822–827, 1998.
- HUDSON-EDWARDS, K. A.; JAMIESON, H. E.; LOTTERMOSER, B. G. Mine wastes: Past, present, future. *Elements*, v. 7, n. 6, p. 375–380., 2011.

- HYDROLYSIS. *Hydration and Hydrolysis of Metal Cations*. 2017. Disponível em: <www.wou.edu/las/physci/ch412/hydrolysis.htm>.
- IBAMA. *Laudo Técnico Preliminar : Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais*. Diretoria de Proteção Ambiental–DIPRO. Coordenação Geral de Emergências Ambientais–CGEMA, 2015.
- IBRAM. *Information and Analyses on the Brazilian Mineral Economy*. 7. ed. Brasília, 2012.
- IBRAM. *The Strength of Brazilian Mining*. 1. ed. Brasília, 2012.
- IBRAM. *Tabela de comércio exterior brasileiro para produtos de origem mineral*. 1. ed. Brasília, Fevereiro 2017.
- IGAM. *Encarte Especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 1 ano do rompimento de barragem de fundão 2015 e 2016*. Minas Gerais, 2016.
- IGAM. *Monitoramento da qualidade das águas superficiais do Rio Doce no Estado de Minas Gerais. Relatório técnico: Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana/MG*. Minas Gerais, 2016.
- IGAM. *Monitoramento da qualidade das águas superficiais do Rio Doce no Estado de Minas Gerais. Relatório técnico: Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana/MG*. Minas Gerais, 2017.
- IGAM, INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. *Relatório anual de gestão e situação dos recursos hídricos de Minas Gerais*. Minas Gerais, 2015.
- IGAM, S. *Monitoramento da qualidade das águas superficiais do Rio Doce no Estado de Minas Gerais. Relatório técnico: Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana/MG*. Minas Gerais, 2015.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERACÃO IBRAM. *Informações sobre a economia mineral brasileira*. 2015. Disponível em: <www.ibram.org.br>.
- INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil and Tillage Research*, Elsevier, v. 155, p. 124–132, 2016.
- JAKIMSKA, A.; KONIECZKA, P.; SKÓRA, K.; NAMIEŚNIK, J. Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, part i: the role and impact of heavy metals on organisms. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 20, n. 5, 2011.
- JORDÃO, C.; PEREIRA, J.; JHAM, G. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ*, Elsevier, v. 207, n. 1, p. 1–11, 1997.
- JR, E. N. Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.*, ACS Publications, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1959.

- KABATA-PENDIAS, A.; SZTEKE, B. *Trace elements in abiotic and biotic environments*. EUA: CRC Press, 2015.
- KASPRZAK, K. S. Oxidative DNA and protein damage in metal-induced toxicity and carcinogenesis 1, 3. *Free Radical Biol. Med.*, Elsevier, v. 32, n. 10, p. 958–967, 2002.
- KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A.; MAMBA, B. B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: a review. *J. Cleaner Produc.*, Elsevier, 2017.
- KHALIL, H. A.; HOSSAIN, M. S.; ROSAMAH, E.; AZLI, N.; SADDON, N.; DAVOUDPOURA, Y.; ISLAM, M. N.; DUNGANI, R. The role of soil properties and its interaction towards quality plant fiber: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 43, p. 1006–1015, 2015.
- KIPTARUS, J. J.; MUUMBO, A. M.; MAKOKHA, A. B.; KIMUTAI, S. K. Characterization of selected mineral ores in the eastern zone of Kenya: Case study of Mwingi north constituency in Kitui county. *Int J. Mining Eng. Mineral Proc.*, Scientific & Academic Publishing, v. 4, n. 1, p. 8–17, 2015.
- KLAASSEN, C. *Casarett and Doull's toxicology: The basic science of poisons*. 8. ed. Kansas: Mc Graw-Hill New York, 2013.
- KOSSOFF, D.; DUBBIN, W.; ALFREDSSON, M.; EDWARDS, S.; MACKLIN, M.; HUDSON-EDWARDS, K. A. Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochem.*, Elsevier, v. 51, p. 229–245, 2014.
- KUMAR, V.; GILL, K. D. Aluminium neurotoxicity: neurobehavioural and oxidative aspects. *Archives Toxic.*, Springer, v. 83, n. 11, p. 965–978, 2009.
- LAFUENTE, A.; GONZÁLEZ, C.; QUINTANA, J.; VÁZQUEZ, A.; ROMERO, A. Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the mediterranean region. *Geoderma*, Elsevier, v. 145, n. 3, p. 238–244, 2008.
- LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LASHEEN, M. R.; AMMAR, N. S.; IBRAHIM, H. S. Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 202–210, 2012.
- LEITE, F. P.; SILVA, I. R.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F. d.; NEVES, J. C. L. Alterations of soil chemical properties by eucalyptus cultivation in five regions in the rio doce valley. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, SciELO Brasil, v. 34, n. 3, p. 821–831, 2010.
- LI, C.; SUN, H.; BAI, J.; LI, L. Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 1. the recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting. *J. Haz. Mat.*, Elsevier, v. 174, n. 1, p. 71–77, 2010.
- LI, X.; YU, H.; HE, Y.; XUE, X. Synthesis of fe-mcm-41 using iron ore tailings as the silicon and iron source. *J. Anal. Methods Chem.*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2012, 2012.

- LI, Z.; MA, Z.; KUIJP, T. J. Van der; YUAN, Z.; HUANG, L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Sci. Total Environ*, n. 468–469, p. 843–853, 2014.
- LIMA-BITTENCOURT, C.; CURSINO, L.; GONÇALVES-DORNELAS, H.; PONTES, D.; NARDI, R.; CALLISTO, M.; CHARTONE-SOUZA, E.; NASCIMENTO, A. Multiple antimicrobial resistance in enterobacteriaceae isolates from pristine freshwater. *Genet Mol Res*, v. 6, n. 3, p. 510–521, 2007.
- LIU, J.; WANG, Z.; LIU, F. D.; KANE, A. B.; HURT, R. H. Chemical transformations of nanosilver in biological environments. *ACS nano*, NIH Public Access, v. 6, n. 11, p. 9887, 2012.
- LOPES, A. C. S.; MORAIS, D. O. C. D.; BARBIERI, J. C. Caso samarco: usando a gestão de riscos e os princípios da precaução e prevenção em desastres ambientais. 2016.
- LOPES, G.; COSTA, E. T. S.; PENIDO, E. S.; SPARKS, D. L.; GUILHERME, L. R. G. Binding intensity and metal partitioning in soils affected by mining and smelting activities in Minas Gerais, Brazil. *Environ Sci Pollut Res*, v. 22, n. 17, p. 13442–13452, 2015.
- LOPES, L. M. N. O rompimento da barragem de Mariana e seus impactos socioambientais. *Sinapse Multipla*, v. 5, n. 1, 2016.
- LU, S.-G.; MALIK, Z.; CHEN, D.-P.; WU, C.-F. Porosity and pore size distribution of ultisols and correlations to soil iron oxides. *Catena*, Elsevier, v. 123, p. 79–87, 2014.
- MCBRIDE, M. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford Univ. Press, 1994.
- MCLINTOCK, I. The elovich equation in chemisorption kinetics. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 216, n. 5121, p. 1204, 1967.
- MELO, V.; ALLEONI, L. *Química e Mineralogia do Solo- Parte I - Conceitos Básicos*. 1. ed. Viçosa - Minas Gerais: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.
- MILANEZ, B.; LOSEKANN, C. *Desastre no Vale Do rio Doce: antecedentes, impactos e ações sobre a destruição*. 1. ed. Rio de Janeiro: Folio Digital, 2016.
- NEAL, S. L. O.; ZHENG, W. Manganese toxicity upon overexposure: a decade in review. *Current environmental health reports*, Springer, v. 2, n. 3, p. 315–328, 2015.
- NEVILLE, R. G. The courrières colliery disaster, 1906. *Journal of Contemporary History*, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 13, n. 1, p. 33–52, 1978.
- NIOSH. *Occupational Respiratory Diseases*. Public Health Service Centers for Disease Control, 1992.
- NORDSTROM, D. K.; WILDE, F. D. *Reduction 6.5 oxidation potential (electrode method)*. *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data*. Twri book 9. ., 2005.
- ORGANIZATION, I. I. L. *Mining (coal; other mining) sector*. Abril 2017. Disponível em: <<http://www.ilo.org/global/industries-and-sectors/mining/lang-en/index.htm>>.
- PACHECO, A. A. et al. Avaliação da contaminação em solos e sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Doce por metais pesados e sua relação com o fundo geoquímico natural. Universidade Federal de Viçosa, 2015.

- PAULING, L. The nature of the chemical bond. iv. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 54, n. 9, p. 3570–3582, 1932.
- PEARSON, R. G. Acids and bases. *Science*, JSTOR, v. 151, n. 3707, p. 172–177, 1966.
- PENDIAS, A. K. *Trace elements in soils and plants*. 4. ed. New York: CRC Press, 2010.
- PEREIRA, A. A.; HATTUM, B. van; BROUWER, A.; BODEGOM, P. M. van; REZENDE, C. E.; SALOMONS, W. Effects of iron-ore mining and processing on metal bioavailability in a tropical coastal lagoon. *J. Soils Sed.*, Springer, v. 8, n. 4, p. 239–252, 2008.
- PETRUCIO, M.; BARBOSA, F. Diel variations of phytoplankton and bacterioplankton production rates in four tropical lakes in the middle Rio Doce basin (Southeastern Brazil). *Hydrobiologia*, Springer, v. 513, n. 1, p. 71–76, 2004.
- PETRUCIO, M. M.; BARBOSA, F. A.; FURTADO, A. L. Bacterioplankton and phytoplankton production in seven lakes in the Middle Rio Doce basin, south-east brazil. *Limnologica-Ecology and Management of Inland Waters*, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 192–203, 2006.
- PIRES, J. M. M.; LENA, J. C. d.; MACHADO, C. C.; PEREIRA, R. S. Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: estudo de caso da barragem de Germano. *Revista Árvore*, SciELO Brasil, v. 27, n. 3, p. 393–397, 2003.
- PIRH. *Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio doce e planos de ações para as unidades de planejamento e gestão de recursos hídricos no âmbito da bacia do Rio Doce*. 1. ed. IGAM. Instituto Mineiro de Gestão de Águas, 2010.
- QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-c.; ZHANG, Q.-j.; ZHANG, W.-m.; ZHANG, Q.-x. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, Springer, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.
- RODRIGUES, A. S. d. L. Caracterização da bacia do Rio Gualaxo do Norte, MG, Brasil: avaliação geoquímica ambiental e proposição de valores de background. 2012.
- RODRIGUES, A. S. d. L.; JÚNIOR, N.; ARIAS, H.; COSTA, A. T.; MALAFAIA, G. Construção de mapas geoquímicos a partir de sedimentos ativos de margens oriundos do rio gualaxo do norte, mg, brasil. 2015.
- RODRIGUES, A. S. de L.; MALAFAIA, G.; COSTA, A. T.; JÚNIOR, H. A. N. Iron ore mining promotes iron enrichment in sediments of the Gualaxo do Norte River basin, Minas Gerais State, Brazil. *Environ. Earth Sci.*, Springer, v. 71, n. 9, p. 4177–4186, 2014.
- RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 33, p. 16514–16525, 2006.
- SANTOLIN, C. V.; CIMINELLI, V. S.; NASCENTES, C. C.; WINDMÖLLER, C. C. Distribution and environmental impact evaluation of metals in sediments from the Doce River Basin, Brazil. *Environ. Earth Sci.*, Springer, v. 74, n. 2, p. 1235–1248, 2015.

- SANTOS, H. D.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. D.; OLIVEIRA, V. D.; OLIVEIRA, J. D.; COELHO, M. R.; CUNHA, T. D. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2. ed. Brasília, DF, 2006.
- SEGURA, F. R.; NUNES, E. A.; PANIZ, F. P.; PAULELLI, A. C. C.; RODRIGUES, G. B.; BRAGA, G. U. L.; FILHO, W. dos R. P.; JR., F. B.; CERCHIARO, G.; SILVA, F. F.; BATISTA, B. L. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ. Pollut.*, v. 218, p. 813–825, 2016.
- SELIM, H. M. *Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and geological media*. USA: CRC Press, 2012.
- SELIM, H. M. *Transport & Fate of Chemicals in Soils: Principles & Applications*. USA: CRC Press, 2014.
- SELIM, H. M.; SPARKS, D. L. *Heavy metals release in soils*. USA: CRC Press, 2001.
- SHAW, C.; TOMLJENOVIC, L. Aluminum in the central nervous system (cns): toxicity in humans and animals, vaccine adjuvants, and autoimmunity. *Immunologic research*, Springer, v. 56, n. 2-3, p. 304–316, 2013.
- SHEREENE, T. Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. v. 2, n. 2, p. 112–121, 2010.
- SHUKLA, S.; KISKU, G. et al. Linear and non-linear kinetic modeling for adsorption of disperse dye in batch process. *Research Journal of Environmental Toxicology*, Academic Journals Inc., v. 9, n. 6, p. 320, 2015.
- SILVA, A. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; JÚNIOR, R. F.; BARRAL, U. M.; FARNEZI, M. M. de M.; VIANA, A. J. S.; ARDISSON, J. D.; FERNANDEZ-OUTON, L. E.; LARA, L. R. S. et al. Chemical, mineralogical and physical characteristics of a material accumulated on the river margin from mud flowing from the collapse of the iron ore tailings dam in Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil. *Revista Espinhaço—UFVJM*, p. 44–53, 2017.
- SILVA, F. da; ARAÚJO, F.; TEIXEIRA, M.; GOMES, R.; KRÜGER, F. V. Study of the recovery and recycling of tailings from the concentration of iron ore for the production of ceramic. *Ceramics International*, Elsevier, v. 40, n. 10, p. 16085–16089, 2014.
- SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 2, n. 3, p. 1785 – 1803, 2014.
- SIMÓN, M.; MARTIN, F.; ORTIZ, I.; GARCIA, I.; FERNÁNDEZ, J.; FERNÁNDEZ, E.; DORRONSORO, C.; AGUILAR, J. Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine. *Sci. Total Environ*, Elsevier, v. 279, n. 1, p. 63–74, 2001.
- SIMONSEN, R. C. *História econômica do Brasil: 1500–1820*. 2005.
- SOUZA, J. J. L. L. de; ABRAHÃO, W. A. P.; MELLO, J. W. V. de; SILVA, J. da; COSTA, L. M. da; OLIVEIRA, T. S. de. Geochemistry and spatial variability of metal (loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ*, Elsevier, v. 505, p. 338–349, 2015.
- SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. USA: Academic press, 2003.

- SPARKS, D. L. *Kinetics of soil chemical processes*. USA: Academic Press, 2013.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. 2. ed. New York: Oxford university press, 2008.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3. ed. USA: John Wiley & Sons, 2012.
- SUN, L.; WU, Q.; LIAO, K.; YU, P.; CUI, Q.; RUI, Q.; WANG, D. Contribution of heavy metals to toxicity of coal combustion related fine particulate matter (pm 2.5) in caenorhabditis elegans with wild-type or susceptible genetic background. *Chemosphere*, Elsevier, v. 144, p. 2392–2400, 2016.
- TABATABAI, M. A.; SPARKS, D. L.; AL-AMOODI, L.; DICK, W. et al. *Chemical processes in soils*. USA: Soil Science Society of America Inc., 2005.
- TAKENO, N. *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report No.419, 2005.
- TAN, K. H. *Principles of soil chemistry*. USA: CRC press, 2010.
- TANG, Z.; CHAI, M.; CHENG, J.; JIN, J.; YANG, Y.; NIE, Z.; HUANG, Q.; LI, Y. Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coal-mining city in eastern China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Elsevier, v. 138, p. 83–91, 2017.
- TAYLOR, M. P.; MOULD, S. A.; KRISTENSEN, L. J.; ROUILLON, M. Environmental arsenic, cadmium and lead dust emissions from metal mine operations: Implications for environmental management, monitoring and human health. *Environ. Res.*, Elsevier, v. 135, p. 296–303, 2014.
- THIBODEAUX, L. J.; MACKAY, D. *Handbook of chemical mass transport in the environment*. USA: CRC Press, 2010.
- THOMPSON, A.; GOYNE, K. Introduction to the sorption of chemical constituents in soils. *Nature Education Knowledge*, v. 4, n. 4, p. 7, 2012.
- U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral Commodity Summaries 2015*. USA, 2015.
- VALE. *Carajás. Descubra o processo de mineração da maior mina de minério de ferro do mundo*. abril 2017. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining/iron-ore-pellets/Documents/carajas/index.html>>.
- VICQ, R. de; MATSCHULLAT, J.; LEITE, M. G. P.; JUNIOR, H. A. N.; MENDONÇA, F. P. C. Iron quadrangle stream sediments, Brazil: geochemical maps and reference values. *Environ. Earth Sci.*, Springer, v. 74, n. 5, p. 4407–4417, 2015.
- VUKICEVIC, T. Toxic effects of cadmium. *Acta Med Medianae*, v. 51, n. 4, p. 65–70, 2012.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.
- YAVUZ, Ö.; ALTUNKAYNAK, Y.; GÜZEL, F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.*, Elsevier, v. 37, n. 4, p. 948–952, 2003.

ZHAO, S.; FAN, J.; SUN, W. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete. *Construction Building Mat.*, Elsevier, v. 50, p. 540–548, 2014.

ZINN, Y. L.; GUERRA, A. R.; SILVA, C. A.; FARIA, J. A.; SILVA, T. A. Soil organic carbon and morphology as affected by pine plantation establishment in Minas Gerais, Brazil. *Forest ecology and management*, Elsevier, v. 318, p. 261–269, 2014.

Apêndice A

Figura 5.1 – Diagrama de Pourbaix

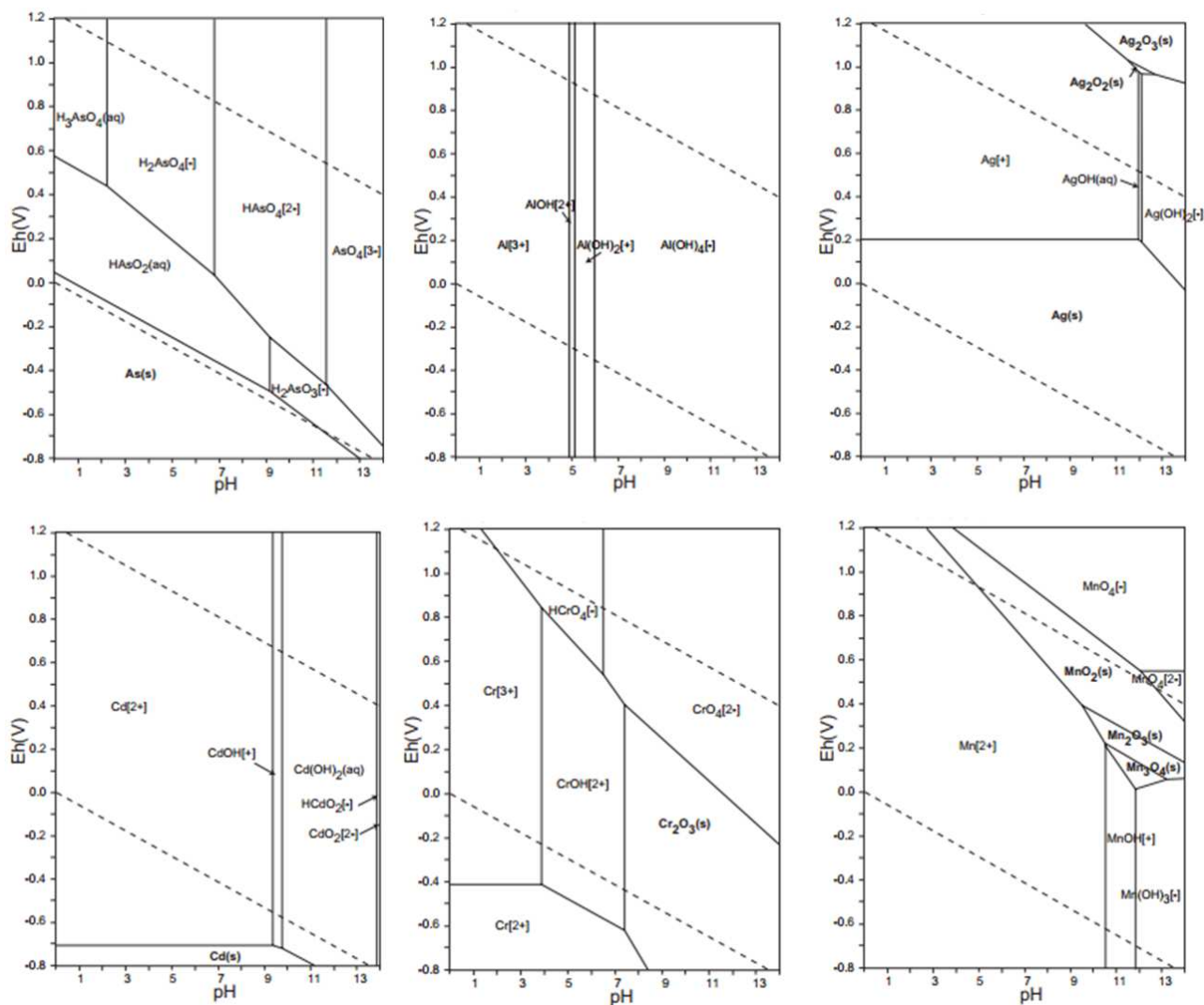
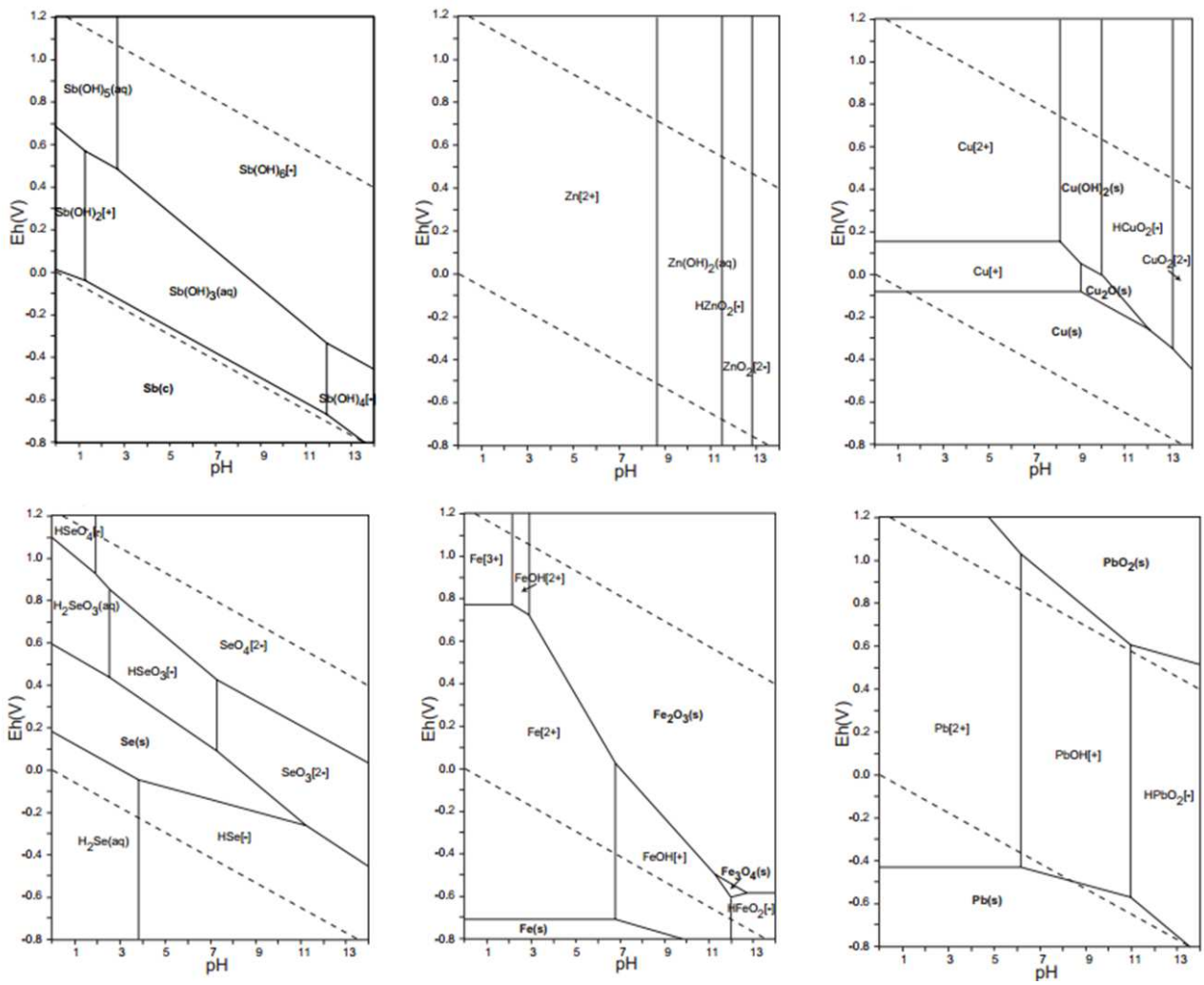


Figura 5.2 – Diagrama de Pourbaix



Apêndice B

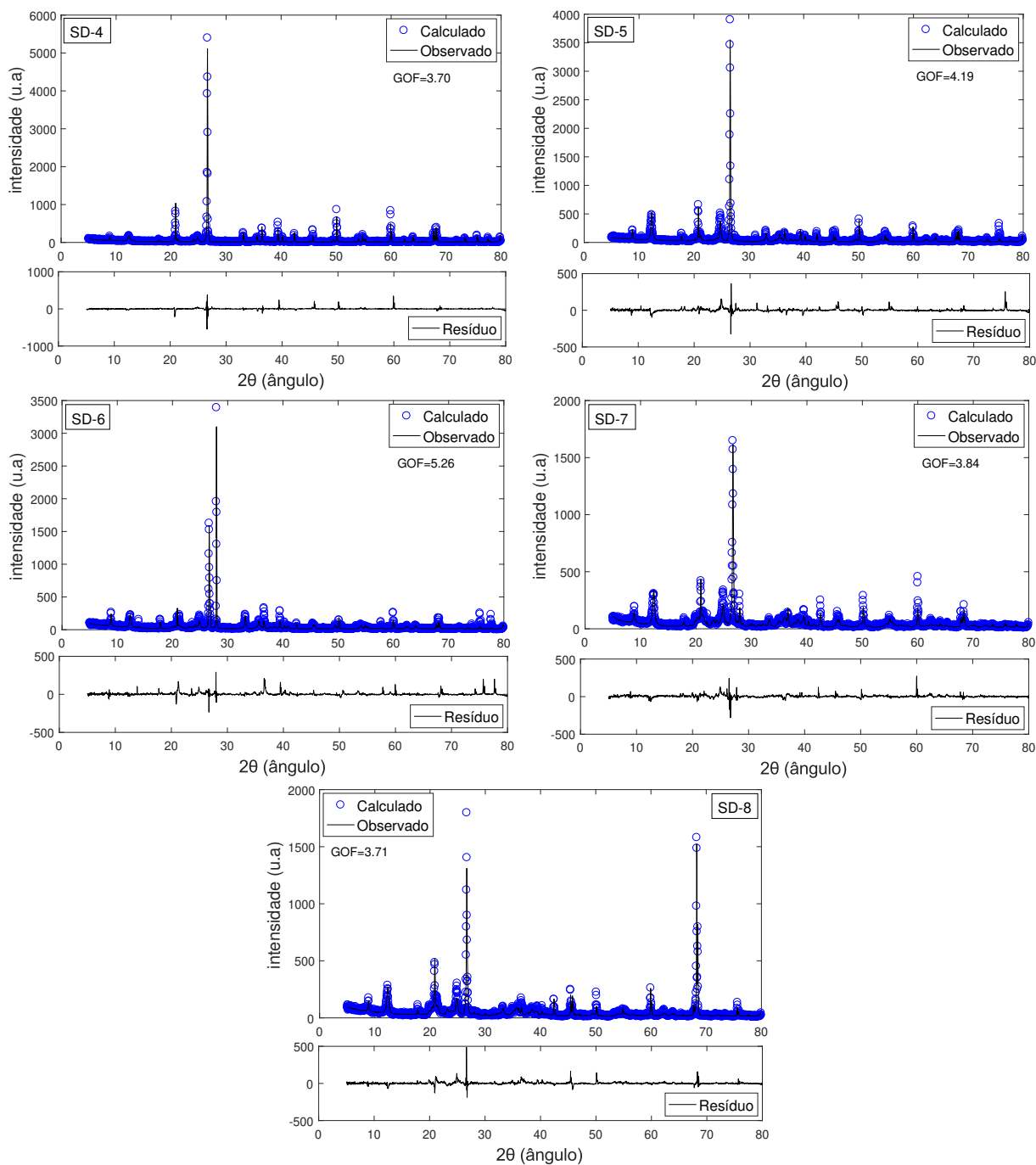
Tabela 5.1 – Propriedades dos metais, raio iônico (pm), raio hidratado (Å), constante de hidrólise (Ka) e Eletronegatividade.

Metal	r_i	r_{hid}	pKa	Eletronegatividade
Ag ⁺	115	3,41	12,0	1,90
Mn ²⁺	67	4,38	10,6	1,40
Cd ²⁺	95	4,26	10,1	1,50
Pb ²⁺	119	4,01	7,70	2,33
Cu ²⁺	77	4,18	7,53	2,00
Al ³⁺	53	4,75	5,00	1,61
Fe ²⁺	61	4,28	9,5	1,65

r_i – raio iônico; r_{hid} – raio hidratado; Eletronegatividade– Escala de Linus Pauling (PAULING, 1932; ALLRED, 1961)

Apêndice C

Figura 5.1 – Difratoograma de raios X das amostras de sedimento coletados ao longo da Bacia do Rio Doce aplicando o Refinamento pelo método Rietveld.



Apêndice D

Pseudo-segunda ordem

→ *Mn*

→ *Ag*

Figura 5.1 – Comportamento cinético de dessorção de Mn^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.

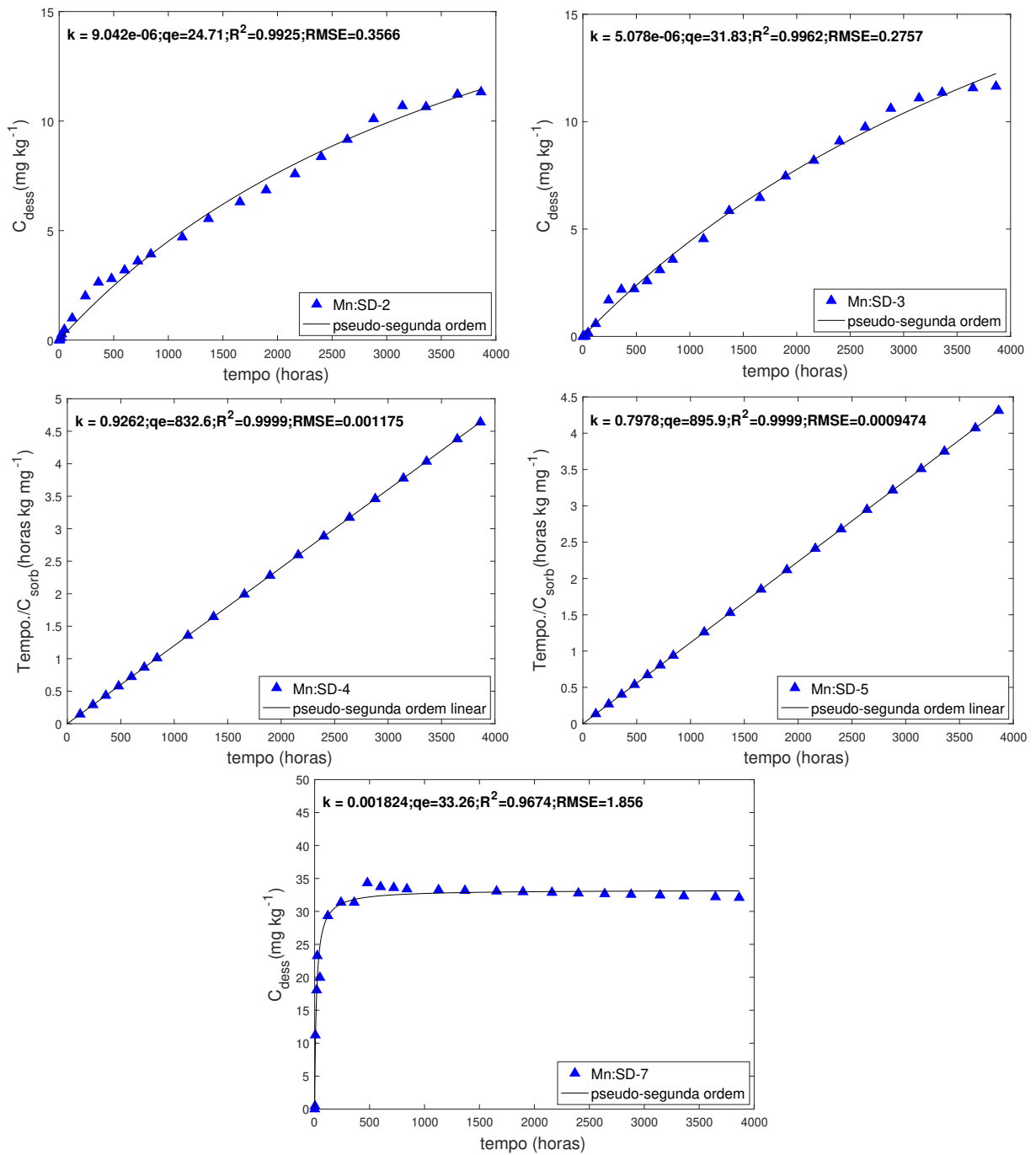
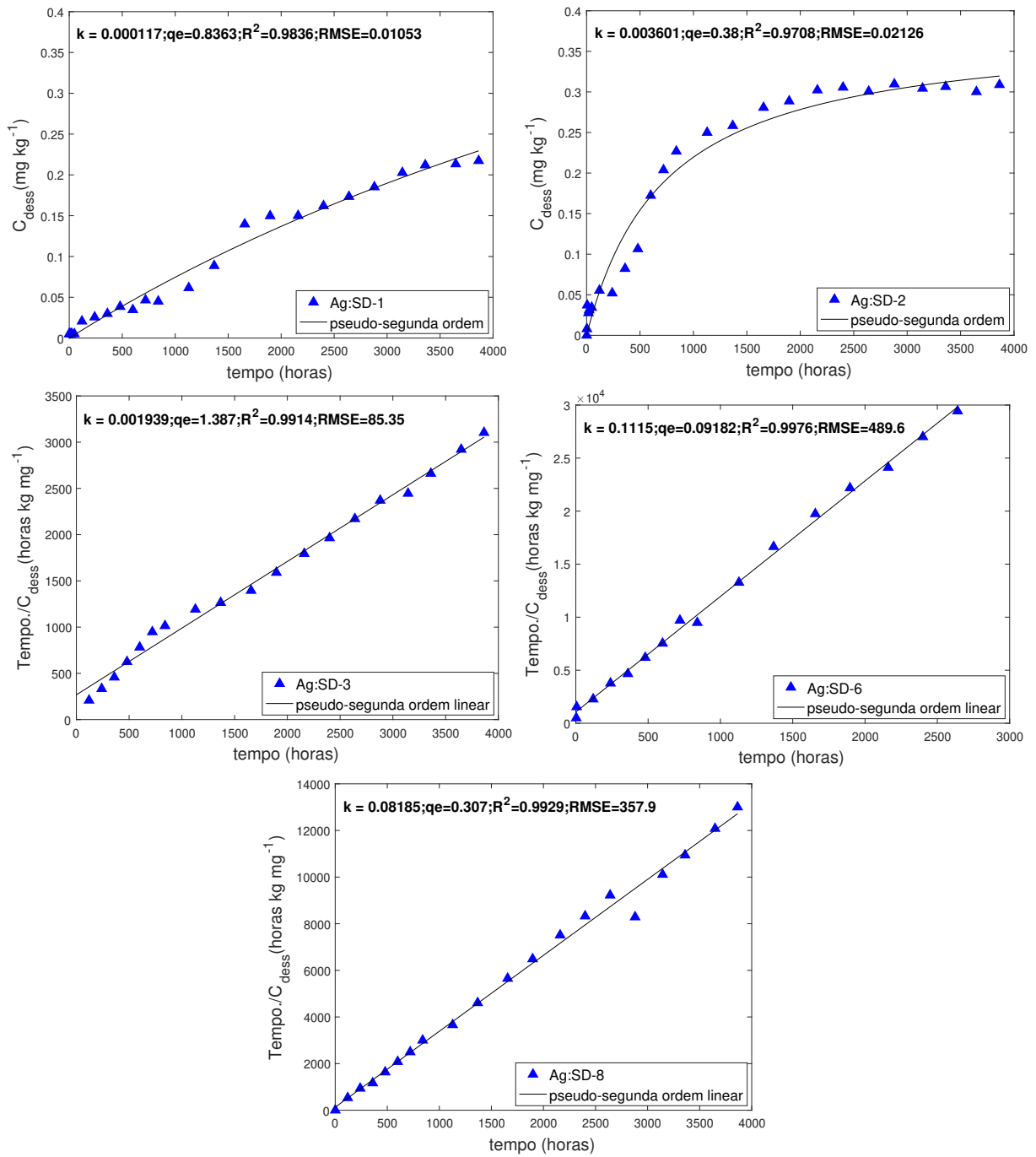
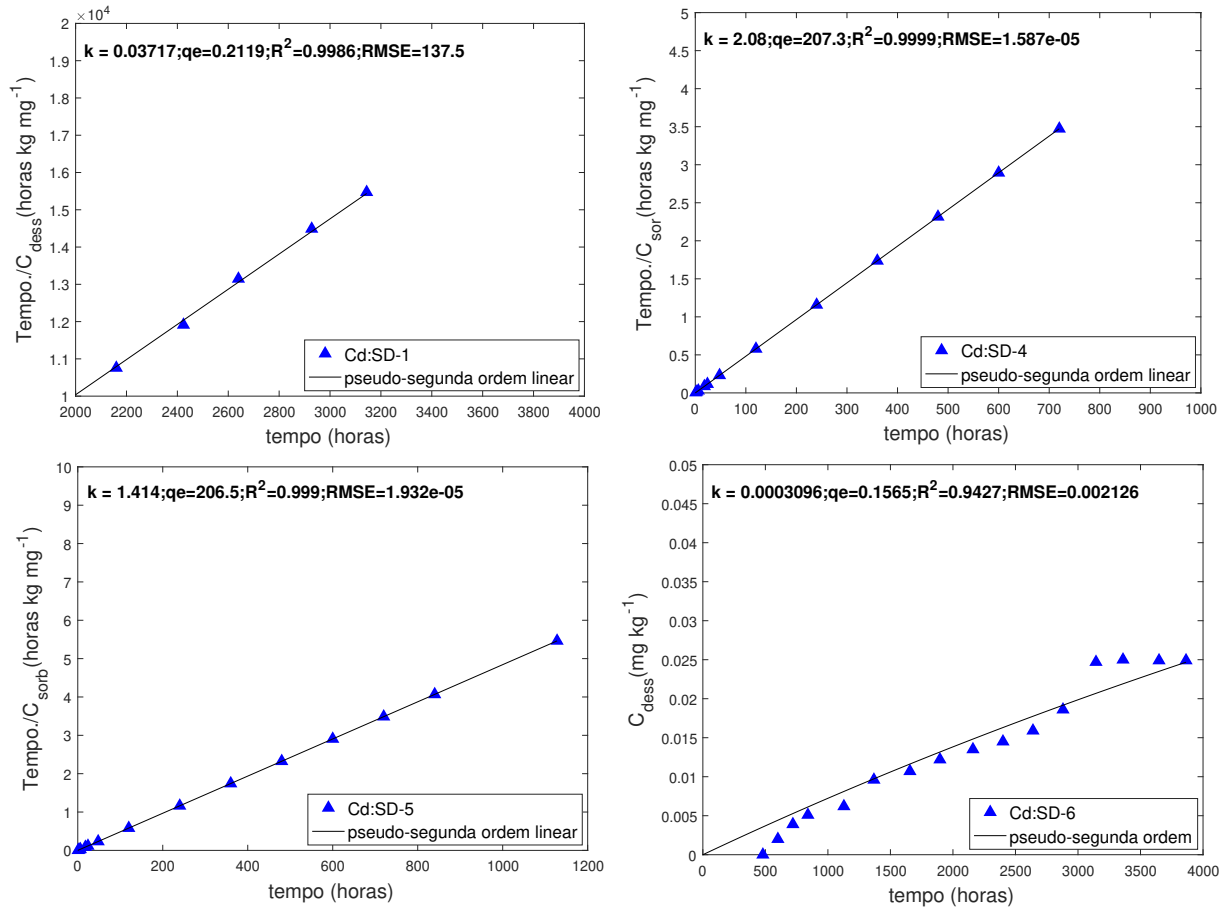


Figura 5.2 – Comportamento cinético de dessorção de Ag^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.



→ Cd

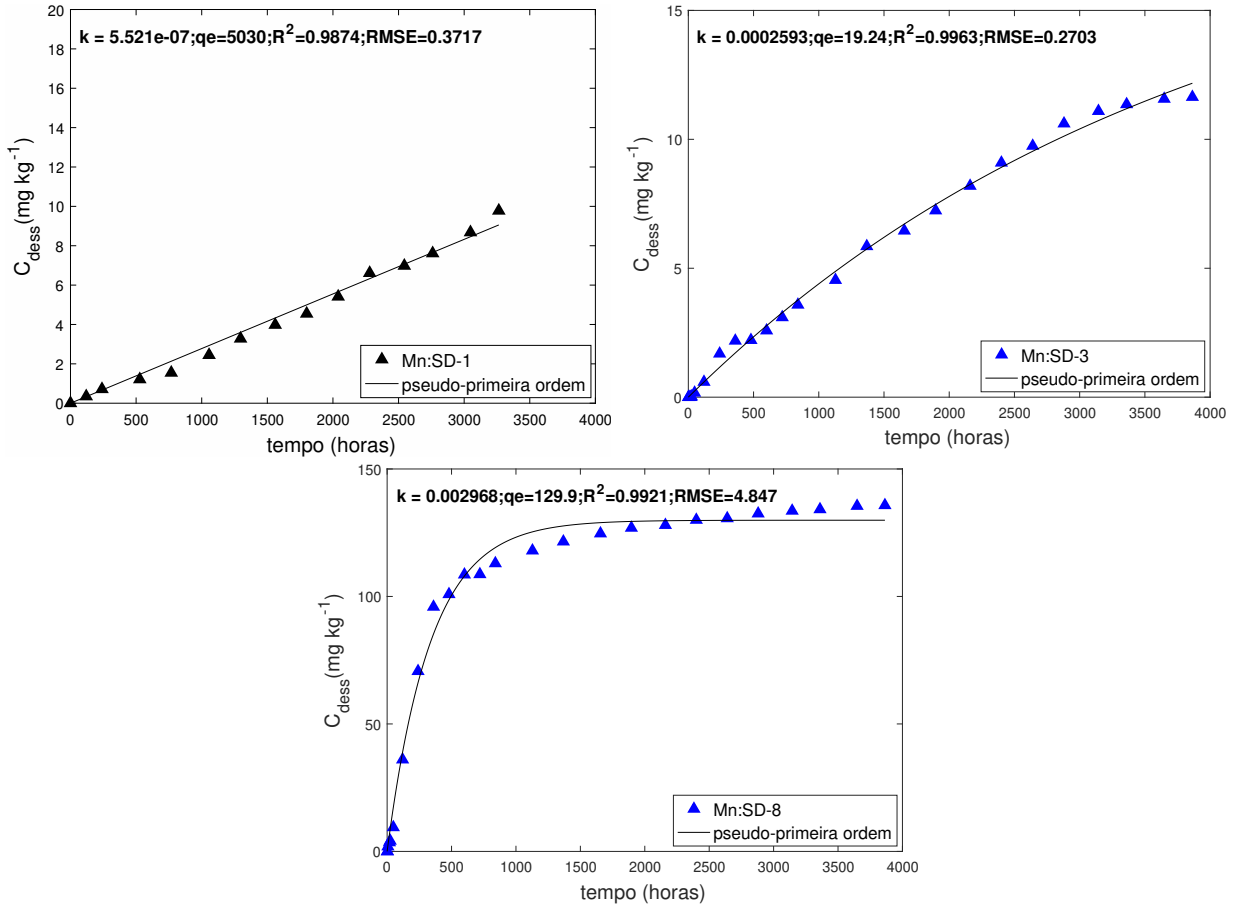
Figura 5.3 – Comportamento cinético de desorção de Cd²⁺ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-segunda ordem.



5.0.0.1 Pseudo-primeira ordem

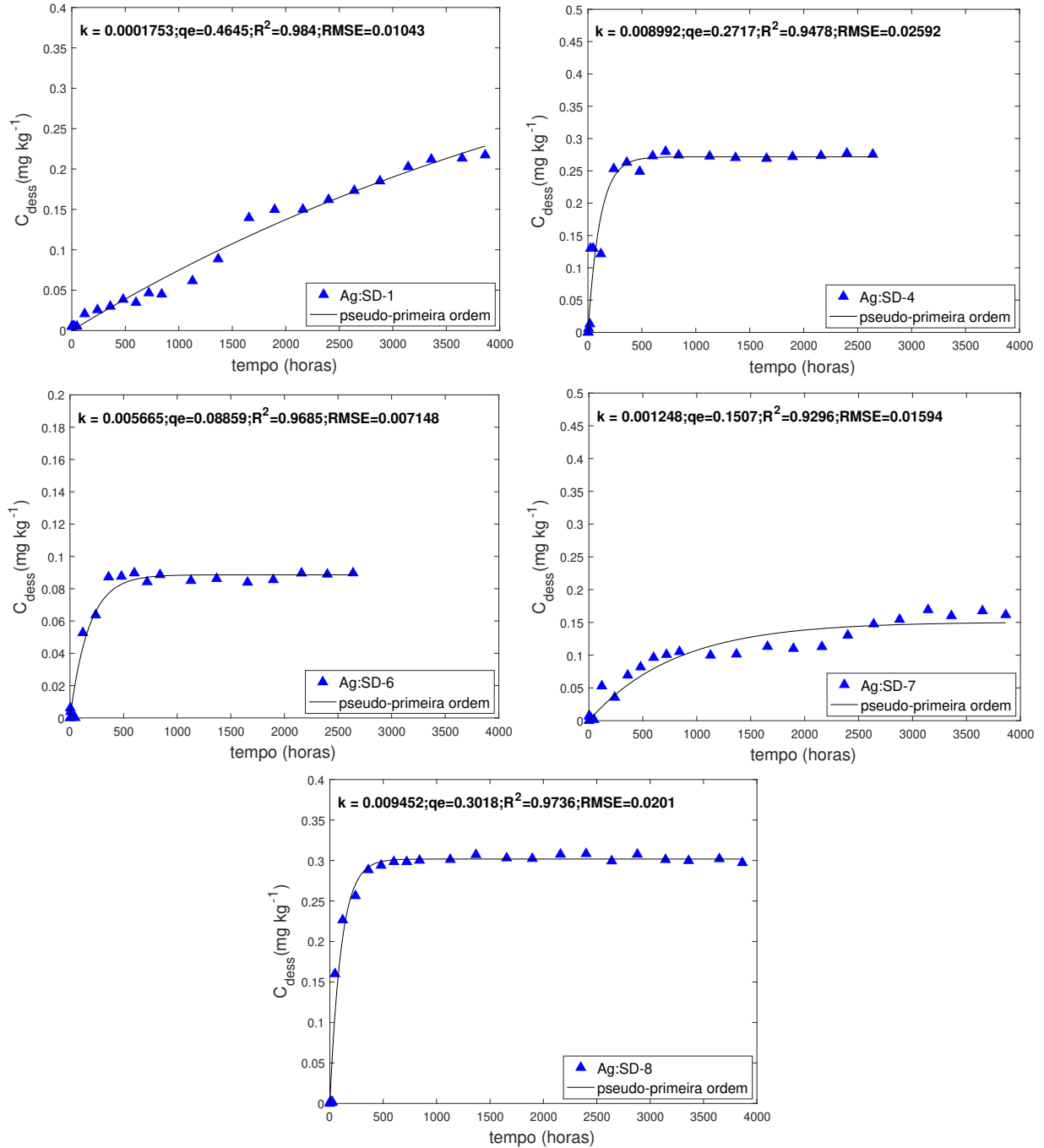
→ Mn

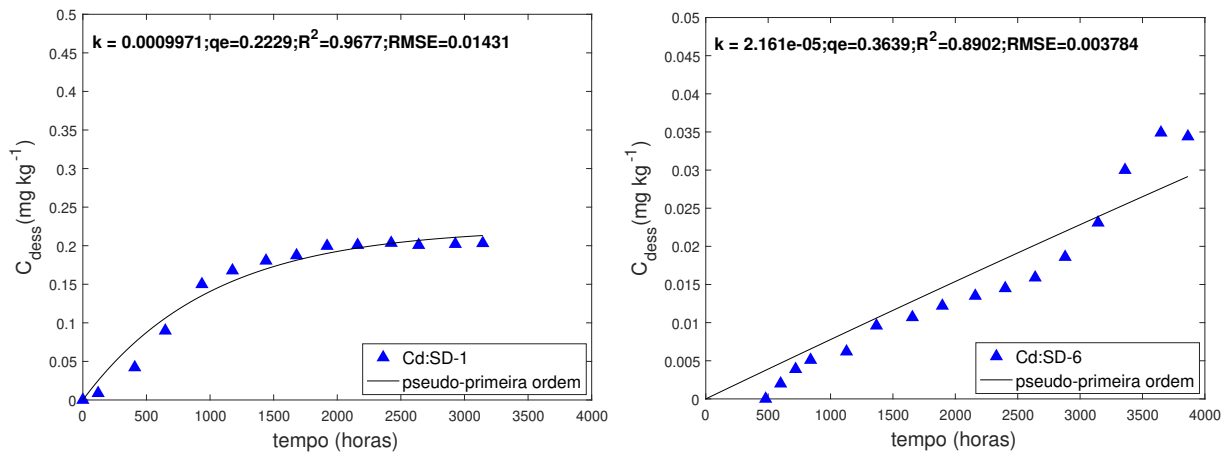
Figura 5.4 – Comportamento cinético de dessorção de Mn⁺ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.



→ **Ag**

Figura 5.5 – Comportamento cinético de dessorção de Ag^+ para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.



→ *Cd***Figura 5.6** – Comportamento cinético de dessorção de Cd^{2+} para os sedimentos e Lama do Rio Doce aplicando equação de pseudo-primeira ordem.

Anexo

Figura 5.1 – Ponto P₀, Parque das Andorinhas e P₁, Rio Gualaxo do Norte.

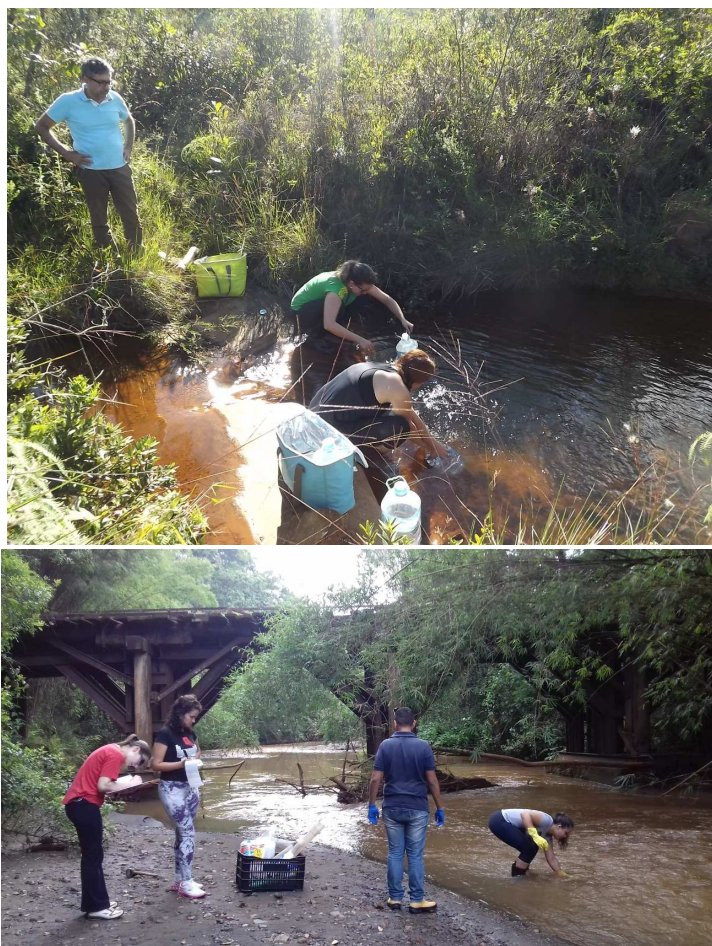


Figura 5.2 – Vilarejo de Bento Rodrigues.



Figura 5.3 – Ponto P₃ e P₅.



Figura 5.4 – Ponto P₅, Baguari.

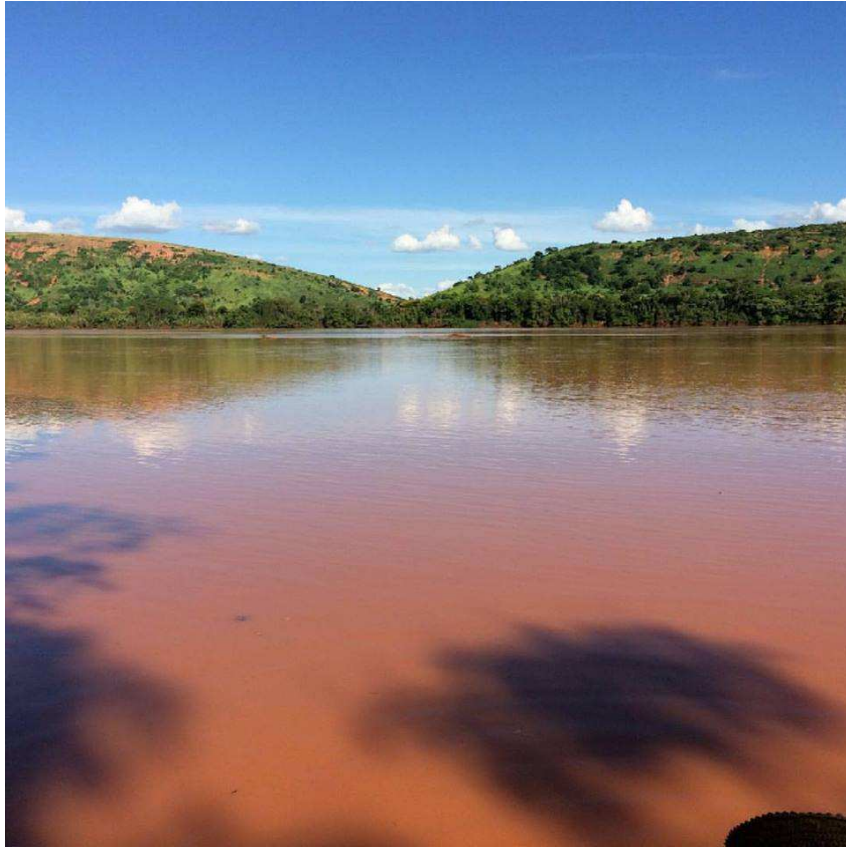


Figura 5.5 – Ponto P₈, Foz do Rio Doce, e P₉, litoral de Regência.



Figura 5.6 – Areia do litoral de Regência, ES.

