



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LETÍCIA ALANA BERTOLDO

**AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL NA BACIA DO RIO DOCE PÓS
ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE RESÍDUO DA MINERAÇÃO,
MARIANA – MG**

LETÍCIA ALANA BERTOLDO

**AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL NA BACIA DO RIO DOCE PÓS
ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE RESÍDUO DA MINERAÇÃO,
MARIANA – MG**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de Mestre em Química pelo Programa de Pós-graduação em Química.

Orientador: Prof. Dra. Maria Josefa Santos Yabe

Londrina
2019

LETÍCIA ALANA BERTOLDO

**AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL NA BACIA DO RIO DOCE PÓS
ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE RESÍDUO DA MINERAÇÃO, MARIANA
– MG**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de Mestre em Química pelo Programa de Pós-graduação em Química.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Suzana Lucy Nixdorf
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 01 de março de 2019

Agradecimentos

A Deus, pela força e consolo no decorrer deste trabalho. À Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe, à CAPES e UEL pela concessão da bolsa e suporte financeiro, à doutoranda Angelita Ribeiro por todo o apoio e orientação. A Barbara, Emilli, Juliana, Cecília, Maria Eugênia, Aniely pela ajuda e companhia no laboratório. A meus pais, Dorvilio e Marisa, e à minha irmã Kawana pelo investimento e compreensão. Ao meu noivo Carlos pelo envolvimento e cuidado. Aos amigos e amigas que estiveram comigo durante todo o tempo de graduação. A todos que mesmo sem ser citados especificamente colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

“Deleita-te no Senhor e Ele concederá os desejos do teu coração”

(Salmos 37.4)

Resumo

BERTOLDO, Letícia Alana. **Avaliação de Risco ambiental na bacia do Rio Doce pós rompimento da barragem de resíduo da mineração, Mariana - MG.** 1 de Março de 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

Um dos maiores desastres da mineração brasileira, o rompimento da barragem do Fundão em Minas Gerais ocorreu em 05/11/2015. A LAMA residual destruiu o subdistrito de Bento Rodrigues, Mariana - MG, contaminou a bacia do Rio Doce até Oceano Atlântico. A matéria orgânica foi arrastada e foi identificada a presença de frações disponíveis de elementos potencialmente tóxicos como As, Ag, Al, Ba, Cr, Cu, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, V e Zn. Diante do desastre, este estudo busca avaliar o risco ambiental envolvido na liberação da LAMA na Bacia hidrográfica do Rio Doce, por difusão e extração sequencial. Amostras de solo e sedimento foram coletadas em 09 pontos ao longo da bacia e caracterizadas físico-quimicamente. Três frações, solúvel, reduzível e oxidável foram estudadas na extração sequencial. Embora tenha havido baixo potencial de mobilização para Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Al, As, Ag e Co nas amostras coletadas, indicando forte ligação com a matriz e formação estrutural, manganês apresentou elevado potencial de mobilização. Os parâmetros de risco baseados no fracionamento foram diferentes daqueles baseados na concentração total; o código de avaliação de risco, *RAC*, demonstrou nenhum/baixo risco para Cr, Zn, Ni, Cd e Cu, e baixo/médio para Pb. Adicionalmente, o índice global de risco, *GRI*, foi baixo. Ainda, os índices de concentração total, fator de contaminação, *C_f*, grau de contaminação, *C_d*, fator de potencial risco ecológico, *ER*, demonstraram alto/muito alto grau de contaminação para os elementos estudados.

Palavras-chaves: Barragem do Fundão. Extração sequencial. Mobilização iônica. Mineração. Risco ambiental.

Abstract

BERTOLDO, Letícia Alana. **Environmental risk assessment in Doce River basin after mining dam colapse, Mariana - MG.** 1 de Março de 2019. 93 p. Dissertation (Master of Chemistry) – Chemistry Department, Londrina State University, Londrina, 2019.

One of the most shocking Brazilian mining disasters, Fundão dam collapse in Minas Gerais State occurred in 5th november 2015. The residual mud destroyed Bento Rodrigues district, Mariana - MG, dragging the organic matter and leaving Doce River up to Atlantic Ocean contaminated by toxic elements as As, Ag, Ba, Cr, Cu, Cd, Mn, Ni, Pb, V, Zn, and without life. Facing the disaster, herein the aim is assess the involved environmental risk from the released mud by the Fundão dam into Doce River basin. Sequential extraction was used for risk assessment. Soil and sediment samples were taken at 09 sites through the basin and characterized. Three fractions, soluble, reducible, and oxidable were evaluated to sequential extraction. Although there was low mobilization potential for Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb in the studied samples, indicating strong affinity with the matrix and structural arrangement, the risk parameters based on speciation were different those based on total concentration; the risk assessment code, *RAC*, derived no/low risk for Cr, Zn, Ni, Cd, and Cu, and low/moderate for Pb. Additionally, the global risk index, *GRI*, was low. Moreover, the total concentration indices, *C_f*, *C_d*, *ER*, has shown high/very high contamination degree for all studied toxic elements.

Keywords: Environmental risk. Fundão dam. Ion Mobilization. Mining. Sequential extraction.

Lista de figuras

Figura 1 – Quadrilátero ferrífero (MOEDA, 2014).	16
Figura 2 – Bento Rodrigues após ser atingida pelo resíduo de mineração.	18
Figura 3 – Caminho percorrido pelo rejeito (CPRM, 2016).	19
Figura 4 – Projeto original da barragem de Fundão (MORGENSTERN <i>et al.</i> , 2016).	21
Figura 5 – Condições do rompimento (MORGENSTERN <i>et al.</i> , 2016).	21
Figura 6 – Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Adaptado (LABGEST, 2014; AO, 2018; BRASIL, 2018; RIBEIRO, 2018).	22
Figura 7 – Pontos amostrais de solo, sedimento e LAMA.	34
Figura 8 – Procedimento de extração sequencial.	37
Figura 9 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares para Cr^{3+}	47
Figura 10 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para cromo.	48
Figura 11 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares para Ni^{2+}	49
Figura 12 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para níquel.	50
Figura 13 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para cobre.	52
Figura 14 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para zinco.	54
Figura 15 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para cádmio.	56
Figura 16 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para chumbo.	58
Figura 17 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para manganês.	60
Figura 18 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para alumínio.	62
Figura 19 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para arsênio.	64

Figura 20 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para prata.	66
Figura 21 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para cobalto.	68
Figura 22 – <i>PMF</i> determinado pelo procedimento de extração sequencial.	70
Figura 23 – <i>RAC</i> determinada pelo procedimento de extração sequencial.	72
Figura 24 – C_f determinado pela concentração total de cada elemento.	74
Figura 25 – C_d determinado para os pontos amostrais.	75
Figura 26 – <i>ER</i> determinado pela concentração fracionada de cada elemento.	77
Figura 27 – <i>GRI</i> determinado pela concentração fracionada nos pontos amostrais.	79
Figura 28 – Rio Doce atingido e coletas realizadas.	92

Lista de tabelas

Tabela 1 – Coordenadas Geográficas dos pontos de amostragem.	33
Tabela 2 – Parâmetros para digestão das amostras por microondas.	36
Tabela 3 – Caracterização físico-química das amostras de solo e LAMA; resultado \pm dp; argila, silte, areia e CO em %; CTC em meq kg ⁻¹ ; Eh em mV; 2:1 e 10:1 referem-se à proporção água:solo.	41
Tabela 4 – Elementos tóxicos majoritários nas amostras de solo e LAMA; resultado \pm dp (mg kg ⁻¹).	42
Tabela 5 – Caracterização físico-química das amostras de sedimentos; resultado \pm dp (desvio padrão).	43
Tabela 6 – Concentração de elementos potencialmente tóxicos nas amostras de sedi- mento do Rio Doce quantificados por ICP-MS (mg kg ⁻¹); resultado \pm dp; limite máximo permitido (LP-mg kg ⁻¹) pelo CONAMA para material dragado.	45
Tabela 7 – EDXRF para as amostras de solo, resultado em %.	93
Tabela 8 – EDXRF para as amostras de sedimento; resultado em %.	93

Lista de Siglas e abreviaturas

ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BCR *Community of Boureal of Reference*

C_d Grau de contaminação ou *Contamination degree*

C_f Fator de contaminação ou *Contamination factor*

CO carbono orgânico

CTC capacidade de troca catiônica

EDXRF Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

Eh potencial redox

ES Espírito Santo

FI fração solúvel/trocável e ligada a carbonatos

FII fração ligada a óxidos/hidróxidos de Fe-Mn

FIII fração ligada ao carbono orgânico

FIV fração residual

GCF Fator global de risco ou *Global Risk Factor*

GRI Índice global de Risco ou *Global Risk Index*

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICF Fator de contaminação individual ou *Individual Contamination Factor*

LAMA resíduo de mineração

LP limite de prevenção

MF *Mobile Fraction*

MG Minas Gerais

PMF fração potencialmente móvel ou *Potential Mobile Fraction*

pH potencial hidrogeniônico

QF Quadrilátero Ferrífero

RAC Código de Avaliação de Risco ou *Risk Assessment Code*

ER Fator potencial de risco ecológico *Potential ecological risk factor*

Sumário

1	Introdução	14
2	Revisão Bibliográfica	16
2.1	<i>A mineração no Brasil</i>	16
2.2	<i>O Acidente</i>	18
2.3	<i>Impactos à Bacia Hidrográfica do Rio Doce</i>	22
2.4	<i>Toxicidade dos elementos</i>	24
2.5	<i>Extração sequencial</i>	27
2.6	<i>Avaliação de risco ambiental - índices de qualidade</i>	30
3	Objetivos	32
3.1	<i>Objetivo Geral</i>	32
3.2	<i>Objetivos específicos</i>	32
4	Materiais e Métodos	33
4.1	<i>Coleta de amostras de solo e sedimento</i>	33
4.2	<i>Análises físico-químicas das amostras de solo e sedimento</i>	34
4.3	<i>Extração sequencial</i>	36
4.4	<i>Avaliação de Risco ambiental</i>	37
4.4.1	Código de avaliação de risco - <i>RAC</i>	37
4.4.2	Fator de contaminação - C_f e grau de contaminação - C_d	38
4.4.3	Potencial risco ecológico - <i>ER</i>	38
4.4.4	Índice global de risco - <i>GRI</i>	39
5	Resultados e Discussão	40
5.1	<i>Caracterização Físico-química</i>	40
5.1.1	Caracterização das amostras de solo e LAMA	40
5.1.2	Caracterização das amostras de sedimento	43
5.2	<i>Extração sequencial</i>	46
5.2.1	Frações geoquímicas para Crômio	47
5.2.2	Frações geoquímicas para Níquel	49
5.2.3	Frações geoquímicas para Cobre	51

5.2.4	Frações geoquímicas para Zinco	53
5.2.5	Frações geoquímicas para Cádmiio	55
5.2.6	Frações geoquímicas para Chumbo	57
5.2.7	Frações geoquímicas para Manganês	59
5.2.8	Frações geoquímicas para Alumínio	61
5.2.9	Frações geoquímicas para Arsênio	63
5.2.10	Frações geoquímicas para Prata	65
5.2.11	Frações geoquímicas para Cobalto	67
5.3	<i>Avaliação de risco ambiental</i>	71
6	Conclusão	81
	Referências ¹	82
	Apêndice A – Coletas	92
	Apêndice B – Caracterização físico-química	93

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

1 Introdução

O crescimento industrial e sua consequente descarga de rejeitos no ambiente têm ocasionado o acúmulo de metais tóxicos, especialmente em áreas urbanas. A liberação indiscriminada de metais tóxicos em solos e águas é uma preocupação para a saúde pública, devido ao tempo de vida longo no ambiente e possíveis efeitos nocivos. Diversas fontes antropogênicas são responsáveis por essa liberação, como processos de fundição, galvanoplastia, uso de pesticidas, fertilizantes de fosfato e principalmente, a mineração (DIXIT *et al.*, 2014).

Um dos maiores acidentes envolvendo a mineração brasileira ocorreu no dia 5 de Novembro de 2015: o rompimento da barragem do Fundão, em Mariana, MG. A Barragem pertencia à empresa Samarco Mineração S.A., controlada por uma *joint-venture* entre Vale S.A. e a anglo-americana BHP Billiton. Após o desastre o subdistrito de Bento Rodrigues foi destruído, deixando muitas vítimas e famílias desabrigadas. O Rio Doce foi contaminado e, mesmo após três anos do acidente, ao longo do rio é possível encontrar LAMA na água, plantas e peixes, entre outros organismos vivos. Historicamente, tem sido demonstrada a presença de elementos potencialmente tóxicos nos rejeitos de mineração, como As, Ag, Hg, Cu, Cr, Cd, Mo, Mn, Zn, Sb, Se e Co (CESAR *et al.*, 2011; TUNCAK, 2017; SEGURA *et al.*, 2016).

Após a liberação da LAMA, foi constatada alteração dos níveis de diversos elementos tóxicos na água e nos sedimentos da Bacia hidrográfica do Rio Doce (CPRM, 2016). Quanto aos solos, as análises realizadas por fluorescência de raios X não constatarem níveis altos de elementos tóxicos (SEDRU, 2016). Entretanto, são constatados problemas na identificação de metais de transição por EDXRF a baixas concentrações. Elementos potencialmente tóxicos como arsênio, cádmio, crômio, cobre, chumbo, mercúrio, níquel selênio, prata, zinco e cobalto, quando disponibilizados no ambiente, podem provocar distúrbios na fauna e flora, sendo acumulados, influenciando sua reprodução e crescimento. Os seres humanos são severamente afetados, podendo desenvolver mutações, problemas de pele, reprodutivos, respiratórios, câncer, entre outros (HEMOND; FECHNER-LEVY, 2000).

Diversos fatores são responsáveis por agravar os efeitos tóxicos nos seres humanos, como faixa etária, sexo, tempo e tipo de exposição. Além disso, os elementos potencialmente tóxicos podem ser retidos na fase sólida ou liberados ao longo da bacia, potencializando as

consequências de um desastre. Os processos com maior interferência na mobilização são: sorção, dessorção, difusão e advecção. A intensidade com a qual ocorrem estes fenômenos depende das características do meio, da capacidade de retenção de íons e das propriedades do elemento (HEMOND; FECHNER-LEVY, 2000). Dessa forma, a mobilização de um elemento deve ser incluída na avaliação de risco ambiental. Diversos parâmetros têm sido desenvolvidos para avaliar o risco ambiental de determinada região, a saber: grau de contaminação C_d , fator de contaminação C_f , índice global de risco GRI , código de avaliação de risco RAC e potencial de risco ecológico ER . Entretanto, estes índices não incluem em seus cálculos a mobilização efetiva das substâncias ou seu conjunto, em determinada região (HAKANSON, 1980; IKEM; EGIEBOR; NYAVOR, 2003).

Diante do acidente e seus impactos, este estudo tem por objetivo avaliar o risco envolvido a partir do rompimento da barragem de Fundão, em 5 de Novembro de 2015. Para isto, nove diferentes amostras de solo e sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce foram coletadas. O procedimento de extração sequencial foi usado para calcular o risco ambiental envolvido, sua consequência para a saúde humana, ambiente, agricultura e qualidade de vida. Com este estudo, foi possível aprimorar a compreensão sobre a grandeza e os impactos do desastre para a comunidade local pela avaliação de risco.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 A mineração no Brasil

O Brasil ocupa a segunda posição no *ranking* mundial de exportação de ferro e o estado de Minas Gerais (MG) possui o solo mais rico em minérios do Brasil, com largas reservas de Al, Au, CaCO_3 , Fe, Cr, Cu, Mn, Nb, Ni, Pb, P, Sn e Zn. A base da mineração é, além do potencial regional de minério de ferro, a participação de grandes empresas, nacionais e internacionais. A Vale é a principal empresa atuante no Brasil. A exportação do minério move a economia e o estado de MG se torna fortemente dependente deste setor. Cidades como Ouro Preto e Mariana localizam-se na região de maior concentração e extração de minério de ferro do país: o Quadrilátero Ferrífero (QF) (Fig. 1). Ali diversos empregos são gerados e a dependência da mineração é mais intensa, em comparação a outras localidades do estado (PORTO, 2016).



Figura 1 – Quadrilátero ferrífero (MOEDA, 2014).

O QF localiza-se na região centro-sul de MG, se estende entre as cidades de Belo Horizonte e Ouro Preto, com aproximadamente 7000 km² em uma estrutura geológica semelhante a um quadrilátero (ROESER; ROESER, 2010). Apresenta extensivos depósitos de ferro, contendo sulfetos, como pirita (FeS₂), pirrotita (FeS) e arsenopirita (FeAsS) (MATSCHULLAT *et al.*, 2000).

Os minérios de ferro encontrados na região do QF são extraídos por um processo envolvendo sete etapas. Inicialmente, ocorre a extração do ferro em minas a céu aberto. Então, o minério é lavrado por correias transportadoras e conduzido aos concentradores, para redução da poeira. Na quarta etapa inicia-se o beneficiamento, na qual um material com 46% de minério de ferro é submetido a britagem e moagem. A lama é retirada e ao produto são adicionados agentes de flotação, adequando-o às especificações físico-químicas. O produto contém, então, 67% de minério de ferro. Ao final, o espessamento é necessário para ajustar a porcentagem de sólidos da polpa e o produto é transportado para diversas regiões do país e do mundo (SAMARCO, 2018).

Das atividades de extração de minério bruto surgem problemas relacionados ao ar, água e solo, devido aos rejeitos sólidos e líquidos formados. Os depósitos de resíduos da mineração são armazenados a céu aberto, em uma barragem de contenção. Diversos estudos demonstram o seu potencial poluidor, podendo causar impactos ambientais, sociais e efeitos deletérios para a saúde da população ao seu redor (JAIN; DAS, 2017). A cada 200 T de minério de ferro são geradas aproximadamente 199 T de rejeitos, constituídos por uma pasta com elevado teor de água. O volume de rejeitos representa um risco significativo e as companhias relutam em investir dinheiro para a disposição adequada dos resíduos. Existem diversos manuais para gerenciamento de resíduos, como ISO31000 e HB203, o que não implica em seu uso correspondente pelas companhias (BURRITT; CHRIST, 2018).

Embora a mineração do ferro resulte em desenvolvimento econômico, áreas desflorestadas, circulação de trens e caminhões, poluição do ar, enorme gasto de água e quantidade de rejeitos acumulados nas barragens ocorrem, em adição à destruição de solos naturais e criação de novos solos, os denominados tecnossolos. Nos tecnossolos o ácido sulfúrico formado se oxida a sulfeto; observam-se ainda limitações físicas, químicas, biológicas e aumento da concentração de elementos tóxicos, tornando-os impróprios para o crescimento da vegetação, e também suscetíveis à erosão e praticamente irreversíveis. Portanto, lixões de mineração são considerados ecossistemas críticos (ARENAS-LAGO *et al.*, 2014). A melhor solução socioambiental seria a diminuição do resíduo, limitando ou eliminando o

uso de barragens. Entretanto, o risco dos desastres não está incluído no custo da mineração (PORTO, 2016).

2.2 O Acidente

No dia 5 de Novembro de 2015 ocorreu o rompimento da barragem do Fundão e vazamento da Barragem de Santarém, ambas da mineradora Samarco. O desastre provocou derramamento de lama resultante da mineração, sendo as proporções da tragédia ainda desconhecidas. A lama residual destruiu o Subdistrito de Bento Rodrigues - Mariana/MG (Fig. 2) e contaminou os Rios Gualaxo do Norte, do Carmo, Doce, e o Oceano Atlântico (Fig. 3). Foram liberados aproximadamente 50 milhões m³ de resíduo de mineração (LAMA). É considerado um dos maiores desastres ambientais brasileiros em termos de volume e distância percorrida pela lama, e infere-se sobre uma tragédia com impactos socioambientais nunca antes relatados na mineração brasileira e mundial. Estima-se que, após a secagem da lama, o solo ficará impermeabilizado, sem matéria orgânica e sem os nutrientes necessários para o desenvolvimento da vegetação (LOPES, 2016; GUERRA *et al.*, 2017).



Figura 2 – Bento Rodrigues após ser atingida pelo resíduo de mineração.

O laudo preliminar emitido pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) (IBAMA, 2015) indica que o derramamento de lama residual de mineração causou prejuízos diretos à fauna, flora e impactos socioeconômicos. Foi classificado como desastre de “nível IV: desastre de muito grande porte”, apresentando consequências não superáveis pela comunidade, caso não haja auxílio externo. Na época, o processo foi considerado súbito e o resíduo como não perigoso e inerte para ferro e manganês (NBR10.004) (IBAMA, 2015).

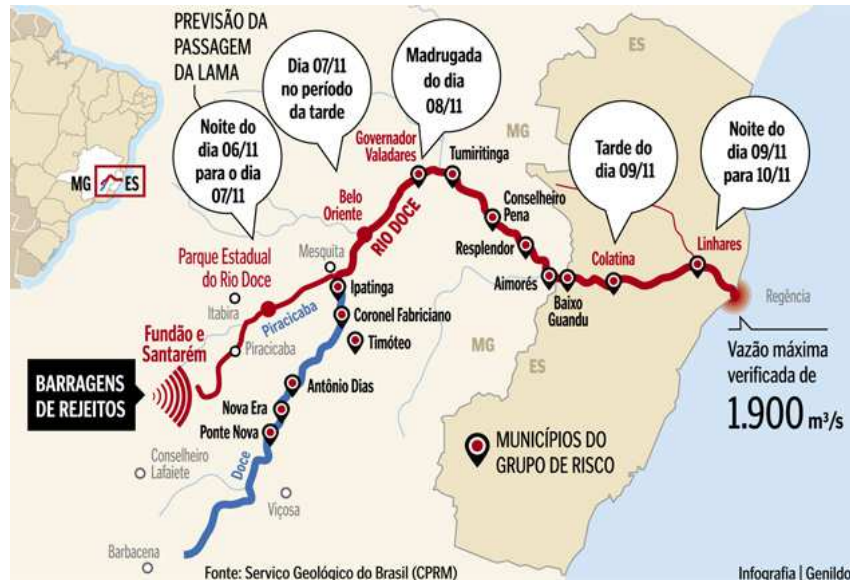


Figura 3 – Caminho percorrido pelo rejeito (CPRM, 2016).

O ocorrido teve um efeito drástico sobre as pessoas. Segundo um relatório emitido pelo estado de Minas Gerais, foram contabilizadas 10482 pessoas afetadas nas cidades de Mariana, Barra Longa, Rio Doce e Santa Cruz do Escalvado (MG); dentre os afetados, 17 mortes, 2 desaparecidos e 256 feridos. As preocupações quanto à saúde envolvem desde o atendimento aos feridos, até o acompanhamento psicológico. A segurança também é preocupante, considerando a inserção dos antigos habitantes de Bento Rodrigues na sede de Mariana (MG), um núcleo maior e mais complexo. Outros problemas observados incluem a exposição de animais a doenças graves, interrupção dos serviços de vigilância e de segurança pública (SEDRU, 2016).

Após o desastre, o governo brasileiro e as companhias fizeram um acordo para promover a remediação e compensação do local. O acordo inicialmente envolvia a participação das comunidades afetadas, sem estabelecer como se daria tal envolvimento e se haveria um consenso entre a mineradora e a comunidade. Além disso, o acordo foi firmado em um prazo curto para um desastre de tal magnitude, em apenas 8 semanas de negociações e antes da conclusão dos estudos sobre a causa da ruptura. Entretanto, o acordo foi suspenso pelo Ministério Público Federal em Julho de 2016, devido à impossibilidade de haver participação das comunidades afetadas (TUNCAK, 2017). Embora os projetos da Fundação Samarco estejam em atividade, a empresa apelou para a decisão e atualmente não há um acordo efetivo sobre responsabilidade e ação da mineradora.

De maneira geral, as ações tomadas pela empresa e pelas autoridades públicas foram fortemente criticadas, como a demora em divulgar o caráter tóxico da lama. No entanto, é necessário conhecer o cenário político e econômico para compreender as ações tomadas. As dificuldades na economia brasileira e a valorização de outras mineradoras no mundo causaram uma recessão no preço do minério de ferro, de 177 dólares/T em 2011 para 47 dólares em 2015 (TUNCAK, 2017). Outras mineradoras no mundo, como as chinesas, baixaram o preço do seu produto devido a tecnologias implementadas no processo. Dessa forma, pode-se dizer que há relação entre o desastre em Bento Rodrigues e o período de *boom* das mineradoras (PORTO, 2016).

Após o desastre, as causas do rompimento foram investigadas por um escritório de advocacia norte americano *Cleary Gottlieb Steen e Hamilton LLP*, localizado em Nova Iorque, contratado pela empresa Samarco. Segundo tal relatório, a barragem do Fundão se rompeu por um fluxo de liquefação iniciado no pilar esquerdo da barragem. Foram identificadas e avaliadas múltiplas hipóteses, usando métodos forenses, observações visuais, dados e imagens por satélite, exploração da subsuperfície e modelagem por computador (MORGENSTERN *et al.*, 2016).

A barragem de Fundão foi investigada historicamente, desde o seu modelo inicial até o rompimento. A análise concluiu que o projeto inicial da barragem oferecia muitas vantagens e não apresentava riscos de liquefação (Fig. 4). Entretanto, um primeiro incidente impossibilitou o projeto. Em 2009, logo após completar a obra, a barragem foi extremamente danificada por defeitos de construção na base. Uma revisão do projeto inicial aumentou o grau de saturação do rejeito, introduzindo o potencial para liquefação. Entre 2011 e 2012 um segundo incidente ocorreu devido a uma má distribuição da água na crista, e os sedimentos invadiram áreas não desejadas. O terceiro incidente aconteceu ao final de 2012, quando parte do concreto do pilar esquerdo da barreira foi derrubado e o alinhamento da barragem foi feito quando a areia ainda não estava totalmente compactada e preenchida por concreto. No ano seguinte a barragem foi aumentada várias vezes e, em Agosto de 2014 alcançou sua capacidade máxima de saturação. Então, a lama, que continha os poros preenchidos por água, estava sendo comprimida e havia uma deformação lateral na barragem, tornando-a suscetível a dano severo durante o rompimento rápido (Fig. 5). Portanto, o relatório concluiu que todas as condições necessárias para haver a liquefação do rejeito estavam presentes (MORGENSTERN *et al.*, 2016).

Apesar de não serem noticiados, acidentes envolvendo ruptura de barragens são comuns em diversas localidades do mundo, como Mogpog em Marindique (Filipinas) e Boliden em Andaluzia (Espanha). Em MG, existem relatos de acidentes nos anos de 2001, 2003, 2007, 2008 e 2014 (PORTO, 2016; LOPES, 2016).

2.3 Impactos à Bacia Hidrográfica do Rio Doce

A bacia hidrográfica do Rio Doce (Fig. 6) possui 853 km de extensão e dos seus 86715 km², 86% localizam-se em Minas Gerais e 14% no Espírito Santo. A nascente está nas Serras da Mantiqueira e do Espinhaço; o relevo é ondulado, montanhoso e acidentado. Está distribuída entre 228 municípios e possui população aproximada de 3,5 milhões de habitantes. Quanto à biodiversidade, a bacia está 98% inserida no bioma de Mata Atlântica e 2% no Cerrado. Embora no passado a principal atividade econômica tenha sido a extração de ouro, atualmente a economia é movimentada pela agropecuária, com lavouras tradicionais, cultura do café, cana de açúcar, criação de gado e suinocultura; agroindústria, com produção de açúcar e álcool; siderurgia, associada a empresas de mineração e restauração (CBHDOCE, 2018; REIS *et al.*, 2017).



Figura 6 – Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Adaptado (LABGEST, 2014; AO, 2018; BRASIL, 2018; RIBEIRO, 2018).

O Rio Doce é o principal rio desta bacia. O clima da região é tropical e húmico, com estação chuvosa de Novembro a Maio. Regiões de maior altitude e litorâneas apresentam de 900 a 1500 mm de precipitação por ano, enquanto as regiões de vale, de 700 a 1000 mm por ano. A temperatura média costuma estar abaixo de 24°C para o litoral e abaixo de 18°C para as demais localidades ao longo da bacia. A vazão do Rio Doce foi alterada ao longo dos anos devido a transformações socio-ambientais, erosão potencializada por atividades como a extração de madeira, café, pastagem e construção de ferrovias, que levaram à supressão de grandes áreas de mata nativa. Atualmente a vazão se aproxima de $844 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (COELHO, 2009). Algumas especulações têm sido feitas quanto à alteração causada pelo derramamento de LAMA no Rio Doce, mas até o momento, isso não pôde ser confirmado.

Segundo o mapa de solos do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), há predomínio de três classes de solo: Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Amarelo e Argissolo Vermelho-Amarelo (IBGE, 2018). Os latossolos possuem elevado estágio de evolução, com expressiva latolização (lixiviação intensa de bases e sílica), resultando em intemperização intensa dos constituintes minerais, com presença de argilominerais resistentes, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. São solos fortemente ácidos e com baixa saturação por bases, nos quais a mobilização da argila (escoamento por água) é desprezível. Os argissolos também possuem evolução avançada, mas com ferratização (formação de óxidos) incompleta, composição caulínica-oxídica, hidróxidos de alumínio entre as camadas e considerável mobilização da argila na parte superior (EMBRAPA, 2006).

O reservatório de água do Rio Doce é importante para provisão de água e alimento para as comunidades locais, ameaçadas após o desastre de 5 de Novembro. O reservatório recebeu destaque internacional após o rompimento da barragem do Fundão e estudos locais têm demonstrado aumento na concentração de elementos tóxicos na água, solo e sedimentos após o incidente (GOMES *et al.*, 2017). O relatório emitido pelo governo do Estado de Minas Gerais constatou alterações nas propriedades da água da Bacia do Rio Doce após o impacto. A água bruta ao longo da bacia apresentaria turbidez e características físico-químicas discrepantes da média histórica, fora dos padrões estipulados pelas normas para consumo (SEDRU, 2016). Também foi apontado o potencial do rejeito em afetar o solo, causando desestruturação química, devido à característica inerte do material e ausência de carbono orgânico (CO) (SEGURA *et al.*, 2016; IBAMA, 2015). A matéria orgânica do solo foi levada, tornando-o estéril. Os sedimentos depositados em

Bento Rodrigues podem ser erodidos pelas chuvas, assim como dos Rios Gualaxo do Norte e do Carmo, podendo causar assolamento do rio e diminuição da fertilidade, afetando a agricultura e áreas florestais (HIRANO; NAGY; FRACAROLLI, 2017). Os estudos efetuados identificaram frações disponíveis de As, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn em amostras de solo e sedimentos do Rio Doce diretamente afetados pela lama (GUERRA *et al.*, 2017).

2.4 Toxicidade dos elementos

A contaminação de solos por metais originados da mineração tem gerado preocupação no mundo devido aos efeitos nocivos. Pode ser proveniente do beneficiamento do minério de ferro ou da composição local do solo, sendo liberados no processo de extração. Os metais apresentam capacidade de bioacumulação em organismos vivos. Dentre eles, destacam-se Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Al, As, Ag e Co classificados pelo *The ATSDR 2017 Substance Priority List* como substâncias perigosas (ATSDR, 2017).

Cobre é um elemento essencial para o bom funcionamento do corpo humano. No entanto, quando absorvido em concentrações acima de 8 mg dia^{-1} , entra rapidamente na corrente sanguínea e é distribuído pelo corpo, causando irritação do nariz, boca, olhos, dores de cabeça, tontura, náusea e diarreia. A concentração no solo varia de 2 a 250 mg kg^{-1} e, acima disto quando há interferência humana, como mineração, lixões, resíduo doméstico e combustíveis fósseis. Interage fortemente ao material orgânico e outros componentes das camadas superficiais do solo, não sendo rapidamente mobilizado (ATSDR, 2004b; MUSACCO-SEBIO *et al.*, 2017).

O cádmio é encontrado naturalmente na forma de óxidos, cloretos ou sulfatos, em concentrações de 0,1 a $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ na crosta terrestre. Transportado a longas distâncias na atmosfera, pode se depositar na superfície do solo e água, tornando a alimentação e os vapores as principais fontes de exposição para os seres humanos. É acumulado pelo fígado e rins; apenas uma pequena fração é eliminada pela urina e fezes. Cd e seus compostos são considerados carcinogênicos, afetam a reprodução, imunidade e causam hepatite. Em exposição crônica provocam fragilidade dos ossos. Não há margens seguras para exposição ao cádmio (ATSDR, 2012a; FAROOQ *et al.*, 2016; REBELO; CALDAS, 2016).

O cromo é essencial para o metabolismo humano na forma Cr(III) embora seja tóxico no estado de oxidação (VI). Os maiores problemas de sua exposição se referem ao trato respiratório, pois são necessárias concentrações 60 vezes menores, em comparação à encontrada no ambiente. Os principais efeitos são: irritação no estômago, intestino, problemas no sangue, no sistema reprodutivo e propriedades carcinogênicas. Além disso, as condições do solo e da água podem causar a interconversão entre as espécies, agravando ou amenizando seus efeitos (ATSDR, 2012b).

O níquel é encontrado nos solos em concentrações de 8 a 80 mg kg⁻¹, e acumulado principalmente nos óxidos de Fe-Mn. Atividades como a fabricação de pilhas e incineração em fornos são potenciais liberadores deste metal. Quando em contato com o sangue humano, pode causar aumento de células vermelhas e problemas nos rins. A exposição crônica pode causar bronquite, redução das funções pulmonares, câncer no pulmão e seios nasais (ATSDR, 2005a).

O chumbo é natural da crosta terrestre na concentração de 10 a 15 mg kg⁻¹ e ocupa a segunda posição no ATSRD *priority list*. Entretanto, sua concentração aumentou mais de 1000 vezes nos últimos 3 séculos, como resultado da atividade humana, principalmente devido ao uso na gasolina, e à mineração. É comumente encontrado em solos, próximo a estradas, pomares, casas antigas, áreas industriais e de mineração. As principais formas de exposição são ar, água e alimentos, afetando principalmente o sistema nervoso. A exposição crônica leva a fraqueza nos dedos, pulsos ou tornozelos, aumento da pressão sanguínea, anemia e, para concentrações mais elevadas, danos ao cérebro, rins, ou até à morte. Quanto ao seu potencial carcinogênico, não existem provas conclusivas. A dose mínima de risco não foi determinada, devido à dificuldade em identificar alguns dos efeitos de maior sensibilidade em humanos (ATSDR, 2007b; REBELO; CALDAS, 2016).

Zinco é liberado ao ar, água e solo por processos naturais ou atividades humanas, especialmente a mineração e purificação de metais, como Zn, Cd e Pb. É um elemento essencial em pequenas quantidades, presente na água e alimentos. Causa danos à saúde humana, como anemia, problemas no pâncreas e diminuição dos níveis de lipoproteínas de alta densidade (colesterol HDL), quando há exposição a concentrações mais elevadas. A deficiência deste elemento também causa disfunções ao corpo, como falta de apetite, diminuição da sensibilidade ao tato e cheiro, baixa imunidade e feridas na pele (ATSDR, 2005b).

Manganês é um elemento traço e necessário para uma boa saúde, na formação da cartilagem e ossos, manutenção das mitocôndrias e importante na cicatrização de feridas. É encontrado em vários tipos de rocha, solo e alimentos, podendo ser adicionado como suplemento. Compõe aproximadamente 0,1 % da crosta terrestre, é o quinto metal mais abundante, existe na forma de óxidos, carbonatos e silicatos, mas também em formas orgânicas. A exposição a concentrações elevadas, cerca de 20 mil vezes maiores que as encontradas no ambiente, afeta principalmente o sistema nervoso levando a mudanças no comportamento e movimentos desajeitados, conhecido como "manganismo". A inalação pode levar a irritação nos pulmões, pneumonia e, para homens, perda do desejo sexual. Para mulheres grávidas, o feto em desenvolvimento pode ser afetado, e em experimentos de laboratório houve infertilidade da fêmea após exposição a elevadas concentrações de Mn. Adicionalmente, crianças podem apresentar dificuldades de aprendizagem. O estado químico define a velocidade com a qual se mobiliza ou é retido no solo. Além disso, parte do Mn absorvido é eliminado pelas fezes após alguns dias (ATSDR, 2012c).

Alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre. Por ser altamente reativo, não é encontrado na forma livre, mas associado a oxigênio, silício e flúor. Aplicações industriais, como fabricação de alumina, e tratamento de água são seus principais usos. No ambiente são encontrados elevados níveis de Al e os alimentos processados são a maior fonte de contaminação para o ser humano. Os maiores riscos relacionados à exposição se referem à inalação, podendo causar tosse e problemas pulmonares detectáveis por raios X, seguida pelo contato dérmico. Estudos em animais de laboratório têm demonstrado o sistema nervoso como o principal alvo da toxicidade do alumínio e existem relatos sobre a influencia no desenvolvimento de Alzheimer, doenças cerebrais e nos ossos. Todavia, mais estudos são necessários para associar conclusivamente a exposição ao Al com a doença de Alzheimer (ATSDR, 2008).

O arsênio é um elemento de ocorrência natural na crosta terrestre. Proveniente de rochas, costuma ser encontrado no ambiente a baixas concentrações combinado a outros elementos como oxigênio, cloro e enxofre (BASU *et al.*, 2014). Entretanto, a ocorrência do arsênio em concentrações mais elevadas deve-se à atividade humana, como fabricação de pesticidas, baterias de chumbo para automóveis e, principalmente, preservantes de madeira. A ingestão oral pode levar uma pessoa à morte em concentrações acima de 60 mg kg⁻¹. Enquanto valores abaixo desta concentração, causam irritação no estômago e intestino, redução da produção das células brancas e vermelhas no sangue, fadiga, arritmia

cardíaca, além de funções nervosas debilitadas, resultando em "comichões". Além disso, é considerado carcinogênico (ATSDR, 2007a).

Prata é um elemento raro, mas natural do ambiente. Na forma de óxidos ou sulfetos pode ser tóxico em solos e água. É usado principalmente em fotografias, eletrônicos, antimicrobianos, odontologia e jóias. A contaminação ocorre principalmente pela ingestão de alimentos ou água contaminada. A manifestação mais comum de contaminação por Ag em seres humanos é a argirose, uma descoloração cutânea devido à deposição de sulfetos e selenetos de prata, podendo levar à formação de grânulos destes sais na pele. Além disso, íons prata em contato com fibroblastos gengivais podem provocar a morte celular ou carcinoma de pele para humanos (ATSDR, 1990; GARCIA-CONTRERAS *et al.*, 2011).

Cobalto é um elemento natural em rochas, solo, água plantas e animais em baixas concentrações, apresentando propriedades similares ao níquel e ferro. É usado no tratamento contra anemia, componente da vitamina B12 e, portanto, essencial em pequenas quantidades. Elevadas concentrações de Co podem ser encontradas em solos próximos a depósitos de minérios. A exposição pode acontecer pelo ar, ingestão de alimentos ou água contaminada e trabalhadores em minas de metais, fundição e refinamento podem estar expostos a altos níveis de Co. Embora as plantas acumulem quantidades muito pequenas de cobalto, os animais bioacumulam Co com facilidade. Asma, pneumonia, alergia, efeitos na tireóide, problemas de visão, problemas no desenvolvimento de fetos e, em quantidades excessivas, a morte, são alguns efeitos da contaminação (ATSDR, 2004a)

Pelo fato desses metais potencialmente tóxicos estarem presentes nas amostras de solo estudadas e constituírem a lista prioritária de risco à saúde animal, será dada atenção à sua avaliação de risco ambiental.

2.5 Extração sequencial

Quando em contato com o solo e águas naturais, os metais podem ser mobilizados por processos como difusão, advecção, sorção e dessorção, dependendo das características físico-químicas do solo e da água, além das propriedades do íon metálico. Dessa forma, os impactos ambientais nos solos e sedimentos a curto e longo prazo devem ser avaliados considerando a mobilidade do íon em questão, que depende de fatores, como (SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003):

1. Características do solo/sedimento, dentre elas, potencial hidrogeniônico (pH), CaCO_3 , capacidade de troca catiônica (CTC), concentração de nutrientes, potencial redox (Eh) e textura;
2. Origem da contaminação, natureza e formas de deposição;
3. Condições ambientais envolvidas, como processos redox e temperatura.

O conhecimento da concentração total de um elemento no solo não é suficiente para predizer seu risco e impactos ambientais. É preciso conhecer comportamento químico e a biodisponibilidade no solo, assim como às diferentes frações e mobilidades. Fatores como textura, pH, capacidade de troca catiônica, carbono orgânico, condutividade elétrica, aliados aos processos de sorção, dessorção e interação biológica interferem significativamente no comportamento dos elementos tóxicos, devido à liberação por processos de redução, oxidação de sulfetos e matéria orgânica (ARENAS-LAGO *et al.*, 2014; FERNANDEZ-ONDONO *et al.*, 2017; SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003).

A avaliação da concentração nas frações geoquímicas permite melhor compreensão da ecotoxicidade dos metais, porque a toxicidade não se relaciona à fração total, mas à livre, considerada biodisponível. No Brasil, a legislação considera a concentração total nos limites de qualidade. Entretanto, países como EUA tratam da fração solúvel nas considerações da qualidade da água (TONIETTO, 2006).

Os métodos desenvolvidos para extração dos elementos tóxicos de solos e sedimentos normalmente são diferenciados em métodos simples ou fracionados (SUNGUR *et al.*, 2015). A extração sequencial, ou fracionamento, possibilita conhecer como os elementos estão distribuídos, com objetivo de avaliar sua disponibilidade e possível toxicidade no ambiente. Diversos métodos têm sido propostos com este objetivo, envolvendo uma série de reagentes químicos selecionados, usados para liberar elementos de interesse associados às respectivas fases (FERNANDEZ-ONDONO *et al.*, 2017; ARENAS-LAGO *et al.*, 2014; RODGERS; HURSTHOUSE; CUTHBERT, 2015). Adicionalmente, os principais obstáculos dos procedimentos de extração sequencial se referem à alteração feita por cada extrator nos componentes do solo, à susceptibilidade de perda de partículas durante o processo e à confiabilidade do procedimento ser dependente da soma das frações (ARENAS-LAGO *et al.*, 2014; ROESER; ROESER, 2010).

O método proposto pela *Community of Boureal of Reference* (BCR) tem sido amplamente utilizado para quantificação do fracionamento de elementos em solos. No

método, os metais são separados em fração solúvel/trocável, reduzível, oxidável e residual, podendo relacionar a fração de cada etapa do BCR com sua concentração em plantas e características físico-químicas do solo. A extração pelo método BCR consiste em 4 etapas, sendo uma fração significativa dos elementos extraídos na primeira hora do processo (KOVAC *et al.*, 2018; ARENAS-LAGO *et al.*, 2014; GABARÓN *et al.*, 2017):

1. fração solúvel em ácidos, tratada com ácido acético 0,11 mol L⁻¹;
2. fração reduzível, tratada com cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹, pH 2,0;
3. fração oxidável, tratada com peróxido de hidrogênio a 85°C;
4. fração residual, obtida pela diferença entre a concentração pseudo total e a soma das três frações móveis.

Outros extratores foram sugeridos para o procedimento de extração sequencial. Alguns autores modificaram o BCR para 5 frações: trocável, ligada a carbonatos, óxidos de Fe-Mn, CO e residual. Também foram sugeridas 6-7 etapas, separando os óxidos de Fe-Mn em amorfos e cristalinos (ARENAS-LAGO *et al.*, 2014; RINKLEBE; SHAHEEN, 2014). Diante disso, é preciso avaliar as condições ambientais com possibilidade de afetar o comportamento dos metais, como mudanças drásticas de pH, potencial redox, temperatura e regime de água na escolha do método utilizado (SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003).

Apesar dos métodos modificados sugerirem um maior número de etapas, o conhecimento das quatro frações do procedimento original, possibilitam informações relevantes sobre a biodisponibilidade dos metais traço. As primeiras frações, ácido-solúvel e reduzível, são mais disponíveis em comparação às demais. As correlações feitas entre as frações mostram que os metais são mantidos nas superfícies de carga negativa, sendo a adsorção o processo dominante para mobilização. Portanto, óxidos de Fe-Mn são importantes fontes de contaminação para o ambiente (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979; SUNGUR *et al.*, 2015; URE *et al.*, 1993). Embora as frações ligadas ao CO sejam consideradas menos móveis, os metais podem ser mobilizados pela oxidação de sulfetos, CO, processos de redução e degradação microbológica (SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003; BARAN; TARNAWSKI, 2015).

Estudos de extração sequencial em diferentes solos relacionaram a maior disponibilidade das frações ácido-solúvel e reduzível ao fato de estarem fracamente ligados, podendo ser liberados em processos de troca iônica ou solubilização de carbonatos. Com

base nesta conclusão, os elementos Mn, Cd, Pb e Co seriam mais móveis, comparando-os com Ni, Cu, Zn e Cr. Os parâmetros argila, pH e CaCO₃ são importantes nas diferentes formas de ligação, e um aumento do pH permite ligações mais fortes nas frações móveis, FI, FII e FIII). (SUNGUR *et al.*, 2015; FERNANDEZ-ONDONO *et al.*, 2017; RINKLEBE; SHAHEEN, 2014).

De acordo com (SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003), extratores ácidos para a primeira fração simulam o efeito ácido ambiental, como chuvas ácidas. Para elementos usualmente mais móveis, como Cd e Zn, o aumento da acidez na primeira etapa não tem efeito significativo. No entanto, para elementos de mobilidade comumente intermediária (Cu e Ni), ou fixos (Pb, Cr), a maior acidez causa aumento significativo na lixiviação, especialmente para amostras originalmente menos ácidas. Quanto à segunda fração, a diminuição do pH causa aumento significativo na lixiviação de Cd, Cr, Cu, Ni, Zn.

Estudos observaram a dependência entre mobilidade e potencial toxicidade dos metais com sua forma química. Elementos como Cu, Cd, Pb, Cr, Ni apresentam alta afinidade ao carbono orgânico (CO), podendo formar complexos com o CO (BARAN; TARNAWSKI, 2015; ARENAS-LAGO *et al.*, 2014; RINKLEBE; SHAHEEN, 2014). Para Zn e Cd, a mobilidade costuma ser maior, por apresentarem maior afinidade com as frações ácido solúvel e de óxidos de Fe e Mn (BARAN; TARNAWSKI, 2015; RINKLEBE; SHAHEEN, 2014; SUNGUR *et al.*, 2014). O conhecimento das frações ajuda a distinguir fontes litogênicas (FI) das antropogênicas (FIV) (BARAN; TARNAWSKI, 2015). Solos industriais podem ter maiores concentrações de metais, em comparação aos solos pouco explorados (GABARÓN *et al.*, 2017), e parâmetros como argila, quando não estiverem relacionados ao pseudo-total, indicam atividades antropogênicas (RINKLEBE; SHAHEEN, 2014). Além disso, os primeiros centímetros de solos/sedimentos tendem a apresentar maiores concentrações pseudo-totais (FERNANDEZ-ONDONO *et al.*, 2017; RINKLEBE; SHAHEEN, 2014).

Resultados obtidos pela extração sequencial podem ser resumidos usando conceitos de fração móvel, *Mobile Fraction (MF)* e fração potencialmente móvel ou *Potential Mobile Fraction (PMF)*. O conceito de *MF* trata da fração solúvel (I), enquanto o conceito de *PMF* se refere à somatória das frações não residuais (I, II e III). Estas frações, ligadas mais fracamente, são potencialmente móveis porque podem se solubilizar na fase aquosa, em resposta a alterações ambientais como pH, potencial redox e temperatura. *MF* tem

sido interpretada como sintoma de mobilização relativamente alta de metais tóxicos (RINKLEBE; SHAHEEN, 2014).

2.6 Avaliação de risco ambiental - índices de qualidade

Diversos índices estão disponíveis na literatura para avaliar o potencial risco ambiental, com base na concentração e disponibilidade dos elementos. Os índices podem ser diferenciados em índices de conteúdo total e de especiação, ou entre contaminação e potencial risco ecológico. Além disso, podem ser exibidos em relação a um elemento ou a uma combinação de vários elementos. Dentre os índices, Código de Avaliação de Risco ou *Risk Assessment Code (RAC)* é considerado um guia para a toxicidade dos elementos, baseado na quantidade de metal nas frações trocável e ácido solúvel (FI). O *RAC* descreve uma classificação de risco, desde o nível de mais baixo risco (Código 1) ao nível de mais alto risco (Código 5).

Outro índice muito utilizado é o grau de contaminação (*Contamination Degree, C_d*); é a soma dos fatores de contaminação que excedem o limite estabelecido pelas autoridades. É um índice acumulativo, computado pela somas dos valores individuais do fator de contaminação (*Contamination Factor, C_f*), exibido como um grau geral de contaminação pelos solos/sedimentos, também separado em quatro níveis (HAKANSON, 1980).

Também baseado na contaminação, o fator de potencial risco ecológico (*Potential Ecological Risk factor, ER*) avalia a extensão dos metais tóxicos nos solos e sedimentos. É computado pela toxicidade dos metais e sensibilidade dos organismos vivos, usando o conceito de fator de toxicidade (t_r), previamente calculado para Hg, Cr, Cu, Pb, As, Zn, Cd, Ni e Mn. Este fator pode fornecer informações primárias sobre as principais vias de transporte das substâncias e a ameaça ao homem, com base na abundância em rochas ígneas, solo, água, plantas e animais. Informações secundárias são obtidas sobre ameaças mais completas ao ambiente aquático. Portanto, o caminho principal deste modelo é a contaminação água-sedimento-biota (HAKANSON, 1980; ZHAO *et al.*, 2012).

Os fatores, Fator de contaminação individual ou *Individual Contamination Factor (ICF)* e Fator global de risco ou *Global Risk Factor (GCF)*, estimam a extensão do risco do metal com base no tempo de retenção no ambiente. O *ICF* é obtido pela divisão da soma das frações não-residuais pela fração residual. A soma dos valores de *ICF* constitui

o valor de *GCF*. Entretanto, os cálculos de *ICF* e *GCF*, apenas índices, não atribuem níveis de risco a partir dos resultados (IKEM; EGIEBOR; NYAVOR, 2003).

Outra forma de avaliar o risco ambiental multi-elementar é o Índice global de Risco ou *Global Risk Index (GRI)*, no qual o efeito aos organismos vivos é considerado e o grau de contaminação é classificado (ZHAO *et al.*, 2012). Em adição à origem e resultado diferente de cada índice ou fator de risco ambiental citados, neste estudo se busca associar as formas de interação dos elementos tóxicos com a superfície das amostras de solo, sedimento e lama, frente aos processos difusivos para estabelecer um parâmetro de comparação entre os diversos fatores aqui previstos, bem como a avaliação de risco ambiental imposta à bacia do Rio Doce após o acidente de Mariana.

3 Objetivos

3.1 *Objetivo Geral*

Avaliar a mobilidade dos elementos tóxicos presentes no rejeito de mineração, em amostras de solo e sedimento da bacia do Rio Doce, para estabelecer risco ambiental pós-desastre.

3.2 *Objetivos específicos*

- Identificar e quantificar íons inorgânicos presentes na lama com potencial de contaminação;
- Avaliar a mobilidade das espécies inorgânicas nas amostras de solo e sedimento da bacia hidrográfica do Rio Doce;
- Avaliar a biodisponibilidade dos elementos tóxicos por extração sequencial;

4 Materiais e Métodos

4.1 Coleta de amostras de solo e sedimento

Após o rompimento da barragem de Fundão, foram coletadas amostras de solo (SL) e sedimento (SD) em nove pontos da bacia hidrográfica do Rio Doce, nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo (Figura 7 e Tabela 1). Os pontos de coleta foram selecionados de acordo com o monitoramento de outros órgãos ambientais, com aproximadamente 100 km de distância entre si. A coleta das amostras de solo e sedimento foi realizada nos meses de março/2016, para os pontos 1 a 5, agosto/2016, para os pontos 6 a 8 e março/2017 para o ponto 0 (zero). O ponto 0 (zero) situa-se na nascente do Rio Gualaxo do Norte, no Parque das Andorinhas, local não atingido pelo acidente, devido à altitude estar cerca de 100 m acima do local do desastre. O ponto 8 situa-se na foz do Rio Doce, no estado do Espírito Santo (ES) e encontra com o Oceano Atlântico.

Os solos foram coletados em profundidade de 20 cm, utilizando trado manual, em locais não atingidos pela LAMA. Também foi coletada uma amostra da LAMA no distrito de Bento Rodrigues, por ser o primeiro local atingido.

Os sedimentos foram coletados em tubos de PVC de 7,5 cm de diâmetro, em profundidade de 30 cm. Em seguida, o tubo de PVC foi separado em frações de 5 cm de profundidade, resultando em duas frações de 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm. As frações 0-5 e 5-10 cm foram usadas no procedimento de extração sequencial. Cada fração das amostras de sedimento, 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.

Tabela 1 – Coordenadas Geográficas dos pontos de amostragem.

Ponto	Latitude	Longitude
0	20°21'55,3" S	43°29'30,8" W
1	20°16'39,2" S	43°26'16,9" W
2	20°14'13,2" S	43°25'20,2" W
3	20°15'03,7" S	42°53'03,6" W
4	19°39'37,4" S	42°29'28,9" W
5	18°57'29,4" S	42°04'13,0" W
6	19°08'38,5" S	41°28'17,8" W
7	19°32'01,3" S	40°40'57,4" W
8	19°38'39,9" S	39°49'27,0" W



Figura 7 – Pontos amostrais de solo, sedimento e LAMA.

4.2 Análises físico-químicas das amostras de solo e sedimento

As amostras de solo foram caracterizadas quanto ao $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} , capacidade de troca catiônica (CTC), carbono orgânico (CO), textura, capacidade de campo (CC), densidade aparente, densidade de partículas, composição principal por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), Eh e mineralização com ácido nítrico 65 %. Para as amostras de sedimento coletadas, foram realizadas as análises de pH em H_2O , pH em KCl, Eh, EDXRF e CO.

O pH das amostras de solo e sedimento foi medido a 25°C , em potenciômetro MARCONI-PA200, utilizando como agente extrator água ultrapura e uma solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção de 1:2,5. Após agitação, a solução foi mantida em repouso por 1 h e o pH foi medido. A carga superficial foi determinada pela diferença entre pH_{KCl} e $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$. (CLAESSEN *et al.*, 1997).

A CTC foi estimada pela soma das bases e cátions presentes no solo, cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), hidrogênio (H^+), alumínio (Al^{3+}), sódio (Na^+) (PAVAN;

BLOCH; ZEMPULSKI, 1992). A extração de Ca^{2+} e Mg^{2+} foi realizada com KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, seguida de quantificação por titulação complexométrica com EDTA. Para extração de K^{+} e Na^{+} foi utilizado de H_2SO_4 , HCl e extrator Mehlich. Após o repouso foram adicionados $10,0 \text{ mL}$ de solução STM (à base de molibdato) para quantificação em fotômetro de chama. Uma solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi usada para a extração de Al^{3+} e H^{+} e a quantificação destes cátions foi realizada mediante análise de pH.

A análise de CO foi realizada pela metodologia $\text{TOC-V}_{\text{CSH/CSN}}$, com as amostras previamente secas a 50°C e os seguintes parâmetros de análise: Ar sintético, 900°C , 1000 mg L^{-1} C/L Glicose, faixa de medição de $0,1\text{-}30 \text{ mg C}$, 6 minutos, $1,0 \text{ grama}$ de amostra.

A textura foi estimada pelo método da proveta, baseado na densidade das partículas (PAVAN; BLOCH; ZEMPULSKI, 1992). Em $20,0 \text{ g}$ da amostra foram adicionados 100 mL de água e $10,0 \text{ mL}$ de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (agente dispersante) e a solução foi mantida em agitação por 16 h. Em seguida, a solução foi conduzida para uma proveta, o volume completado para $1,0 \text{ L}$ com água destilada e a solução foi homogeneizada durante 30 segundos. A primeira alíquota foi coletada após 4 minutos de repouso, $10,0 \text{ mL}$ a 10 cm de profundidade, correspondente à fração argila+silte. A segunda fração se refere à argila e $10,0 \text{ mL}$ foram coletados a 10 cm de profundidade após 4 horas de repouso. Ambas as frações foram transferidas para dois béqueres distintos, mantidos em estufa a 50°C durante 24 horas, e sua massa foi então determinada. A porcentagem de areia foi obtida por diferença de massa (CLAESSEN *et al.*, 1997).

As análise por EDXRF foi realizada para indicar a proporção dos elementos presentes nas amostras, no modo quali-quantitativo, 100 s , colimador de 10 mm , tensão de 50 kV e $13 \mu\text{A}$ de Ti-U. Para Na-Sc foi aplicada uma tensão de 15 kV e $202 \mu\text{A}$.

O Eh foi determinado usando um eletrodo combinado de platina Ag/AgCl em meio aquoso, previamente homogeneizado manualmente por uma hora. As medições foram realizadas nas proporções de $1,0 \text{ g}$ da amostra para $10,0 \text{ mL}$ (1:10) de água para solos e sedimentos, e $10,0 \text{ g}$ da amostra para $10,0 \text{ mL}$ (1:2) de água para os solos, usadas na interpretação da extração sequencial e difusão, respectivamente. A sensibilidade do eletrodo foi determinada por uma solução ZoBell's, preparada com $7,4557 \text{ g}$ de KCl , $1,4080 \text{ g}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $1,0975 \text{ g}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e água ultrapura, para 1000 mL de solução.

A determinação da concentração pseudo total foi realizada por mineralização das amostras assistida por radiação micro-ondas (Milestone-High Performance Microwave Digestion-Ethos One), utilizando 250 mg de amostra em $8,0 \text{ mL}$ de HNO_3 e $2,0 \text{ mL}$ de H_2O .

Os parâmetros são apresentados na Tabela 2. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro e diluídas para 50,0 mL de água ultrapura em balão volumétrico. As soluções então foram filtradas em membrana de *nylon* 0,22 μm e analisadas por ICP-MS (Varian 820MS).

Tabela 2 – Parâmetros para digestão das amostras por microondas.

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

4.3 Extração sequencial

As etapas usadas no procedimento de extração sequencial foram baseados em três estágios: (I) solúvel em ácido, (II) reduzível, (III) oxidável (TOMAS *et al.*, 1994; URE *et al.*, 1993). Em tubos de polietileno de 50 mL foram adicionados 0,5000 g de cada solo/sedimento, onde as respectivas extrações ocorreram. O procedimento foi realizado em quadruplicata e as amostras foram armazenadas em tubos de polietileno de 15 mL, a 4°C . Para cada extrator usado, os tubos foram devidamente fechados e agitados horizontalmente em mesa agitadora (marca Nova Técnica) a 30 rotações por minuto (rpm), por 16 horas. Em seguida, foram centrifugados a 3700 rpm por 10 minutos (marca MACRO IV). O líquido sobrenadante foi coletado para análise e o resíduo sólido foi lavado com 10 mL de água ultrapura, sob agitação manual ocasional. Após 1 hora os tubos foram centrifugados a 3700 rpm, o líquido sobrenadante foi descartado e o resíduo sólido reservado para a próxima etapa, como exibido na Fig. 8.

Fração I - Solúvel em ácido, usualmente trocável e carbonatos: 20,0 mL de ácido acético 0,11 mol L^{-1} foram adicionados ao solo/sedimento seco.

Fração II - Reduzível, usualmente associada a óxidos de Fe-Mn: ao resíduo da primeira etapa foram adicionados 20,0 mL da solução de cloridrato de hidroxilamina, ajustada a pH 2,0 com HNO_3 65%.

Fração III - Oxidável, usualmente associada a matéria orgânica: ao resíduo da segunda etapa foram adicionados 5,0 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹, mantido a temperatura ambiente por 1 hora, sob agitação ocasional. Em seguida, os tubos foram mantidos em um banho de areia a 85°C até o líquido sobrenadante secar. Este procedimento foi repetido e, em seguida foram adicionados 25,0 mL de acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹, e o pH ajustado a 2,0 com HNO₃ 65%.

Fração IV - Obtida pela diferença entre a concentração pseudo total, extraída com HNO₃, e a soma das frações I, II e III.

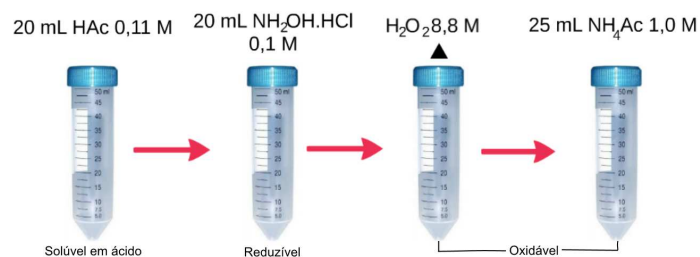


Figura 8 – Procedimento de extração sequencial.

Existem métodos mais detalhados e recentes para extração sequencial, com um maior número de frações, sendo muito úteis para caracterização de amostras. Entretanto, estes procedimentos não refletem a mobilidade dos íons, em comparação ao método utilizado. Portanto, a mobilidade iônica pode ser considerada adequada para os objetivos deste estudo.

4.4 Avaliação de Risco ambiental

4.4.1 Código de avaliação de risco - RAC

A análise por código de risco ambiental se baseia na porcentagem relativa da fração móvel (FI) com a concentração total, segundo a Eq. (1).

$$RAC = \frac{FI}{F_{total}} 100\% \quad (1)$$

sendo F_{total} a concentração pseudo total do elemento. Segundo esta metodologia (BARAN; TARNAWSKI, 2015; PERIN *et al.*, 1985):

- Código 1 - FI < 1%: não há risco

- Código 2 - $1 < FI < 10\%$: baixo risco
- Código 3 - $11 < FI < 30\%$: médio risco
- Código 4 - $31 < FI < 50\%$: risco alto
- Código 5 - $FI > 51\%$: risco muito alto

4.4.2 Fator de contaminação - C_f e grau de contaminação - C_d

O Fator de contaminação ou *Contamination factor* (C_f) na Eq. (2) exibe o grau geral de contaminação de um elemento. É avaliado em quatro níveis distintos (HAKANSON, 1980).

$$C_f = \frac{C_n}{C_b} \quad (2)$$

em que C_n e C_b se referem à concentração média do metal no sedimento e na amostra de referência (SL0), respectivamente.

- baixo ($C_f^i < 1$);
- moderado ($1 \leq C_f^i < 3$);
- considerável ($3 \leq C_f^i < 6$);
- muito alto ($C_f^i \geq 6$).

O valor de Grau de contaminação ou *Contamination degree* (C_d) na Eq. (3) é definido como um índice global de contaminação, obtido pela soma individual de C_f (HAKANSON, 1980), com a escala:

- baixo ($C_d < 8$);
- moderado ($8 \leq C_d < 16$);
- considerável ($16 \leq C_d < 32$);
- muito alto ($C_d \leq 32$).

$$C_d = \sum_{i=1}^{i=n} C_f^i \quad (3)$$

4.4.3 Potencial risco ecológico - ER

Outro índice baseado em C_f é o Fator potencial de risco ecológico *Potential ecological risk factor* (ER) na Eq. (4). No entanto, o fator toxicidade, t_r é acrescentado e permite uma avaliação do efeito aos organismos vivos.

$$ER = E_i = t_r C_f \quad (4)$$

Foram usados os valores de t_r obtidos previamente para Cr (2), Cu (5), Pb (5), Zn (1), Cd (30) (HAKANSON, 1980), Ni (5) (REMEIKAITÈ-NIKIENÈ *et al.*, 2018). Os níveis de risco considerados foram (HAKANSON, 1980):

- Baixo ($ER < 40$);
- moderado ($40 \leq ER < 80$);
- considerável ($80 \leq ER < 160$);
- alto ($160 \leq ER < 320$);
- muito alto ($ER \geq 320$).

4.4.4 Índice global de risco - GRI

O cálculo de GRI na Eq. (6) permite uma avaliação multi-elementar do risco ambiental, incluindo o tempo de retenção proposto para ICF , mas não atribui níveis de risco aos resultados, e é dado pela Eq. (5) (IKEM; EGIEBOR; NYAVOR, 2003; ZHAO *et al.*, 2012).

$$ICF = \frac{FI + FII + FIII}{FIV} \quad (5)$$

$$GRI = \sum_{i=1}^n t_r^i ICF_i \quad (6)$$

na qual, t_r^i é o fator resposta tóxica do elemento i .

Este índice não atribui níveis de contaminação. Portanto, serão usados os índices previamente estabelecidos por Hakanson *et. al* (1980) (HAKANSON, 1980):

- baixo (< 150);
- moderado (150–300);
- considerável (300–600);
- alto (> 600).

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização Físico-química

5.1.1 Caracterização das amostras de solo e LAMA

Os resultados da caracterização físico-química das amostras de solo e LAMA são expressos na Tabela 3. Segundo o triângulo de grupamento textural (BEAR, 1988) e as referentes proporções de argila, areia e silte, as amostras de SL0, SL1 e SL2 foram classificadas como arenosas, SL3, SL5 e SL7 como franco argilo arenosas, e SL4, SL6, SL8 e LAMA como franco arenosas. Quanto à quantidade de CO, aumentou gradativamente na seguinte ordem: LAMA \approx SL1<SL2<SL0<SL6<SL7<SL3<SL4<SL8<SL5, variando de 0,041 a 2,80%. Houve menor quantidade de CO para as regiões mais atingidas pela LAMA e aumento com a distância do desastre original. A menor quantidade de CO contribui para a classificação dos solos coletados como tecnossolos (ARENAS-LAGO *et al.*, 2014).

A CTC variou de 22,6 a 117 meq kg⁻¹. Estas diferenças se devem à variação na quantidade de argila, CO e pH. Argilominerais e CO possuem carga negativa em sua superfície, e os íons H⁺ são altamente trocáveis, contribuindo para o aumento da troca catiônica (CIOTTA *et al.*, 2003; MELO; ALLEONI, 2009; ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). As amostras de solo com os maiores valores de CO e argila (SL3 e SL5) apresentaram os maiores valores de CTC. Para SL8, os parâmetros CO (0,041%) e pH (5,23) mostraram-se mais influentes em comparação ao teor de argila, aumentando sua CTC.

Os solos com maior quantidade de argila também apresentaram maiores quantidades de CO, em acordo com a literatura. Os materiais argilosos apresentam interações organominerais mais estáveis e as menores taxas de mineralização, em comparação aos siltosos e arenosos. Estas propriedades são decorrentes da maior área superficial e quantidade de cargas. Além disso, solos com maior quantidade de óxidos de ferro (latossolos), especialmente cristalinos, formam interações organominerais mais estáveis, em relação aos cauliniticos (DICK *et al.*, 2009).

A análise do Eh para os solos foi realizada em duas proporções distintas devido à interferência causada pela umidade à este parâmetro. Sua medida representa a ação dos microrganismos nos solos, bem como auxilia na interpretação e previsão das espécies predominantes. De acordo com o diagrama de Pourbaix, Cd²⁺, Mn²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺,

Tabela 3 – Caracterização físico-química das amostras de solo e LAMA; resultado \pm dp; argila, silte, areia e CO em %; CTC em meq kg⁻¹; Eh em mV; 2:1 e 10:1 referem-se à proporção água:solo.

Amostra	Argila	Silte	Areia	CO	CTC
SL0	6,18 \pm 0,76	4,65 \pm 0,58	89,2 \pm 0,3	0,59 \pm 0,03	53,5 \pm 4,4
SL1	1,35 \pm 0,29	2,25 \pm 0,04	96,4 \pm 0,3	0,05 \pm 0,01	22,6 \pm 1,8
SL2	3,59 \pm 0,01	9,50 \pm 0,02	86,9 \pm 0,1	0,40 \pm 0,02	32,1 \pm 4,6
SL3	23,1 \pm 1,7	12,4 \pm 0,2	64,5 \pm 1,9	1,29 \pm 0,06	111 \pm 1
SL4	19,4 \pm 1,6	17,1 \pm 1,9	63,5 \pm 3,2	1,60 \pm 0,02	86,6 \pm 4,2
SL5	30,1 \pm 2,4	11,6 \pm 4,0	58,3 \pm 5,0	2,80 \pm 1,16	118 \pm 6
SL6	9,20 \pm 0,71	3,68 \pm 1,06	87,1 \pm 1,1	0,61 \pm 0,03	67,3 \pm 0,6
SL7	21,6 \pm 2,0	20,9 \pm 2,0	57,6 \pm 1,5	1,01 \pm 0,03	94,5 \pm 1,1
SL8	9,95 \pm 0,70	2,76 \pm 0,36	87,7 \pm 0,4	1,89 \pm 0,21	110 \pm 4
LAMA	2,50 \pm 1,41	13,8 \pm 1,8	83,7 \pm 0,4	0,04 \pm 0,01	-
	Eh 2:1	Eh 10:1	pH	pH _{KCl}	
SL0		205 \pm 2	5,38 \pm 0,05	4,47 \pm 0,02	
SL1	355 \pm 12	344 \pm 11	6,87 \pm 0,06	6,53 \pm 0,05	
SL2	586 \pm 8	431 \pm 2	4,36 \pm 0,09	4,21 \pm 0,01	
SL3	494 \pm 6	315 \pm 1	6,55 \pm 0,01	5,41 \pm 0,01	
SL4	367 \pm 12	326 \pm 8	5,51 \pm 0,02	4,65 \pm 0,01	
SL5	197 \pm 6	181 \pm 12	7,37 \pm 0,13	7,50 \pm 0,04	
SL6	449 \pm 10	255 \pm 2	7,15 \pm 0,02	6,61 \pm 0,11	
SL7	284 \pm 5	299 \pm 12	6,81 \pm 0,02	6,19 \pm 0,06	
SL8	525 \pm 2	317 \pm 2	5,23 \pm 0,03	4,30 \pm 0,02	
LAMA	-	272 \pm 7	8,22 \pm 0,04	7,87 \pm 0,02	

Ni²⁺, Pb²⁺/PbOH⁺, Se_(s) /HSeO₃⁻, Fe₂O₃ /Fe²⁺, Sb(OH)₃ /Sb(OH)₆⁻, H₂AsO₄ /HAsO₄²⁻ /HAsO₂, Al³⁺ /AlOH²⁺ / Al(OH)₂⁺ /Al(OH)₄⁻ e Cr(OH)²⁺, são as espécies dominantes na relação pH e Eh (TAKENO, 2005). Valores de Eh acima de 100 mV são considerados oxidantes, enquanto Eh menores indicam condições potencialmente redutoras. Assim, todas as amostras de solo/sedimento demonstram-se potencialmente oxidantes (FIEDLER; VEPRASKAS; RICHARDSON, 2007; NORDSTROM; WILDE, 2005; HUSSON, 2013).

O pH das amostras SL0, SL2, SL4, SL8 foi similar ao da maioria dos solos brasileiros (4,5 a 6,5), enquanto as amostras SL5, SL6 apresentaram caráter levemente alcalino, e a LAMA alcalina, possivelmente devido ao uso do NaOH no processo de beneficiamento do minério de ferro (SILVA *et al.*, 2016). O pH em água, na proporção 1:2,5 representa a atividade do H⁺ em solução em equilíbrio com a fase sólida do solo e está relacionado à mobilização de outros elementos no solo (MOTTA; MELO, 2009; DICK *et al.*, 2009; MELO; ALLEONI, 2009; JORDAO; PEREIRA; JHAM, 1997).

O pH_{KCl} é uma medida da propensão de uma superfície a sorver cargas positivas ou negativas. A carga elétrica e sua magnitude são fortemente dependentes do pH do solo. Portanto, um solo que apresente pH maior que seu pH_{KCl} apresentará carga superficial negativa; do contrário, sua carga superficial será positiva (NOH; SCHWARTZ, 1989; PARKER *et al.*, 1979; SPOSITO, 1981; MELO; ALLEONI, 2009; ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). Os valores obtidos para todas as amostras de solo foram menores em relação aos seus valores de pH, apresentando carga superficial negativa e tendência à mobilização de espécies aniônicas. Exceto para SL5, no qual os valores de pH em água e em KCl foram semelhantes, possivelmente devido ao aumento do pH consequente do despejo de rejeitos domésticos e industriais.

Os principais componentes das amostras de solo foram determinados por EDXRF e podem ser visualizados nas Tabelas em anexo 7, 8, e de maneira geral são Fe, Si, Al, Mn e K. A quantidade de Fe variou de 23 a 54%, Si de 30 a 55% e Al de 6,0 a 24% nas amostras de solo. A LAMA apresentou 53% de Fe, 39% de Si, e 5,6% de Al, e Mn, K e Ca abaixo de 0,3%. Portanto, Fe e Al são os metais majoritários nesse tipo de resíduo, de acordo com o observado na literatura (SILVA *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2012; KIPTARUS *et al.*, 2015).

Tabela 4 – Elementos tóxicos majoritários nas amostras de solo e LAMA; resultado \pm dp (mg kg^{-1}).

Amostra	Cr	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn
SL0	65,2 \pm 18,7	29,8 \pm 1,0	7,6 \pm 0,6	25,4 \pm 1,8	16,1 \pm 0,7	26,2 \pm 2,9
SL1	50,0 \pm 6,5	37,9 \pm 3,6	24,4 \pm 1,1	28,7 \pm 1,8	-*	17,9 \pm 0,2
SL2	67,0 \pm 11,4	27,7 \pm 1,4	22,4 \pm 1,0	52,7 \pm 5,3	16,8 \pm 1,8	18,2 \pm 1,3
SL3	120 \pm 1	59,4 \pm 2,4	21,6 \pm 0,3	34,3 \pm 1,7	60,4 \pm 5,8	22,4 \pm 0,8
SL4	138 \pm 16	59,5 \pm 6,0	21,0 \pm 0,4	39,0 \pm 2,6	62,8 \pm 2,1	23,4 \pm 1,3
SL5	94,6 \pm 2,3	38,3 \pm 0,9	20,8 \pm 0,1	40,9 \pm 2,0	35,8 \pm 1,8	20,2 \pm 1,0
SL6	65,1 \pm 3,7	30,0 \pm 1,6	21,2 \pm 0,1	28,4 \pm 1,0	29,5 \pm 0,6	18,7 \pm 1,0
SL7	94,6 \pm 1,6	39,5 \pm 0,5	20,8 \pm 0,1	36,0 \pm 1,7	40,0 \pm 1,6	24,0 \pm 1,7
SL8	69,7 \pm 6,2	24,1 \pm 0,53	21,3 \pm 0,1	30,0 \pm 2,8	15,1 \pm 0,7	21,5 \pm 2,1
LAMA	290 \pm 12	220 \pm 11	210 \pm 3	212 \pm 4	197 \pm 7	173 \pm 1
LP	75	60	1,3	72	30	300
Amostra	Mn	Al	As	Ag	Co	
SL0	271 \pm 42	20476 \pm 1050	17,1 \pm 0,6	23,3 \pm 2,6	9,38 \pm 0,14	
SL1	5085 \pm 229	6798 \pm 1574	23,8 \pm 0,4	278 \pm 85	26,6 \pm 0,26	
SL2	406 \pm 19	12522 \pm 1	21,5 \pm 0,1	132 \pm 31	23,9 \pm 0,9	
SL3	784 \pm 76	21232 \pm 705	21,1 \pm 0,1	37,1 \pm 4,7	42,4 \pm 3,4	
SL4	1122 \pm 121	23903 \pm 518	23,4 \pm 0,2	49,6 \pm 3,8	41,3 \pm 2,6	
SL5	474 \pm 16	23248 \pm 515	21,0 \pm 0,1	82,1 \pm 4,5	27,8 \pm 0,8	
SL6	276 \pm 15	18751 \pm 344	21,4 \pm 0,1	78,0 \pm 10,3	27,7 \pm 1,9	
SL7	700 \pm 25	22747 \pm 700	21,4 \pm 0,1	57,6 \pm 16,2	32,8 \pm 0,3	
SL8	245 \pm 28	10063 \pm 920	21,0 \pm 0,1	124 \pm 23	24,2 \pm 0,4	
LAMA	528 \pm 10	6582 \pm 503	211 \pm 0,5	531 \pm 35	207,2 \pm 1,4	
LP	-	-	15	2	25	

*valor não quantificado

A concentração pseudo total de elementos tóxicos nas amostras foi determinada por ICP-MS e pode ser observada na Tabela 4. Os valores de Mn e As para as amostras impactadas estão de acordo com os encontrados por Guerra *et al.* (GUERRA *et al.*, 2017); o resultado está entre 21 e 210 mg kg⁻¹ de As, cerca de 14 vezes maior que o limite de prevenção (LP) da resolução CONAMA 420 (CONAMA, 2009). A concentração de Ag, As, Co, Cr, Cu, Cd, Pb, Ni, Zn Mn e Al nos solos variou de 23 a 278, 17,1 a 23,8, 9 a 42,4, 50 a 138, 24 a 59, 7 a 24, 25 a 52, 16 a 40, 17 a 23, 245 a 5085, 6582 a 20476 mg kg⁻¹, respectivamente. Para Ag, As e Cd, todas as amostras estiveram acima do LP. As amostras SL3, SL4, SL5, SL7 e LAMA também apresentaram Cr e Ni acima do valor de prevenção. Para Co apenas SL0, SL2 e SL8 estiveram abaixo do LP. Para Zn, todas as amostras estiveram abaixo do LP. A concentração na LAMA esteve acima do limite para a maioria dos elementos tóxicos, exceto Zn, chegando a 265 e 161 vezes maior que o LP para Ag e Cd.

5.1.2 Caracterização das amostras de sedimento

A Tabela 5 exhibe os parâmetros físico-químicos avaliados para as frações de sedimento 0-5 e 5-10 cm, respectivamente.

Para a fração 0 a 5 cm, a quantidade de CO aumentou na seguinte ordem: SD1<SD2<SD3 <SD4≈ SD6<SD0<SD5<SD8<SD7, com variação de 0,013 a 2,04%. De maneira geral, os menores teores de CO relacionaram-se às regiões mais afetadas pela LAMA, assim como observado para os solos. As menores quantidades de CO para as amostras de sedimento, em relação aos respectivos solos, podem ser consequência da interferência direta da LAMA nos sedimentos. A baixa quantidade de CO total esteve em acordo com os valores médios de matéria orgânica da região (CESAR *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2016).

A análise de Eh para os sedimentos é útil na previsão das espécies presentes nas amostras indicadas pelos diagramas de Pourbaix, juntamente com os valores de pH. Os valores de Eh no sedimento variaram de 180 a 431 mV, com as mesmas espécies dominantes das amostras de solo (TAKENO, 2005).

Os valores de pH em KCl foram menores para todas as amostras de sedimento, em comparação ao pH em água. Isso evidencia uma carga superficial negativa e, portanto,

Tabela 5 – Caracterização físico-química das amostras de sedimentos; resultado \pm dp (desvio padrão).

Sedimento 0-5 cm				
Amostra	CO (%)	Eh 10:1	pH _{H₂O}	pH _{KCl}
SD0	0,42 \pm 0,02	244 \pm 4	5,27 \pm 0,05	4,80 \pm 0,08
SD1	0,017 \pm 0,004	357 \pm 11	6,81 \pm 0,12	6,37 \pm 0,03
SD2	0,024 \pm 0,012	344 \pm 1	7,23 \pm 0,10	6,78 \pm 0,23
SD3	0,027 \pm 0,010	366 \pm 10	6,76 \pm 0,13	6,16 \pm 0,06
SD4	0,25 \pm 0,01	281 \pm 5	7,07 \pm 0,16	6,37 \pm 0,01
SD5	0,586 \pm 0,03	295 \pm 8	7,02 \pm 0,06	6,49 \pm 0,12
SD6	0,231 \pm 0,02	298 \pm 7	6,79 \pm 0,03	6,15 \pm 0,18
SD7	2,00 \pm 0,04	289 \pm 1	6,04 \pm 0,11	5,30 \pm 0,13
SD8	1,59 \pm 0,03	227 \pm 5	5,99 \pm 0,05	5,69 \pm 0,15
Sedimento 5-10 cm				
SD0	—*	212 \pm 1	4,85 \pm 0,03	4,46 \pm 0,01
SD1	—*	367 \pm 10	6,79 \pm 0,08	6,18 \pm 0,01
SD2	—*	286 \pm 1	6,80 \pm 0,10	6,49 \pm 0,04
SD3	—*	276 \pm 10	6,74 \pm 0,11	6,25 \pm 0,08
SD4	—*	303 \pm 2	6,38 \pm 0,01	5,90 \pm 0,01
SD5	—*	285 \pm 7	6,62 \pm 0,06	6,06 \pm 0,02
SD6	—*	332 \pm 6	7,42 \pm 0,20	6,43 \pm 0,06
SD7	—*	295 \pm 6	5,55 \pm 0,07	4,92 \pm 0,02
SD8	—*	236 \pm 3	5,57 \pm 0,06	5,29 \pm 0,01

—* Não quantificado

com potencial de retenção de cátions e mobilização de ânions (NOH; SCHWARTZ, 1989; PARKER *et al.*, 1979; SPOSITO, 1981; MELO; ALLEONI, 2009; ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; JORDAO; PEREIRA; JHAM, 1997). As amostras SD0, SD7 e SD8 0-5 e 5-10 cm são consideradas ácidas (pH<6,6), e SD1 a SD6 neutras (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 5,3 a 8,2 (SANTOS *et al.*, 2006; SANTOLIN *et al.*, 2015). A Lama é considerada alcalina (pH \geq 7,4), com pH_{H₂O}=8,2 e pH_{KCl}=7,9, devido ao uso de NaOH no beneficiamento do minério de ferro (SILVA *et al.*, 2016).

Tabela 6 – Concentração de elementos potencialmente tóxicos nas amostras de sedimento do Rio Doce quantificados por ICP-MS (mg kg^{-1}); resultado \pm dp; limite máximo permitido (LP-mg kg^{-1}) pelo CONAMA para material dragado.

Amostra	Sedimento 0-5 cm										
	Cr	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn	Mn	Al	As	Ag	Co
SD0	40,1 \pm 0,4	23,9 \pm 7,5	7,51 \pm 0,06	20,4 \pm 3,1	12,5 \pm 5,2	13,4 \pm 3,1	52,4 \pm 4,9		16,1 \pm 2,1	19,8 \pm 1,6	8,79 \pm 0,45
SD1	288 \pm 8	219 \pm 6	209 \pm 3	212 \pm 1	193 \pm 8	184 \pm 2	4847 \pm 29	6695 \pm 550	213 \pm 1	260 \pm 5	211 \pm 1
SD2	282 \pm 4	246 \pm 28	206 \pm 1	207 \pm 4	199 \pm 8	164 \pm 3	403 \pm 32	3143 \pm 133	213 \pm 1	257 \pm 18	206 \pm 0,6
SD3	269 \pm 3	200 \pm 4	208 \pm 1	210 \pm 2	212 \pm 21	159 \pm 5	386 \pm 4	1993 \pm 289	213 \pm 1	290 \pm 16	205 \pm 1
SD4	316 \pm 4	212 \pm 4	207 \pm 1	216 \pm 7	236 \pm 5	179 \pm 9	386 \pm 24	24625 \pm 871	214 \pm 1	265 \pm 5	212 \pm 1
SD5	44 \pm 12	265 \pm 45	206 \pm 1	244 \pm 5	230 \pm 1	176 \pm 1	822 \pm 81	42898 \pm 4976	217 \pm 1	381 \pm 22	213 \pm 1
SD6	333 \pm 4	220 \pm 0,2	207 \pm 1	221 \pm 9	214 \pm 3	184 \pm 6	810 \pm 111	23696 \pm 3468	215 \pm 0,5	466 \pm 82	211 \pm 2
SD7	543 \pm 154	224 \pm 18	207 \pm 1	225 \pm 8	249 \pm 12	162 \pm 9	1556 \pm 124	96706 \pm 4818	213 \pm 1	308 \pm 29	224 \pm 3
SD8	361 \pm 2	204 \pm 2	207 \pm 1	223 \pm 7	221 \pm 5	177 \pm 8	865 \pm 41	69381 \pm 208	213 \pm 2	321 \pm 96	219 \pm 2
Sedimento 5-10 cm											
SD0											
SD1	282 \pm 3	215 \pm 10	209 \pm 1	212 \pm 6	156 \pm 7	192 \pm 13	4213 \pm 165	3101 \pm 478	216 \pm 6	252 \pm 7	210 \pm 1
SD2	278 \pm 6	208 \pm 25	208 \pm 1	209 \pm 5	202 \pm 8	164 \pm 17	390 \pm 11	2379 \pm 682	212 \pm 3	257 \pm 16	206 \pm 1
SD3	284 \pm 26	205 \pm 11	207 \pm 1	207 \pm 1	201 \pm 7	179 \pm 18	394 \pm 38	3066	211 \pm 1	313 \pm 33	205 \pm 1
SD4	374 \pm 87	194 \pm 5	207 \pm 1	211 \pm 5	237 \pm 21	199 \pm 12	386 \pm 24	47956 \pm 5030	215 \pm 1	323 \pm 58	216 \pm 7
SD5	315 \pm 2	231 \pm 29	209 \pm 4	225 \pm 17	228 \pm 5	184 \pm 7	419 \pm 25	18032 \pm 4509	216 \pm 1	313 \pm 1	210 \pm 5
SD6	330 \pm 24	255 \pm 11	208 \pm 1	224 \pm 5	239 \pm 9	206 \pm 3	571 \pm 36	14476 \pm 2856	215 \pm 1	304 \pm 38	211 \pm 2
SD7	313 \pm 6	210 \pm 3	207 \pm 1	223 \pm 5	239 \pm 8	179 \pm 7	1355 \pm 85	99953 \pm 4323	212 \pm 1	388 \pm 6	224 \pm 1
SD8	324 \pm 6	189 \pm 1	207 \pm 1	215 \pm 2	225 \pm 4	174 \pm 21	691 \pm 42	61354 \pm 7588	212 \pm 1	427	213 \pm 1
LP	90,0	197	3,5	91,3	35,9	315	-		17	2*	25

*valor retirado da resolução CONAMA para solos (CONAMA, 2009)

A concentração de metais nas amostras de sedimento foi determinada por ICP-MS e pode ser observada na Tabela 6. A concentração de Mn e As para as amostras impactadas estão de acordo com os valores encontrados por Guerra *et al.* (GUERRA *et al.*, 2017). Houve um aumento significativo comparando SD0 às demais amostras de sedimentos, atingidos pela LAMA. Para SD, apenas Ag e Cd estiveram acima do LP, em 9,9 e 2,1 vezes maior, respectivamente. A concentração de As foi aproximadamente 213 mg kg^{-1} para as amostras de SD, 13 vezes acima do LP da resolução CONAMA 434 (CONAMA, 2009). A concentração média de Ag, Cd, Pb, Cu, Cr Ni, Mn, Al e Co em sedimento foi 318, 207, 215, 220, 220, 219, 1125, 33642 e 190 mg kg^{-1} , respectivamente, estando acima do nível aceitável para o material dragado em 159, 59, 2,35, 1,1, 2,4, 6,1 e 7,6 vezes, respectivamente. Para o Zn, todas as amostras apresentaram concentração abaixo do LP. Quanto à fração 5-10 cm para SD1 a SD8, os valores encontrados foram semelhantes à fração 0-5 cm. Embora manganês e alumínio apresentem concentrações até a ordem de 10^3 e 10^4 , respectivamente, não há valor para o LP, não sendo possível sua comparação.

Outros estudos caracterizaram a bacia do Rio Doce após o rompimento da barragem e identificaram mais de 54 elementos químicos, incluindo tóxicos, como Ag, Al, As, Au, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, La, Lu, Mn, Ni, Pb, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Tl, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr, havendo predominância nas frações mais finas dos sedimentos (CPRM, 2016; GUERRA *et al.*, 2017).

5.2 Extração sequencial

A distribuição de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn, Al, As, Ag e Co nas frações solúvel em ácido, reduzível, oxidável e residual é apresentada nas Fig. 10 a 21. De maneira geral, pode-se observar uma maior concentração desses elementos na fração IV, em comparação à *PMF* (Fig. 22), exceto para Pb em SL1, SL2 e Mn em alguns pontos. A maior distribuição na fração residual indica forte interação com a matriz do solo, bem como contaminação por resíduo natural (LAMA).

5.2.1 Frações geoquímicas para Crômio

Dentre as *PMF*, o Cr ligado à FIII, foi dominante para todas as amostras de solo/sedimento, indicando forte interação deste elemento com o CO (Fig. 10). Embora os óxidos de Fe-Mn estejam em maior quantidade na LAMA, em comparação às demais amostras, a abundância do Cr nesta fração foi pequena, reforçando a alta afinidade do metal com CO e tornando esta fração mais importante no que diz respeito à mobilidade do crômio na Bacia hidrográfica do Rio Doce. Outros estudos têm evidenciado tal afinidade Cr-CO em solos (BARAN; TARNAWSKI, 2015; SUNGUR *et al.*, 2014; SUNGUR *et al.*, 2015; KOVAC *et al.*, 2018). A afinidade pelo CO pode ser explicada pela menor energia dos orbitais LUMO (t_{2g}) na complexação, quando comparado aos demais elementos, como exibido pela Fig. 9 (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Entretanto, Gabaron *et al.* (GABARÓN *et al.*, 2017) demonstraram maior afinidade do Cr com os óxidos de Fe-Mn, com teores de CO similares aos encontrados na Bacia do Rio Doce. Neste caso, a origem da matéria orgânica, ou seu grau de decomposição podem ter influenciado, uma vez que o teor de óxidos de Fe-Mn não foi informado no estudo.

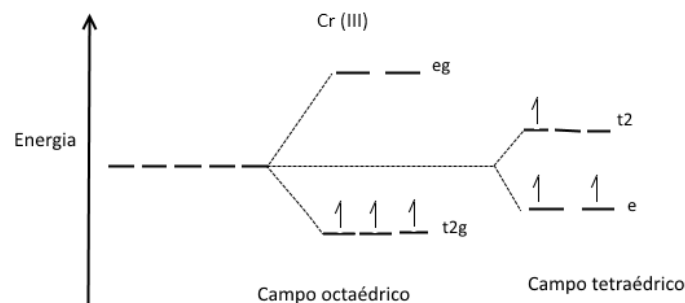
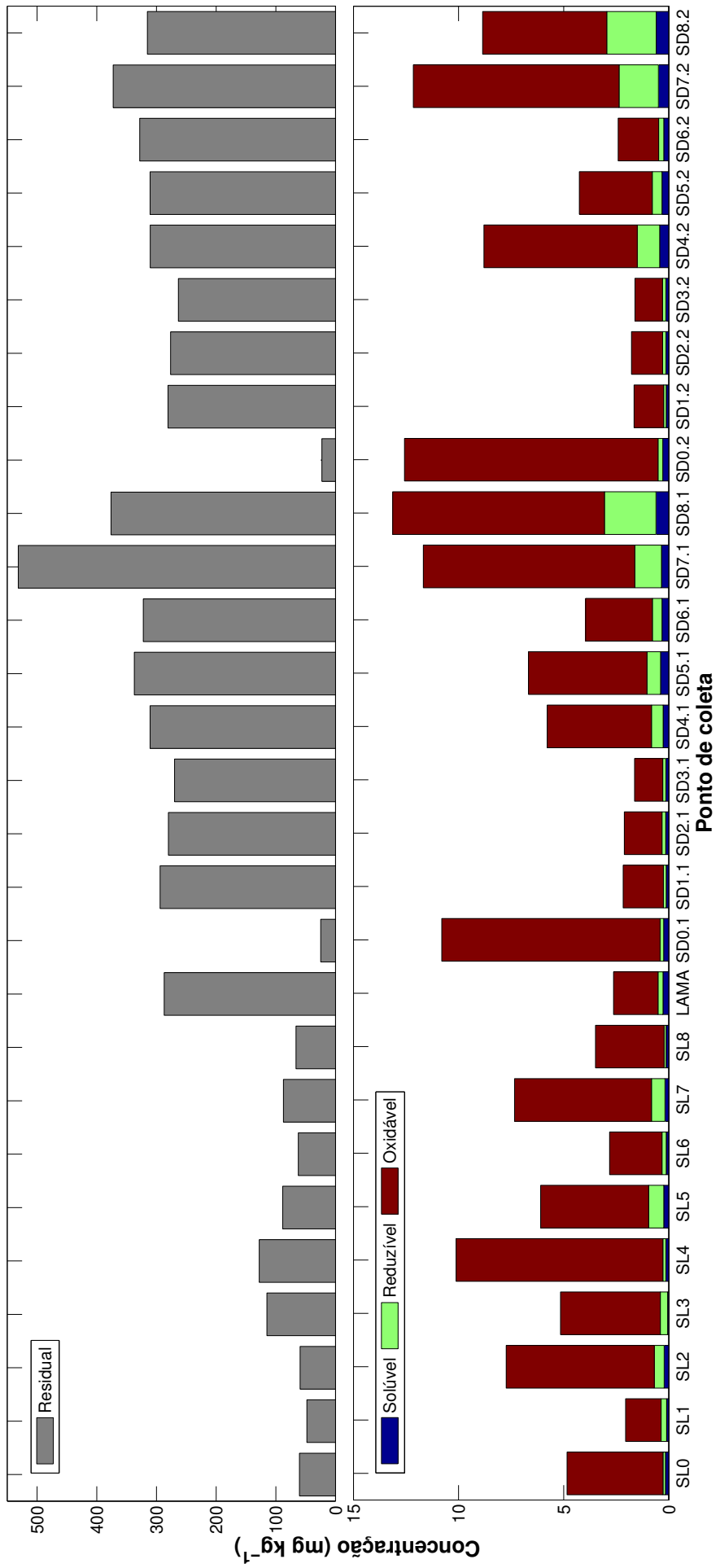


Figura 9 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares para Cr^{3+} .



.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 10 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para cromo.

5.2.2 Frações geoquímicas para Níquel

O Ni predominou na FIII na maioria dos casos, Fig. 12, exceto para SL1, SD1 0-5 e 5-10 cm, SD3 5-10 cm, SD6 0-5, cm SD4 5-10 cm e LAMA. Apesar dos orbitais LUMO (eg) serem mais energéticos, quando comparados ao Cr, ainda são disponíveis para complexação, como exibido pelas Fig. 9 e 11. A quantidade de ferro não se mostrou determinante para o Ni associado à FII, pois a LAMA tem maior teor de Fe. No entanto Ni prevaleceu associado à FI, em detrimento ao baixo teor de CO. Outros estudos obtiveram maior interação com FIII para concentrações de CO similares (GABARÓN *et al.*, 2017; SUNGUR *et al.*, 2015; SUNGUR *et al.*, 2014) ou maiores, mostrando um aumento gradativo de concentração associada à FIII com o aumento de CO. A diminuição da quantidade de CO aumentou a quantidade de Ni em FI (BARAN; TARNAWSKI, 2015). Essa informação reforça a baixa interação de Ni com óxidos de Fe-Mn observada neste estudo, porque na ausência de CO, não é a óxidos de Fe que Ni se liga, mas sim à FI. Entretanto, a afinidade do Ni à FII pode ser fortalecida pela presença de óxidos de ferro cristalinos, sendo óxidos de Fe-Mn amorfos menos influentes (RINKLEBE; SHAHEEN, 2014). Dessa forma, a quantidade de CO e a presença de óxidos de Fe cristalinos são os fatores mais influentes na distribuição do Ni na *PMF*. A LAMA é composta por hematita e goetita, óxidos de ferro cristalinos, indicando a importância do CO e a necessidade de mais estudos. A *PMF* diminuiu para as amostras diretamente atingidas pela LAMA, bem como FIV.

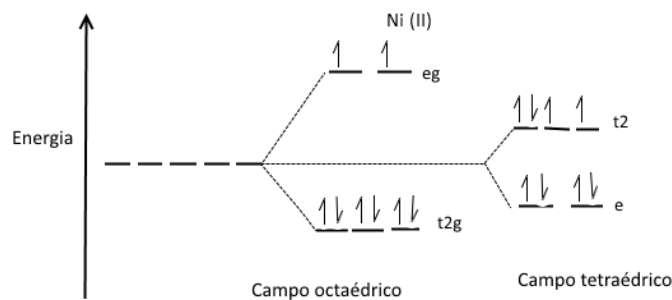
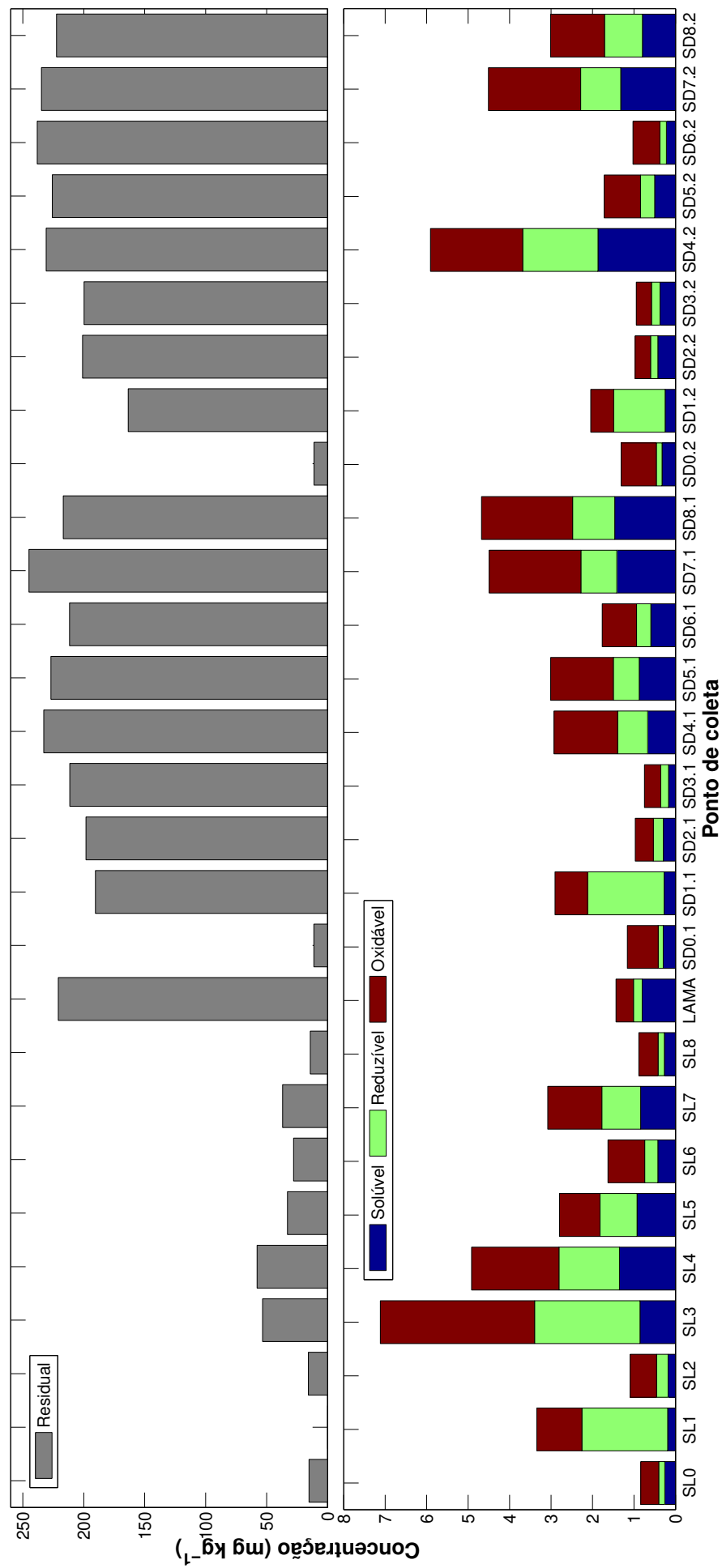


Figura 11 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares para Ni^{2+} .

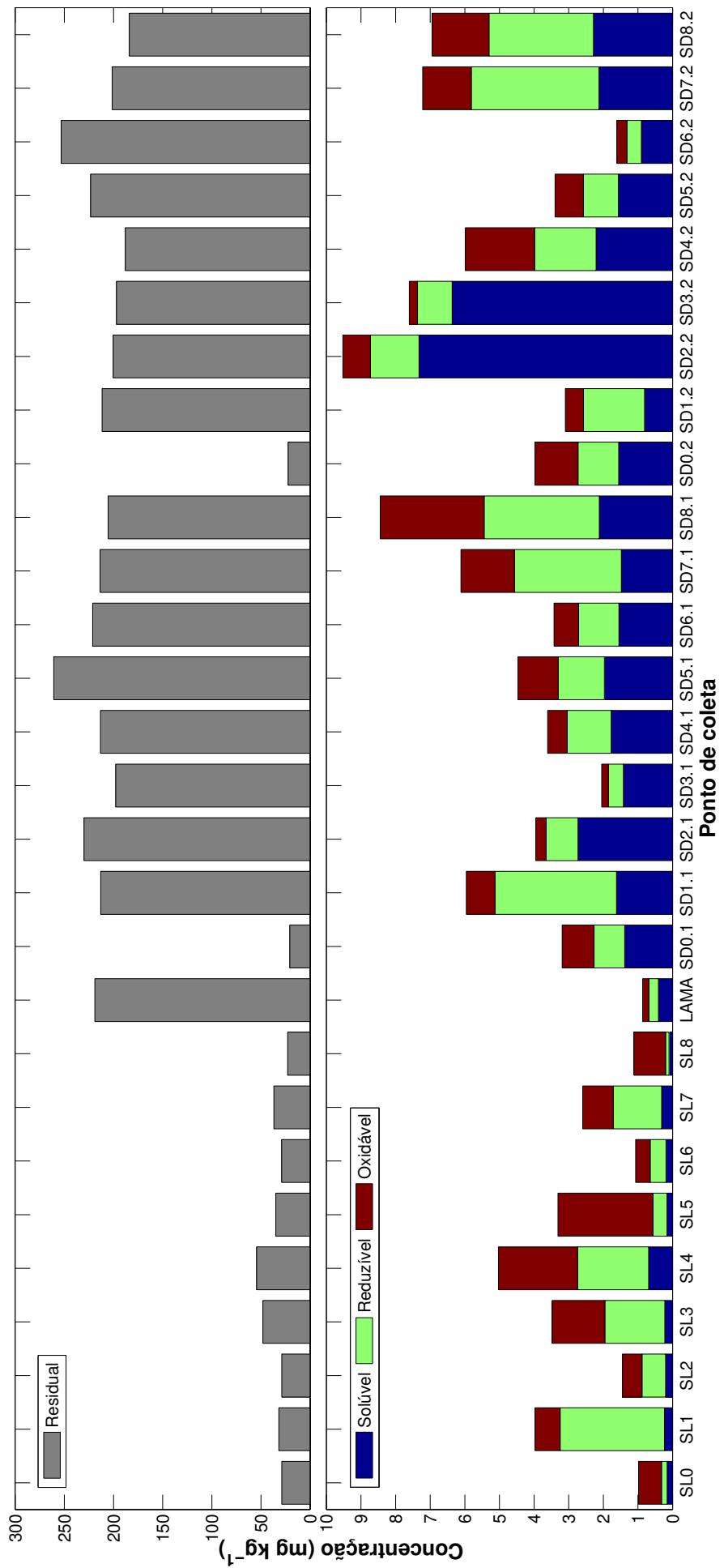


.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 12 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para níquel.

5.2.3 Frações geoquímicas para Cobre

O Cu esteve associado principalmente à FI nos sedimentos em comparação aos solos, devido à diminuição do teor de CO (Fig. 13). O Cu esteve associado à FIII nos pontos 1 e 2, tanto para solos como para sedimentos não atingidos pela LAMA. Nos demais locais de amostragem, houve diminuição na associação à FIII para os sedimentos afetados pela LAMA, em comparação aos solos, exceto nos pontos 7 e 8, mais distantes do local do acidente. Provavelmente estes sedimentos já tinham uma maior quantidade de CO antes do acidente. Estudos demonstraram preferência do Cu por CO, seguido da FI (BARAN; TARNAWSKI, 2015; SUNGUR *et al.*, 2014). Outros estudos apontam maior associação à FII, com teores de CO similares a este estudo (GHANBARIAN *et al.*, 2013; SUNGUR *et al.*, 2015). Para os pontos 1, 7 e 8 Cu-FII predomina, enquanto nos demais locais amostrais, Cu-FI predomina. Portanto, o cobre nas amostras de solo da Bacia do Rio Doce apresentaram maior afinidade por carbonatos e maior solubilidade devido à predominância da FI. A *PMF* do Cu foi maior para SD0 e amostras de sedimento 5-10 cm. O aumento da concentração de Cu causado pelo rejeito está associado em maior proporção à FIV (residual) para as amostras atingidas diretamente pela LAMA.

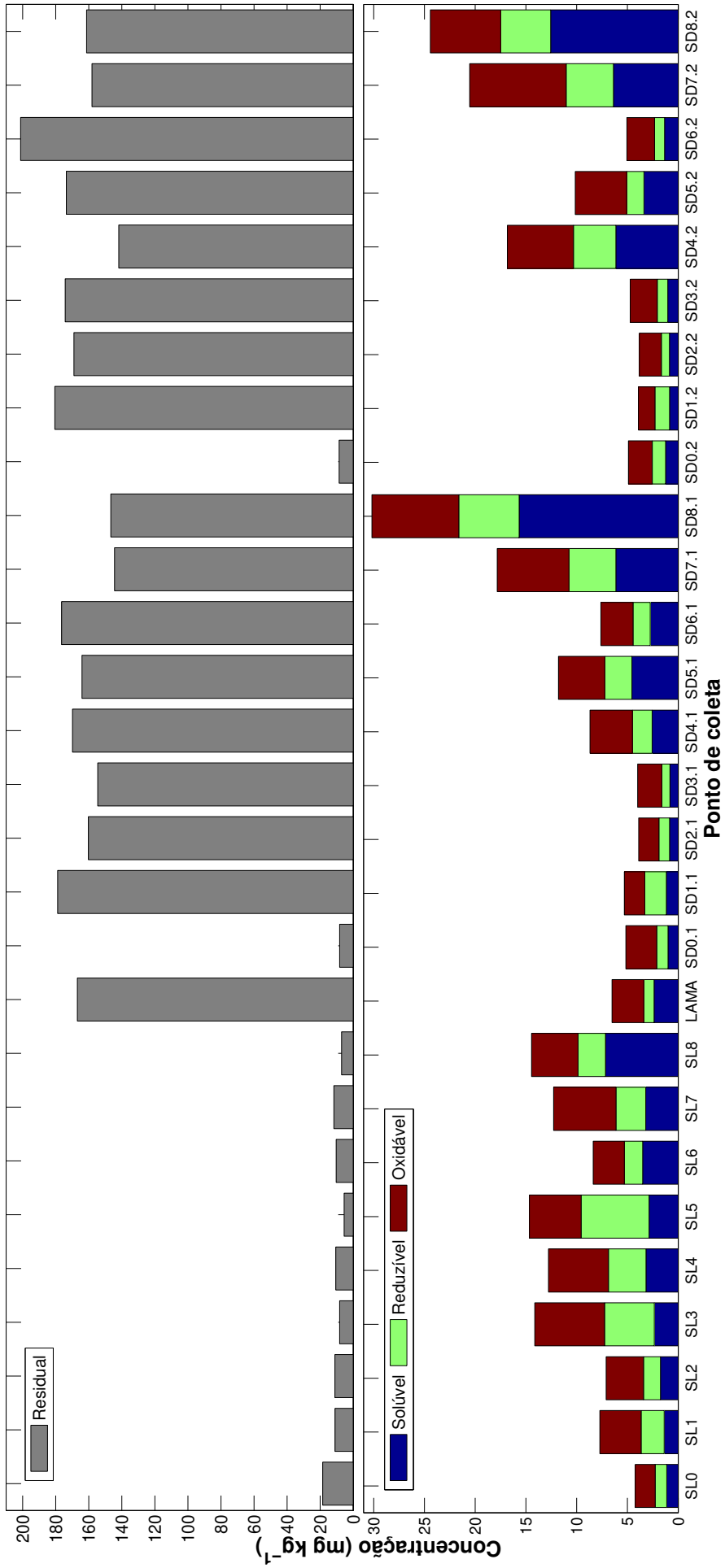


.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 13 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para cobre.

5.2.4 Frações geoquímicas para Zinco

A predominância de Zn na FIII na maioria das amostras ficou evidenciada, embora a distribuição entre as frações tenha sido heterogênea (Fig. 14). Possivelmente a complexação Zn-CO é limitada por outros elementos, como Cr, com menor energia dos orbitais LUMO e menor preenchimento dos orbitais d (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). SL5 apresentou predominância em FII, relacionada ao maior teor de argila e CTC. Zn predominou em FI para SL6, SL8, SD5 0-5, SD8 0-5 e 5-10. Os pontos com maior teor de CO, 5, 7 e 8, não tiveram Zn-FIII proporcionalmente maior que os pontos com menor teor de CO, LAMA E SL1. Isso mostra uma menor importância do CO na mobilização do Zn na Bacia hidrográfica do Rio Doce. Os óxidos de Fe-Mn cristalinos também tiveram baixa importância, devido a LAMA ter associação Zn-FII muito pequena. Os teores de Fe também não aumentaram proporcionalmente a Zn-FII, porque provavelmente a mobilidade do Zn é governada por argila e areia. Outros estudos atestam a baixa interferência do teor de CO na distribuição do Zn entre as frações, com dominância de Zn nas FI e FII em solos com elevado teor de CO (BARAN; TARNAWSKI, 2015; SUNGUR *et al.*, 2015; SUNGUR *et al.*, 2014). Foram também observados valores de Zn-FI muito pequenos para solos com teor de carbonatos próximo a 50%, indicando baixa influência na mobilização do zinco (GABARÓN *et al.*, 2017). A *PMF*, diminuiu nas amostras afetadas diretamente pela LAMA, em relação às não afetadas, como os solos e SD0.



.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

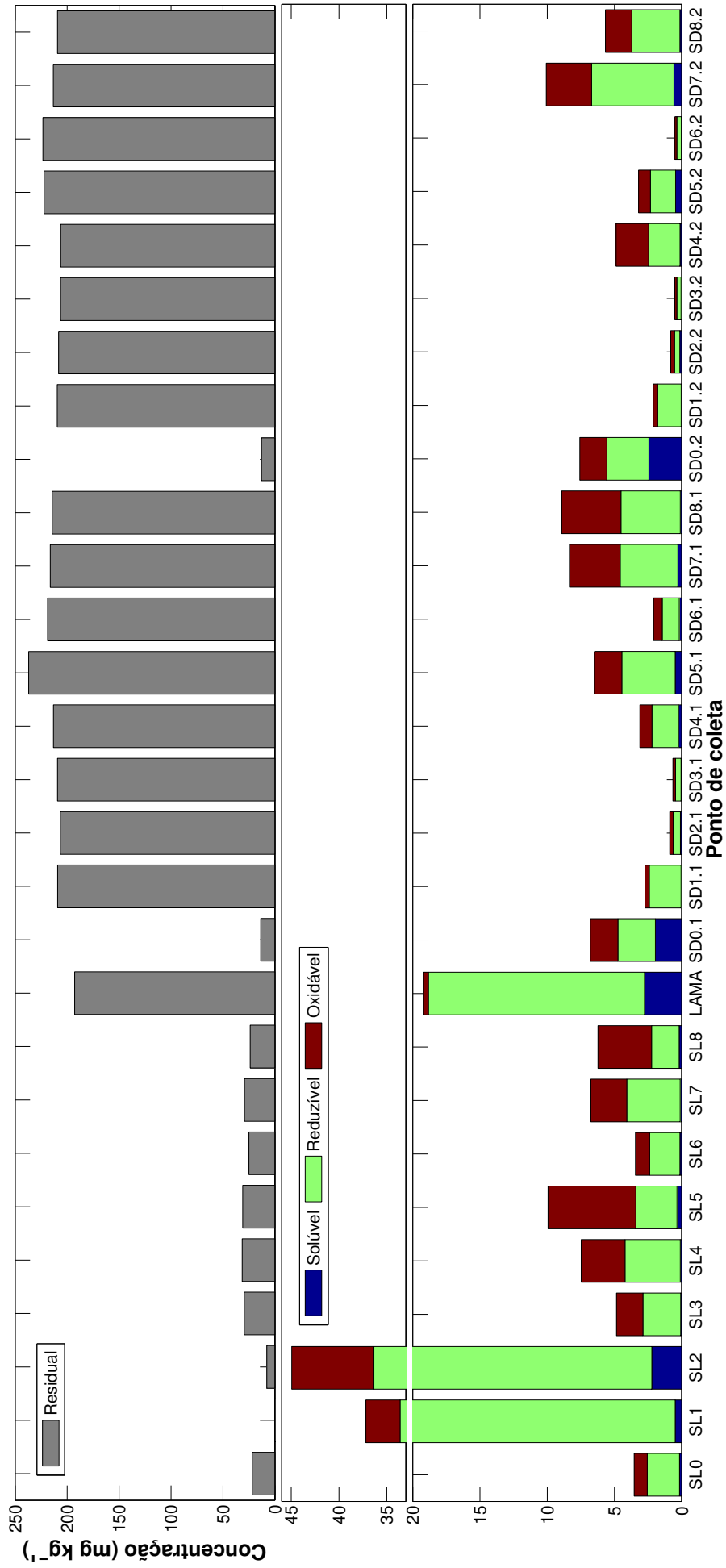
Figura 14 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para zinco.

5.2.5 Frações geoquímicas para Cádmiio

O Cd não apresentou fração oxidável significativa nos solos e sedimentos da bacia do Rio Doce (Fig. 15), possivelmente pela formação de complexos solúveis Cd-CO, sendo, contabilizados na fração solúvel em ácido. Assim, Cd-FI foi predominante para a maioria das amostras, exceto para SL0, SL1, SD1 0-5 e 5-10, SD2 0-5 cm, assim como FI>FII foi observado por outros autores (SUNGUR *et al.*, 2014; KOVAC *et al.*, 2018; BARAN; TARNAWSKI, 2015; BO *et al.*, 2015). Entretanto, solos com elevadas quantidades de carbonato demonstraram pequena Cd-FI (GABARÓN *et al.*, 2017). Adicionalmente, a LAMA é composta por óxidos de Fe cristalinos com menor afinidade ao Cd, em comparação com os amorfos (RINKLEBE; SHAHEEN, 2014). Portanto, é provável que o teor de carbonatos governe a distribuição do Cd na ausência de óxidos de Fe-Mn amorfos e, a quantificação de carbonatos será necessária nesta discussão. Outra hipótese é a competição entre os íons, que ocupam os sítios de ligação do CO. Na literatura não há referências sobre a preferência do Cd por FIII. A *PMF* de Cd foi a menor dentre os elementos avaliados e houve pouca ou nenhuma variação entre solos e sedimentos.

5.2.6 Frações geoquímicas para Chumbo

A maioria das amostras de solo/sedimento apresentou Pb associado na sequência FII>FIII >FI , Fig. 16. Apenas SL5, SL8 e SD8 0-5 cm apresentaram a sequência de interação de Pb FIII>FII>FI, como possível consequência do teor de CO. Ainda, para SL7 e SD7 0-5 cm, também com maiores quantidades de CO, é possível que o grau de decomposição tenha influenciado a menor associação Pb-FIII, como já observado na mobilização de outros elementos (SHERENE, 2010; BEESLEY *et al.*, 2014). Outros estudos também vêm demonstrando domínio de Pb-FII, especialmente os óxidos de Fe amorfos, com um pequeno aumento da Pb-FIII com o CO (RINKLEBE; SHAHEEN, 2014; BARAN; TARNAWSKI, 2015; GABARÓN *et al.*, 2017; SUNGUR *et al.*, 2014; SUNGUR *et al.*, 2015; ARENAS-LAGO *et al.*, 2014; BO *et al.*, 2015). As maiores concentrações de Pb na *PMF* em relação aos demais elementos deve-se à proximidade dos locais de coleta com estradas, especialmente SD2 e SD3. Quanto à fração residual, os sedimentos 1 a 8 demonstraram similaridade à LAMA, com as maiores concentrações, comparadas aos solos e SD0, em ambas as profundidades. SD2 a SD8 foram diretamente afetados pela LAMA, o que explica a proximidade da concentração de Pb. SD1 pode ter sido atingido pela LAMA anteriormente ao desastre, uma vez que o local se encontra contaminado como a LAMA.

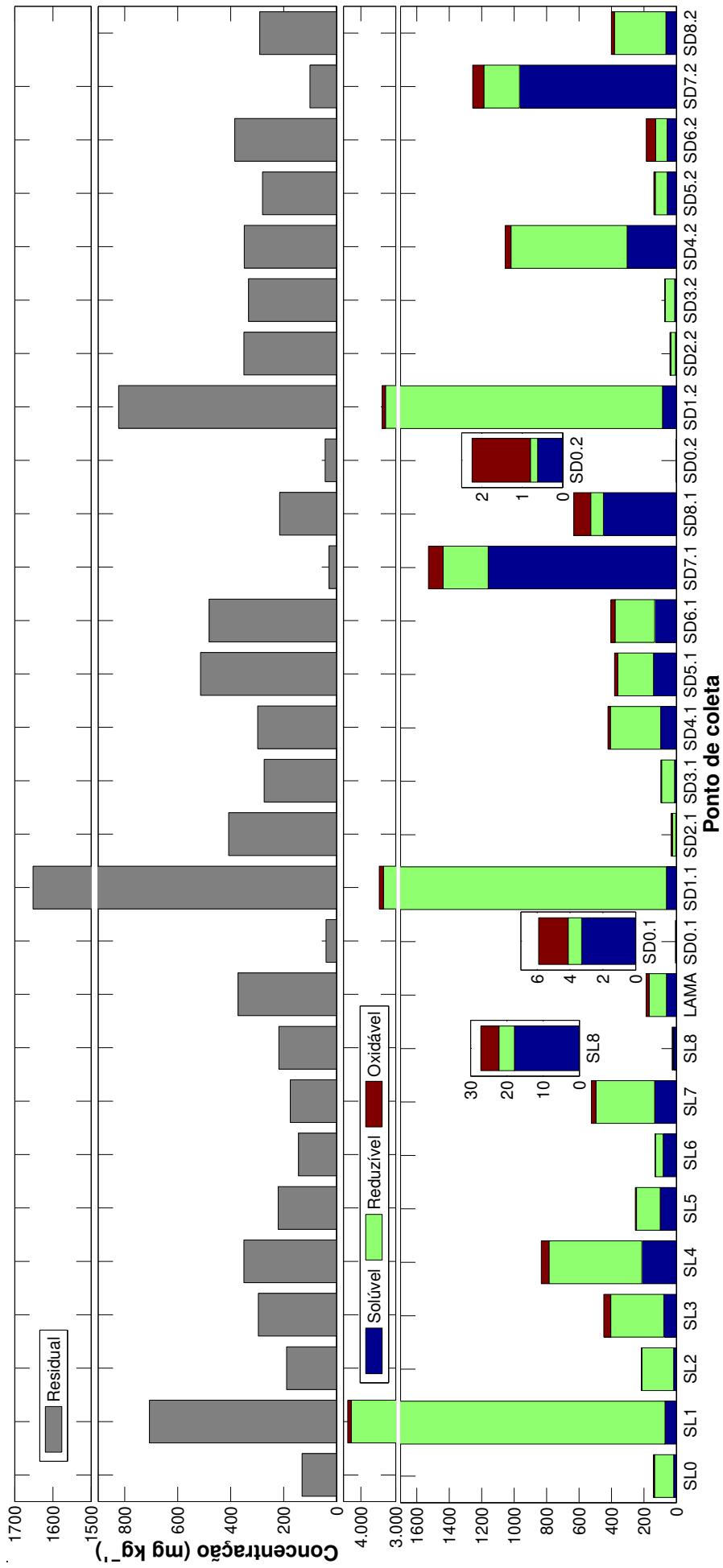


.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 16 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para chumbo.

5.2.7 Frações geoquímicas para Manganês

A Fig. 17 exibe a distribuição do Mn nas frações geoquímicas e sua maior mobilidade, também observada por outros autores (ARENAS-LAGO *et al.*, 2014; SUNGUR *et al.*, 2014; KUMAR; RAMANATHAN, 2018). As amostras de LAMA, SL8, SD0, SD2 e SD3 apresentaram maior fração residual, indicando menor mobilidade. Como consequência do processo de mineração, a amostra de LAMA possui maior Eh e pH, comparados às demais amostras, diminuindo a fração móvel, especialmente para as amostras de sedimento inicialmente afetadas pelo desastre (GRYGO-SZYMANKO; TOBIASZ; WALAS, 2016). As amostras do ponto 1 apresentaram maior fração residual e PMF, devido a maior concentração total. De maneira geral, para PMF houve predominância de Mn-FII, seguida de Mn-FI, demonstrando possibilidade de inserção na cadeia alimentar (SUNGUR *et al.*, 2014; PANDEY *et al.*, 2015; KUMAR; RAMANATHAN, 2018). As amostras SD7 0-5 e 5-10 cm e SD8 0-5 cm exibiram FI dominante, devido ao menor pH, em comparação às demais amostras. Para SD8 5-10 cm, também com menor valor de pH, a fração reduzível foi dominante, possivelmente pelo maior teor de ferro deste ponto. Adicionalmente, a maior FI pode estar relacionada à espécie Mn(II), disponível em águas (KUMAR; RAMANATHAN, 2018). A baixa contribuição dos processos de oxidação para a mobilidade do Mn pode estar relacionada à baixa estabilidade dos complexos Mn-CO formados ou ao baixo teor de CO das amostras (ARENAS-LAGO *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2016). Portanto, conclui-se pela maior influência dos processos de redução na mobilização do manganês na Bacia do Rio Doce e, por consequência, para os demais elementos. Pelo fato de ser estrutural, a redução e a solubilização do Mn provoca liberação dos demais elementos estruturais.

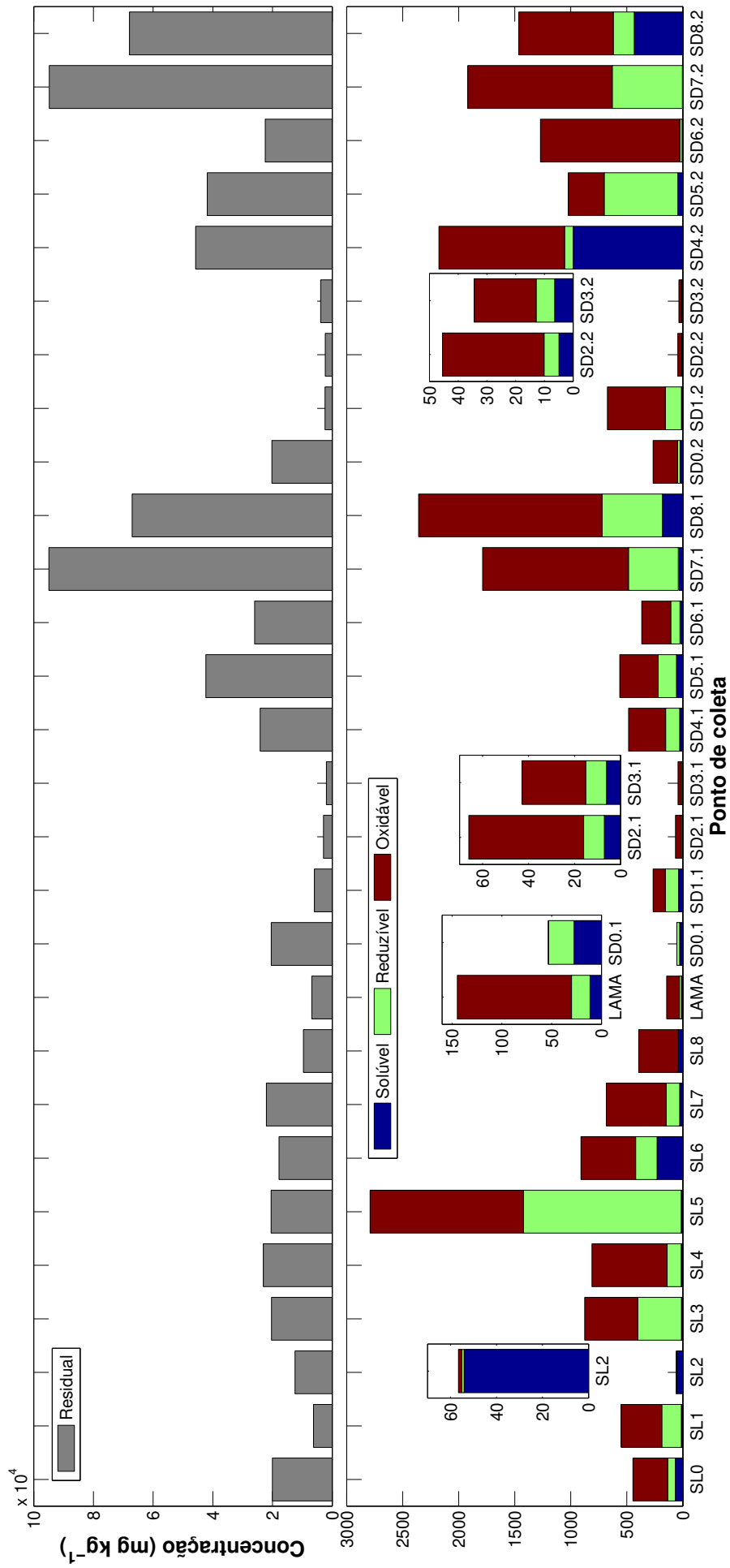


.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 17 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para manganês.

5.2.8 Frações geoquímicas para Alumínio

Al apresentou maior associação com a fração residual, por ser um elemento geogênico da região, como exibido pela Fig 18 e relatado em outros estudos (PALLEIRO *et al.*, 2018; SOLIMAN; ZOKM; OKBAH, 2018). Para a PMF houve predomínio de FIII>FII>FI. Para as amostras SL2 houve maior liberação em FI, devido ao menor pH, e para SD0 0-5 cm, de FII e para SD5 5-10 cm não foi identificado Al-FIII. Embora os dados apresentados na literatura indiquem maior associação do Al com a fração reduzível, especialmente os óxidos amorfos, é relatada a influência da quantidade de CO em sua distribuição (SOLIMAN; ZOKM; OKBAH, 2018). Para amostras com menor acidez haveria aumento das frações oxidável e solúvel em ácido, devido à formação de complexos solúveis Al-CO e possível dessorção do CO das partículas do solo. Adicionalmente, a complexação Al-CO teria efeito inibitório na interação Al-óxidos por incorporação dos complexos na matriz, e seria aumentada pelo maior grau de evolução do CO e aumentaria a estabilidade de ambos, Al e CO. Considerando o aumento da solubilidade e toxicidade do Al em amostras com $\text{pH} < 5,5$, a maior interação com a fração oxidável pode ter relação com o maior pH, favorecendo a formação de complexos insolúveis (EIMIL-FRAGA *et al.*, 2015; PALLEIRO *et al.*, 2016; PALLEIRO *et al.*, 2018; YVANES-GIULIANI; WAITE; COLLINS, 2014). Dessa forma, os processos de oxidação teriam maior influência na mobilização do Al na Bacia do Rio Doce.

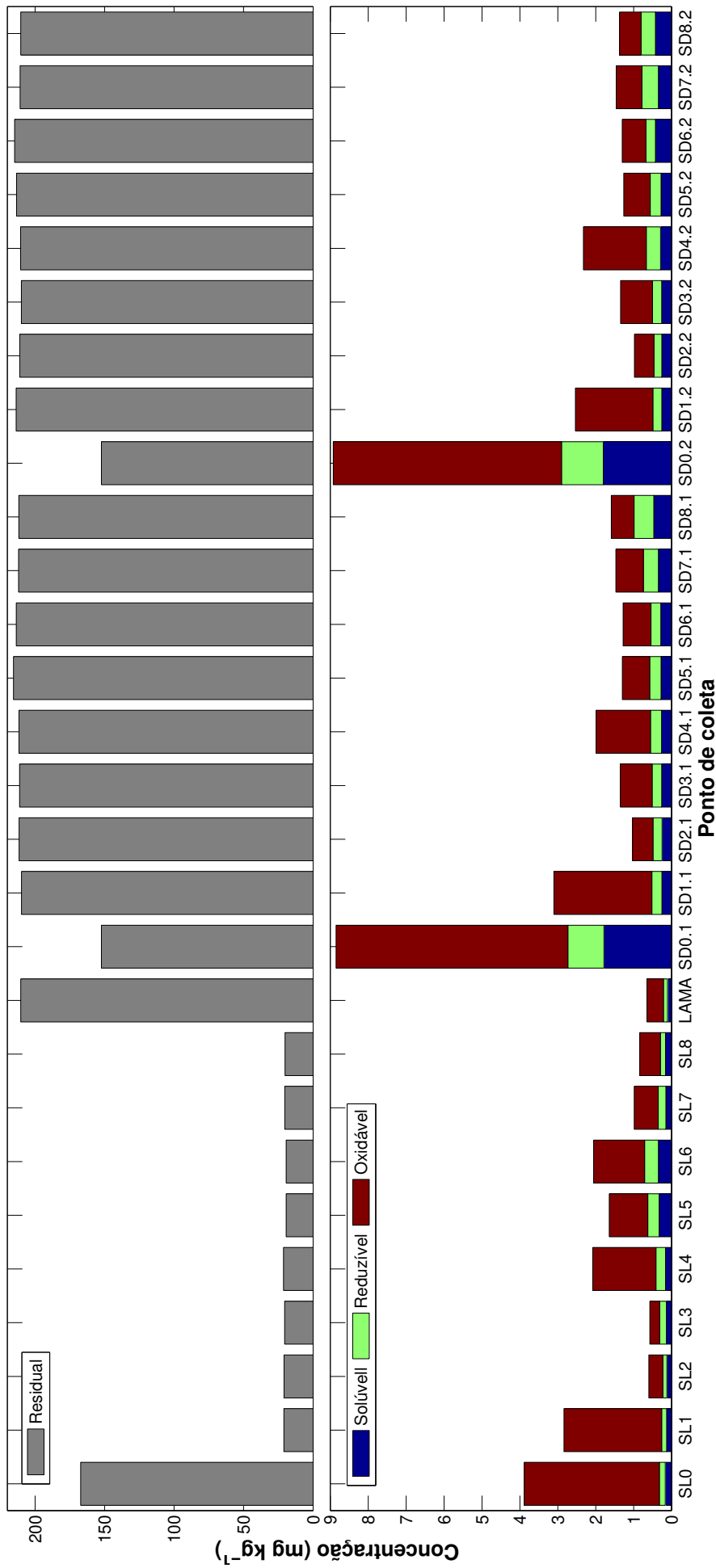


.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 18 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para alumínio.

5.2.9 Frações geoquímicas para Arsênio

A Fig. 19 exibe as frações determinadas pela extração sequencial para arsênio. As amostras de solo 1 a 8 apresentaram menor fração residual, comparadas ao sedimento e ponto 0. As-FIV foi predominante, devido à presença de arsenopirita na região, seguida da fração oxidável para a maioria das amostras. Para solo, LAMA e sedimentos 1-8, as frações reduzível e solúvel em ácido foram semelhantes. Embora a literatura indique predomínio de As-FII, também é relatada maior afinidade do arsênio por óxidos amorfos, em comparação aos cristalinos (KIM; YOO; BAEK, 2014; KUMAR; RAMANATHAN, 2018; XU; CHEN; ZHAO, 2017). Além disso, um aumento do pH da amostra poderia atenuar a associação do As ao CO (SHAHEEN *et al.*, 2017). Portanto, o caráter cristalino e maior pH das amostras da bacia do Rio Doce podem ocasionar maior associação à fração residual, devido à possível recristalização com a matriz. É importante ressaltar que esta diferença entre os dados determinados para a bacia do Rio Doce e os dados da literatura é coerente com o papel atribuído aos óxidos de Fe-Mn-Al na mobilização do As, porque o caráter cristalino teria favorecido a absorção pela matriz e imobilização do elemento por complexação de esfera interna (MA *et al.*, 2015; KUMAR; RAMANATHAN, 2018).



.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 19 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para arsênio.

5.2.10 Frações geoquímicas para Prata

As frações geoquímicas para Ag são apresentadas na Fig. 20. A fração residual predominou, apresentando heterogeneidade, com pequeno aumento para os solos, comparados aos sedimentos, e para as demais amostras, comparadas ao ponto 0. A maior interação Ag-FIV é apresentada por outros estudos, mesmo para amostras contaminadas a curto prazo, indicando rápida incorporação na matriz e concordando com a menor *PMF*. Os processos responsáveis podem ser substituição interlamelar de K^+ por Ag^+ ou precipitação por oxidação pela matéria orgânica (COUTRIS; JONER; OUGHTON, 2012). Dentre as frações com potencial de mobilização, maior afinidade Ag-CO é observada na a Bacia do Rio Doce, assim como em outras regiões, especialmente para solos orgânicos (COUTRIS; JONER; OUGHTON, 2012; COUTRIS *et al.*, 2012). Dessa forma, a maior mobilização da prata provavelmente ocorrerá diante de processos de oxidação da matéria orgânica e sulfetos. No entanto, as frações solúvel em ácido e reduzível foram significativas, e fenômenos como chuva ácida e processos de redução não podem ser desprezados na compreensão da mobilização da Ag na Bacia do Rio Doce (BOROVEC, 1996).

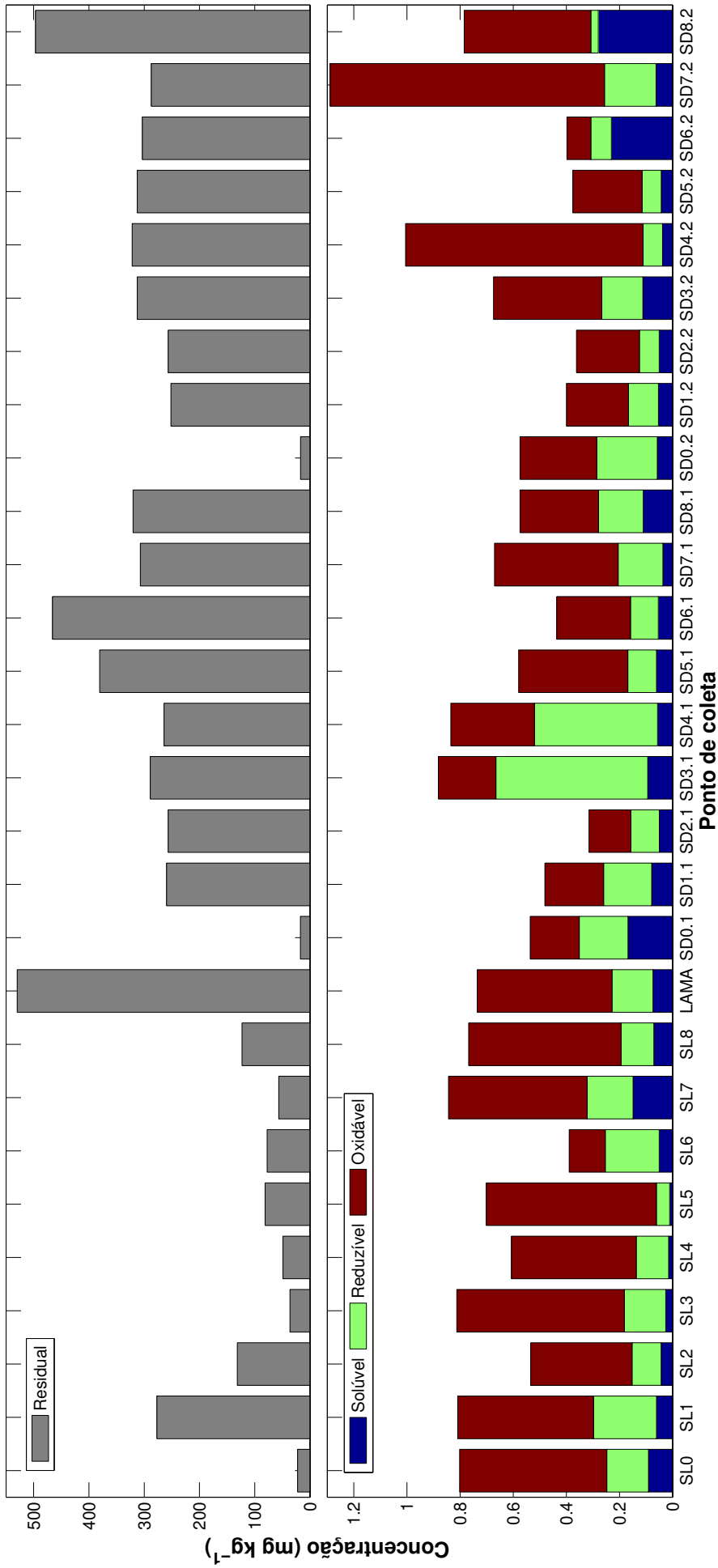
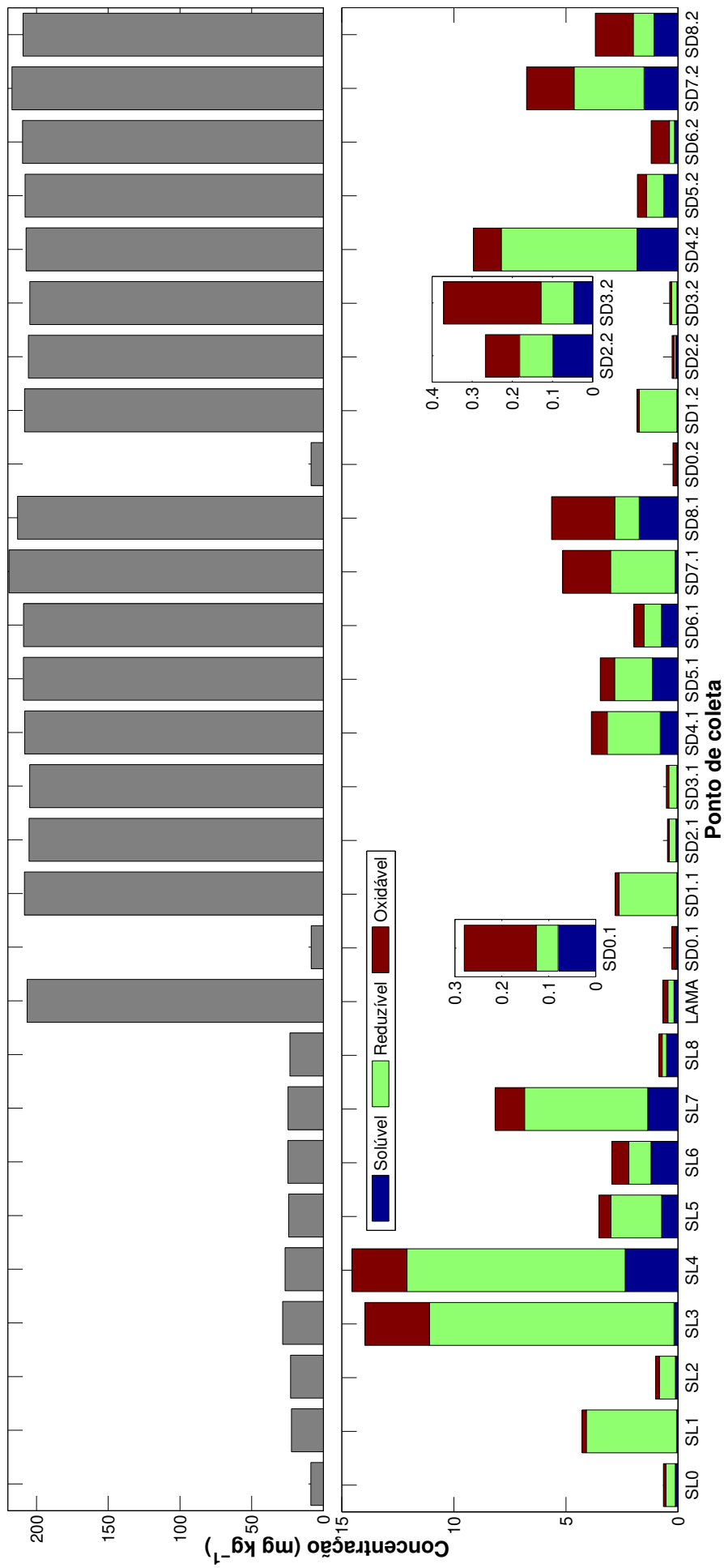


Figura 20 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para prata.

5.2.11 Frações geoquímicas para Cobalto

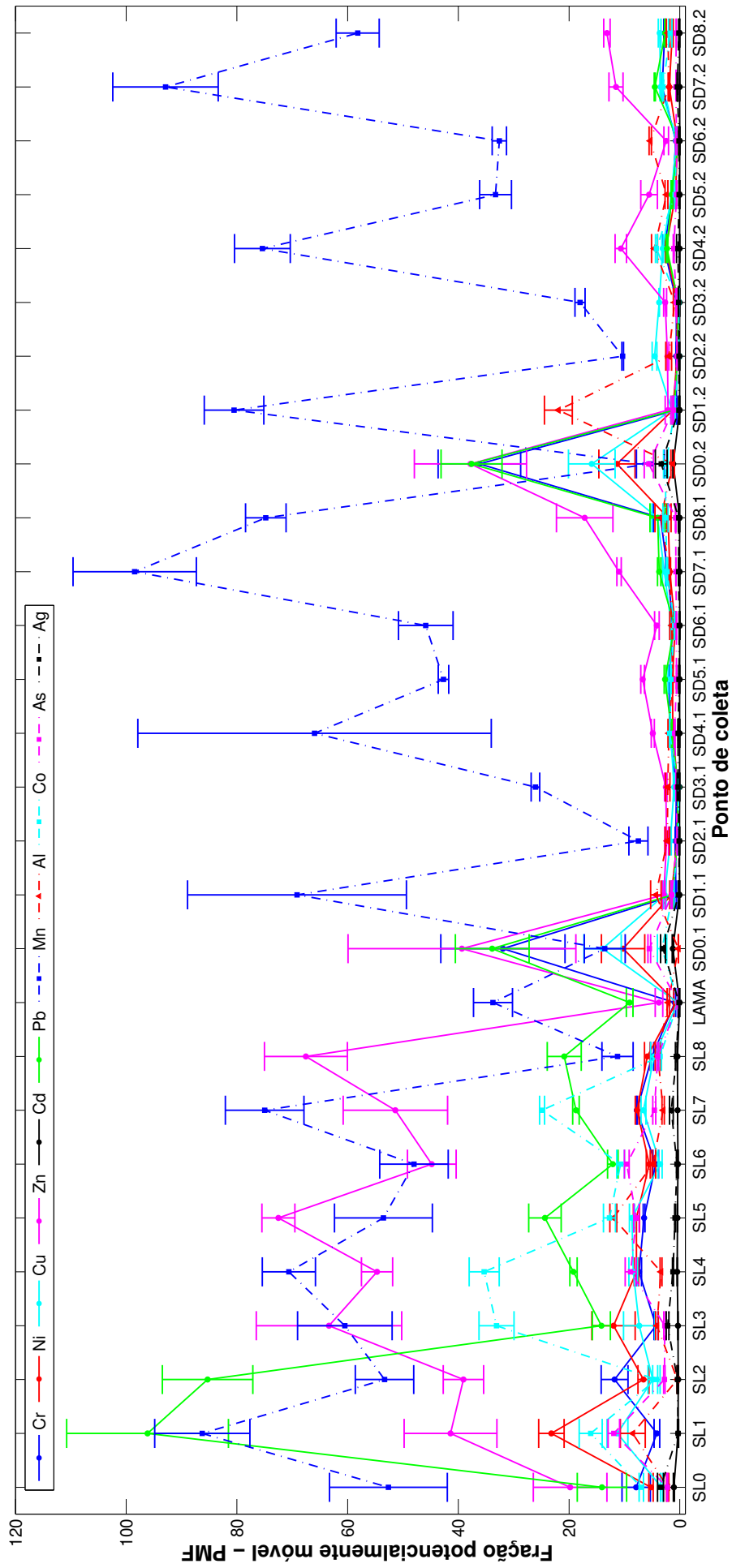
A distribuição do Co nas frações geoquímicas é apresentada na Fig. 21. Houve aumento da fração residual para os sedimentos 1 a 8, comparados aos solos e ponto 0, com pouca variação entre amostras de solo e de sedimento. Embora as amostras do ponto 1 não tenham sido diretamente atingidas pela LAMA no desastre de 2015, apresentaram comportamento similar aos sedimentos atingidos, com elevado Co-FIV e menor Co-*PMF*. Devido ao pH estar acima de 4, a liberação deste elemento é limitada pela possibilidade de piritização, apresentando maior similaridade com a LAMA, quando comparado aos demais elementos (YOUSEFI; ARDEJANI; KARAMOOZIAN, 2015). A distribuição do cobalto na *PMF* demonstrou predominância na fração reduzível, comumente associada aos óxidos de Fe-Mn, mostrando maior influência desses processos na mobilização do Co. Apenas para a LAMA houve distribuição similar para as três *PMF*, possivelmente devido ao maior pH, facilitando a incorporação deste elemento aos aluminossilicatos, e menor quantidade de CO, uma vez que foi observado pequeno aumento das frações solúvel em ácido e oxidável para as amostras com maior CO. Outros estudos têm demonstrado a maior associação do cobalto à fração residual e, em alguns casos específicos de contaminação, à fração reduzível (BARIO-PARRA *et al.*, 2018; BUDAKOGLU *et al.*, 2018; ANDREAS; ZHANG, 2016; NENATI *et al.*, 2011), tornando os óxidos de Fe-Mn fundamentais na compreensão da mobilização do Co na Bacia do Rio Doce (COUTRIS *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2017).



.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 21 – Frações determinadas pelo procedimento de extração sequencial para cobalto.

Os resultados da extração sequencial mostram baixo potencial de mobilização dos elementos avaliados, exceto para manganês. Entretanto, a impermeabilização causada pelo ressecamento da LAMA pode acentuar o potencial redutor da região, pelo impedimento das trocas gasosas entre atmosfera e solo. Condições ambientais extremas não são consideradas no método BCR e a FII é apenas "fracamente reduzível". Adicionalmente, um outro estudo envolvendo a contaminação do Rio Doce pelo rejeito de mineração tem discutido a possibilidade de aumentar a fração móvel ao longo do tempo, devido à ação de raízes das plantas (QUEIROZ *et al.*, 2018).



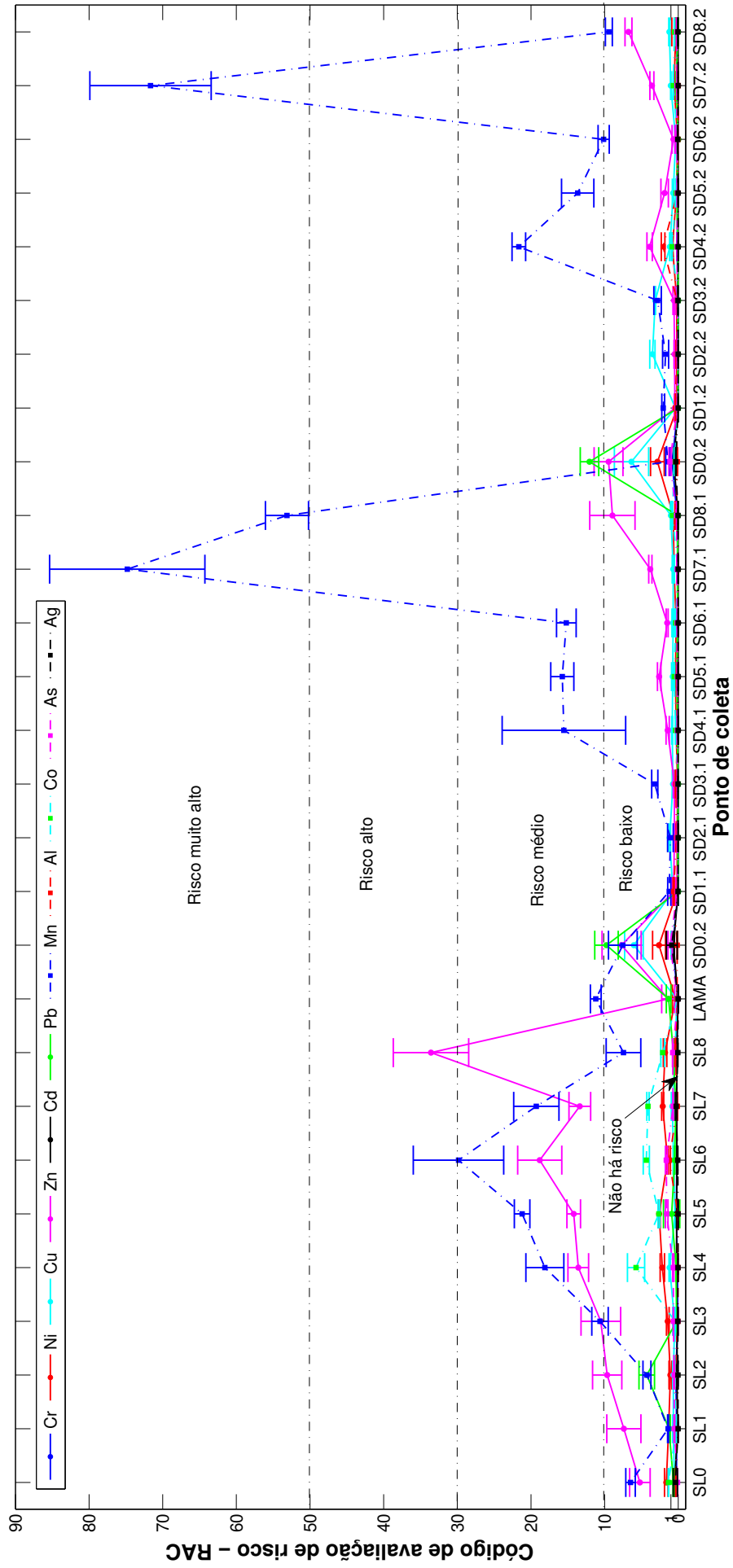
.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 22 – PMF determinado pelo procedimento de extração sequencial.

5.3 Avaliação de risco ambiental

As Figs. 23 a 27 exibem os índices de avaliação de risco usados neste estudo, juntamente com o desvio padrão para cada ponto de coleta e elemento.

A avaliação pelo código de risco ambiental *RAC* (Fig. 23) considera apenas FI como perigosa e se refere à possibilidade do contaminante atingir águas naturais. Mn apresentou risco médio a muito alto para a maioria das amostras, o maior dentre os elementos avaliados, como observado por outro estudo (SUNGUR *et al.*, 2014). Para os demais elementos, a maioria das amostras não afetadas diretamente pela LAMA (solos e SD0) apresentou maior *RAC*. Para a LAMA, Mn apresentou médio risco e Pb baixo risco; os demais elementos não apresentaram risco ambiental. Estudos indicam que o valor de *RAC* pode aumentar para Zn, Cu e Cd à medida que o teor de CO diminui e óxidos de Fe-Mn aumentam. Todavia, esta relação não pôde ser conferida nas amostras aqui estudadas. Para Ni, Pb e Zn, o *RAC* pode aumentar com o CO. Isso pode explicar a diminuição do *RAC* de Pb, Ni e Zn para os sedimentos, por serem diretamente afetados e alterados pela LAMA, com baixo teor de CO e elevada quantidade de oxi-hidróxidos de Fe-Mn (LIANG *et al.*, 2017). Um estudo envolvendo mineração de Cu descreve baixo/médio risco para Cu, alto para Pb e muito alto ($RAC > 50\%$) para Ni (CHEN *et al.*, 2018). Em solos usados na agricultura, encontrou-se maior mobilidade de Zn (33%), em termos de *RAC*, seguida de Cu (31%), Pb (27%) e Zn (6%), relacionando a deficiência de Zn com sua escassa disponibilidade em solos calcários e alcalinos (KAHKHA *et al.*, 2017). Portanto, o baixo *RAC* dos sedimentos pode estar relacionado à alcalinidade da LAMA (pH=8,22). Um maior *RAC* para Ni, Zn e Pb foi atestado por outros estudos, indicando risco moderado para os ambientes aquáticos (BO *et al.*, 2015; ABDALLAH, 2017). Outros estudos têm encontrado risco baixo a médio para As, Mn, Cu, Co e Al, associado à menor fração solúvel obtida (KUMAR; RAMANATHAN, 2018; ORDIALES *et al.*, 2016; SOLIMAN; ZOKM; OKBAH, 2018; SUNGUR *et al.*, 2014).

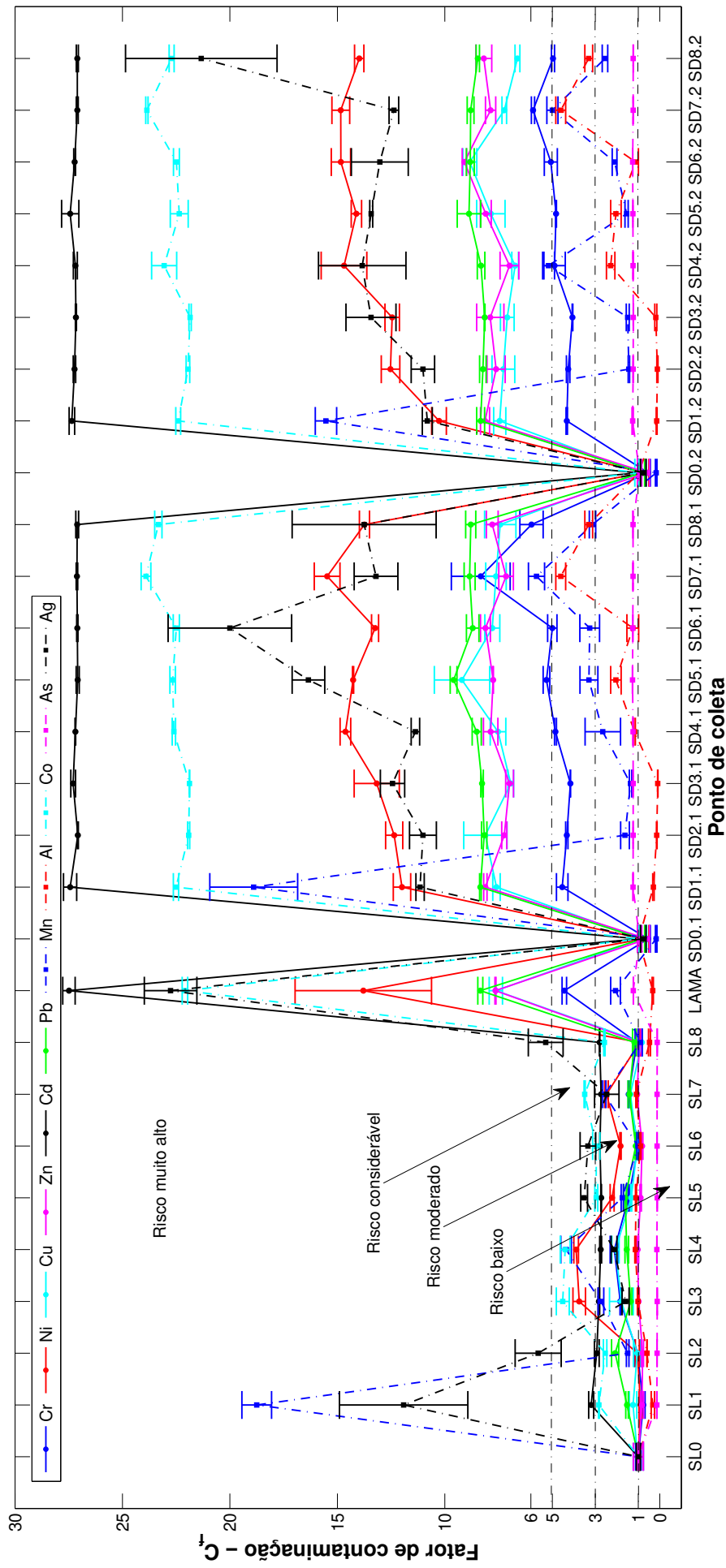


.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 23 – RAC determinada pelo procedimento de extração sequencial.

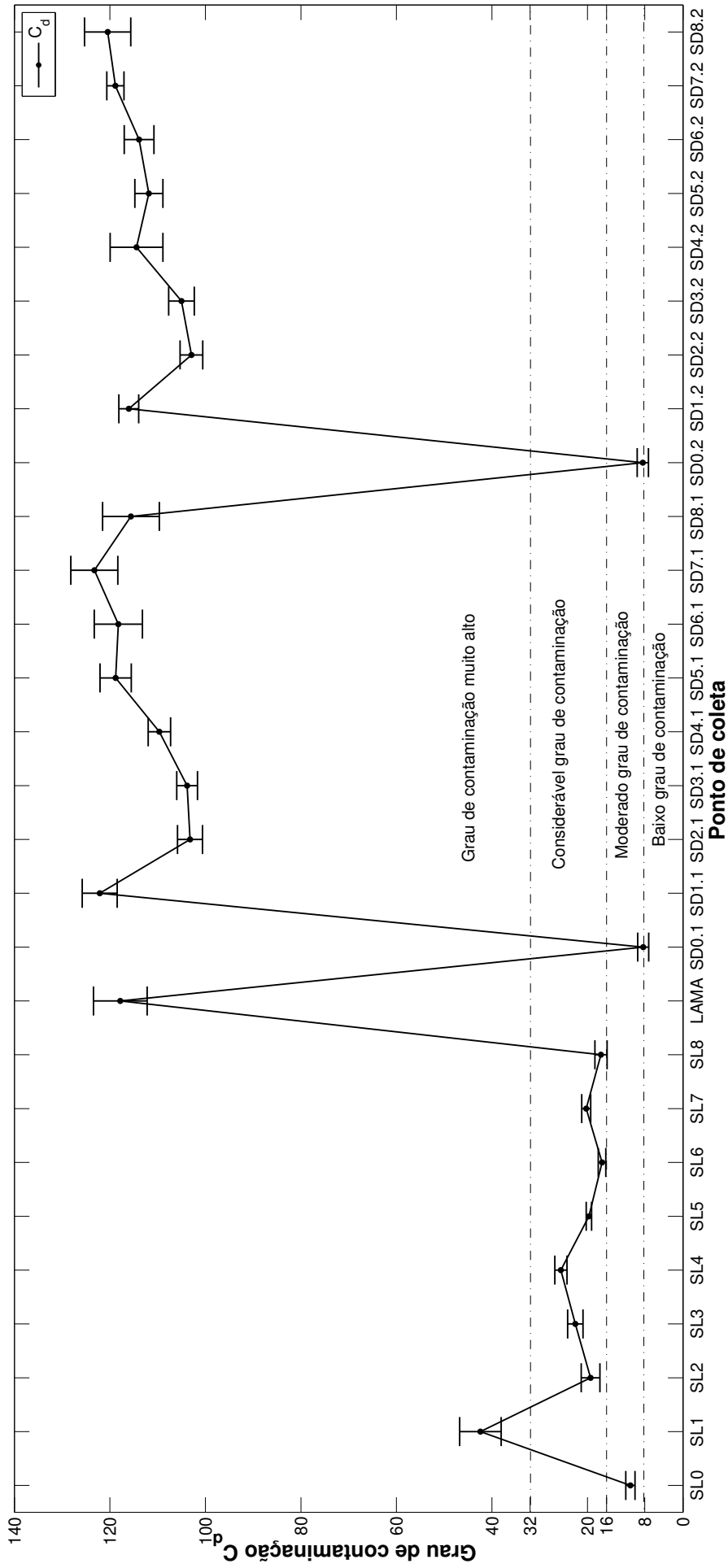
Pela análise do fator de contaminação C_f (Fig. 24), índice baseado na concentração total e dependente do *background*, pode-se observar enriquecimento de todas as amostras, em relação ao respectivo ponto 0. Também pode-se observar aumento na concentração dos sedimentos 1 a 8, em ambas as frações, quando comparados aos solos. Isso se deve ao contato com a LAMA, e à maior concentração de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb. É possível que a diferença entre SL0 e os demais solos seja proveniente de contaminações anteriores, pelo resíduo LAMA. A ordem geral de risco foi: Cd>Co>Ni≈Ag>Pb>Zn≈Cu (muito alto), Cr>Mn>Al>As (moderado) para as amostras. Apenas SD7 0-5 cm apresentou risco muito alto para Cr e SD1 para Mn. Para a maioria dos solos, os elementos apresentaram risco moderado, exceto Ni em SL3 e SL4, Cd e Mn em SL1. Um grau muito alto de contaminação por Cd também foi encontrado na zona litorânea do mar báltico, com níveis moderados de C_f para Pb, Cu, Ni, Cr e Zn, relacionando o aumento da concentração dos metais à quantidade de partículas finas e CO (REMEIKAITÈ-NIKIENÈ *et al.*, 2018). Para as dunas de areia de Matanzas, Cuba, o Cd também exibiu um nível muito alto de contaminação em relação aos níveis pré-estabelecidos e aos demais elementos (RIZO *et al.*, 2015). Isso se deve à menor concentração média do Cd na Terra, pois o fator de contaminação é dependente do *background* considerado. Outros estudos determinaram níveis baixo a moderado de contaminação para Cu, Zn, Pb, Cr e Ni (KAHKHA *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2012; BO *et al.*, 2015).

Em relação ao grau de contaminação C_d (Fig. 25) para os solos e sedimentos da Bacia do Rio Doce, as amostras diretamente afetadas pela LAMA apresentaram risco muito alto (>32), enquanto os solos apresentaram moderado a baixo grau de contaminação, confirmando o aumento da contaminação causado pelo rejeito de mineração naquela região. Outro estudo sobre o risco de um solo ao redor de uma indústria de aço no Irã obteve valores de C_d entre 6 e 24, demonstrando uma origem tanto geogênica, quanto antropogênica dos metais (Zn, Mn, Pb, Fe, Ni, Cr) (MAANAN *et al.*, 2015; NEJAD; RASTMANESH; ZARASVANDI, 2017).



.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

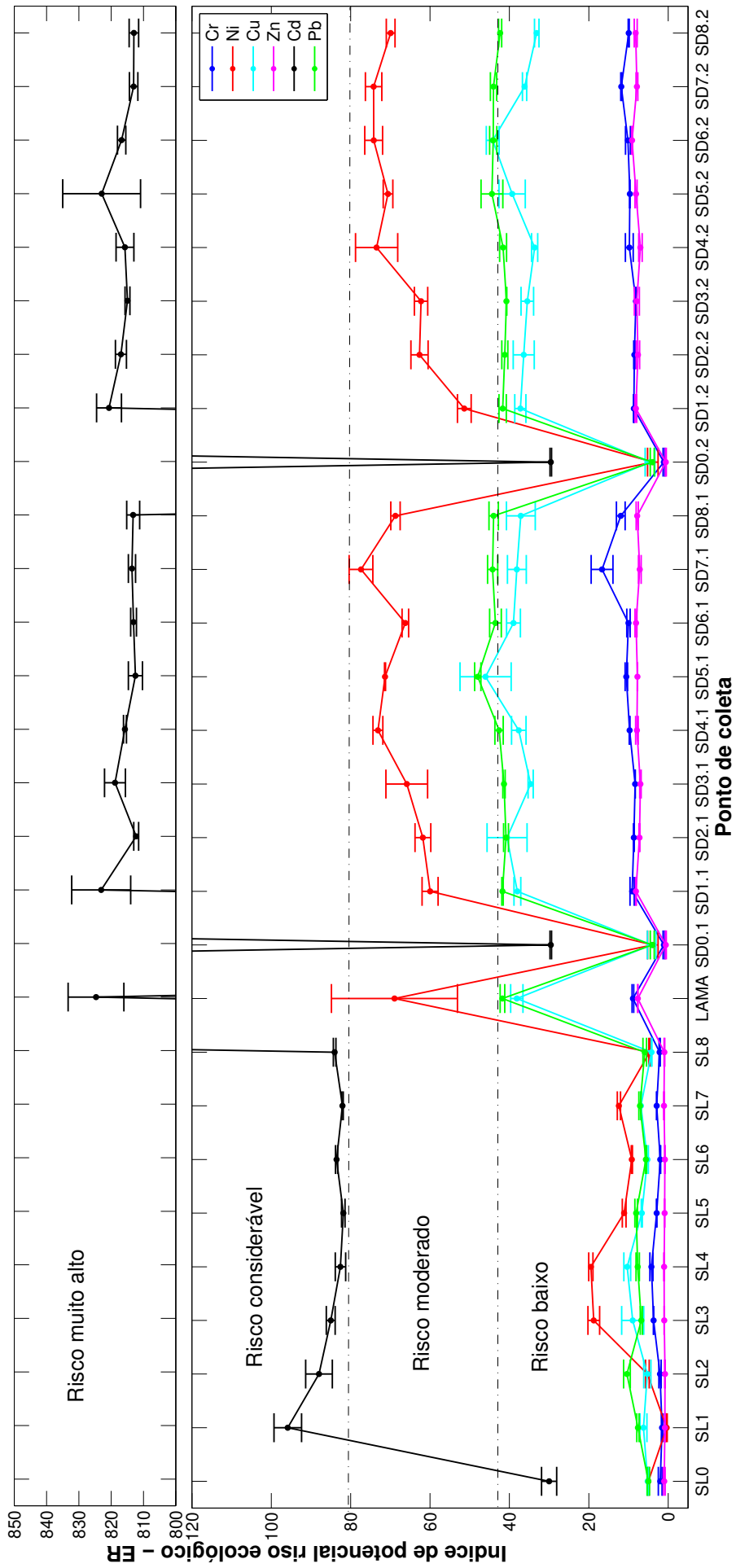
Figura 24 – C_f determinado pela concentração total de cada elemento.



.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 25 – C_d determinado para os pontos amostrais.

A avaliação de risco por potencial ecológico ER (Fig. 26) acrescenta toxicidade individual à concentração do elemento. Nas amostras coletadas ao longo da Bacia do Rio Doce foi constatado risco ecológico na seguinte ordem: $Cd > Ni > Pb > Cu > Cr > Zn$, concordando com o fator toxicidade (t_f) apresentado por cada elemento, 30, 5, 5, 5, 2 e 1, respectivamente. Apenas os elementos citados foram considerados, por ausência de dados para o cálculo de t_f para os demais elementos deste estudo. Dessa forma, conclui-se uma maior influência do parâmetro toxicidade para o ER , em comparação à concentração do elemento. Quanto à contaminação indicada por esta avaliação, a LAMA, os sedimentos diretamente afetados por ela (2-8) e SD1 demonstraram maior ER , em comparação aos solos e SD0. Dessa forma, observa-se um aumento do risco ecológico pela presença da LAMA na região. Um estudo sobre o risco ambiental de sedimentos do estuário Yangtze, China, obteve ER moderado para As e Sb e baixo para Cu, Pb, Zn e Mn (ZHAO *et al.*, 2012). Outro estudo sobre avaliação de risco em sedimentos em Dongjiang Harbor, Tianjin, China, encontrou ER $Hg > Cd > As > Cu > Pb > Zn$ (GUO *et al.*, 2010), concordando com a ordem do t_f e com os valores determinados para a Bacia do Rio Doce.



.1 - profundidade 0-5 cm; .2 - profundidade 5-10 cm

Figura 26 – ER determinado pela concentração fracionada de cada elemento.

No índice global de risco *GRI* (Fig. 27), a concentração fracionada e móvel do conjunto de elementos inclui a toxicidade individual. Este parâmetro não possui níveis de risco validados, mas, permite uma avaliação do aumento do risco global devido à liberação de determinado rejeito. Todos os pontos apresentaram menor risco para as amostras diretamente afetadas pela LAMA em comparação com os solos e SD0. Isso pode ser explicado pela baixa *PMF* da LAMA e sedimentos, em relação aos solos, indicando baixo potencial de mobilização dos seis elementos avaliados. Além disso, o *GRI* demonstrou baixo risco para todos os pontos de coleta ao longo da Bacia do Rio Doce, quando avaliado segundo os níveis estabelecidos para C_d . Entretanto, é necessário considerar que foram avaliados apenas seis elementos, dentre um conjunto de mais de 50 elementos tóxicos identificados na LAMA. Da mesma forma, a avaliação do risco por *GRI* no estuário Yangtze, China, obteve risco baixo para todos os pontos, também avaliando um número limitado de elementos (ZHAO *et al.*, 2012). Isso confirma a necessidade de ampliar o número de elementos avaliados para uma melhor compreensão do risco ambiental.

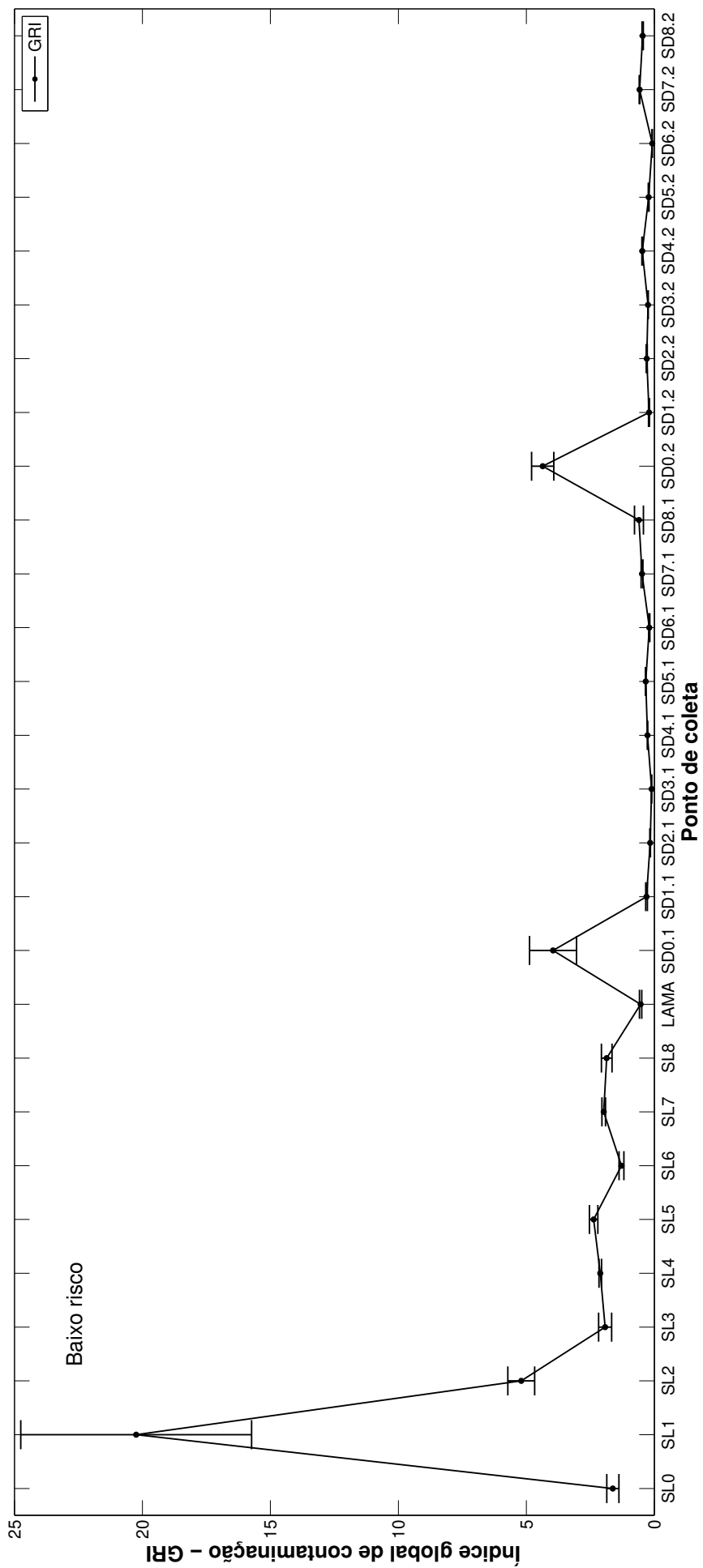


Figura 27 – GRI determinado pela concentração fracionada nos pontos amostrais.

Diante dos resultados apresentados, os diversos índices de avaliação de risco precisam ser interpretados em conjunto para melhor compreensão dos impactos. O risco associado à contaminação dos corpos d'água, *RAC* por manganês é considerado muito alto, concordando com a composição da matriz, Fe, Si e Mn. Entretanto é considerado baixo para os demais elementos, assim como apresentado pelo *GRI*. Adicionalmente, o aumento da concentração dos elementos potencialmente tóxicos, e o conseqüente aumento do risco associado, é fortemente indicado pelos três índices a seguir: *C_f*, *C_d* e *ER*, relacionando a liberação da LAMA ao risco ambiental da região. Em se tratando de concentração total, elementos cádmio, cobalto, manganês, prata, níquel chumbo, zinco, cobre e crômio merecem destaque quanto a mobilidade e impacto sobre o risco ambiental.

6 Conclusão

As análises físico-químicas indicaram caráter alcalino, textura arenosa, alta quantidade de óxidos de Fe-Al, silicatos e significativo potencial de oxidação para as amostras de solo, sedimento e LAMA. Além disso, elementos potencialmente tóxicos, como As, Ag, Cr, Cd, Cu Zn e Co foram encontrados acima do LP estabelecido pelo CONAMA.

Da extração sequencial observou-se elevada mobilidade para manganês, apresentando risco ambiental muito alto segundo *RAC*, podendo contaminar as águas e ser inserido na cadeia alimentar. Embora os índices de risco baseados nas frações móveis indiquem baixo risco para a Bacia do Rio Doce, o índices baseados na concentração total, *C_f*, *C_d* e *ER*, demonstram que o derramamento da LAMA a partir do Fundão em Bento Rodrigues potencializou severamente o nível de contaminação ao longo da bacia inteira, atingindo o oceano e estabelecendo um alto risco ambiental, principalmente para cádmio, cobalto, prata, níquel, chumbo, zinco, cobre e crômio.

Referências¹

- ABDALLAH, M. A. M. Chemical speciation and contamination assessment of pb and v by sequential extraction in surface sediment off nile delta, egypt. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. 68–75, 2017. Citado na página 71.
- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: _____. *Química e mineralogia do solo*. [S.l.]: Sociedade Brasileira de ciência do solo, 2009. cap. XII, p. 69–130. Citado 3 vezes nas páginas 40, 41 e 44.
- ANDREAS, R.; ZHANG, J. Fractionation and environmental risk of trace metal in surface sediment of the east China sea by modified BCR sequential extraction method. *Molekul*, v. 11, n. 1, 2016. Citado na página 67.
- AO, S. da E. *Brasil (mapa mudo)*. 2018. Disponível em: <www.geografia.seed.pr.gov.br>. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 22.
- ARENAS-LAGO, D.; ANDRADE, M. M.; LAGO-VILA, M.; RODRÍGUES-SEIJO, A.; VEGA, F. A. Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: Distribution in geochemical fractions. *Geoderma*, v. 230-231, p. 108–118, maio 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.04.011>>. Citado 6 vezes nas páginas 17, 28, 29, 40, 57 e 59.
- ATSDR. *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR SILVER*. [S.l.], 1990. Citado na página 26.
- ATSDR. *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR COBALT*. [S.l.], 2004. Citado na página 27.
- ATSDR. Toxicological profile for copper. *Toxicological Profile*, 2004. Citado na página 24.
- ATSDR. Toxicological profile for nickel. *Toxicological Profile*, 2005. Citado na página 25.
- ATSDR. Toxicological profile for zinc. *Toxicological Profile*, 2005. Citado na página 25.
- ATSDR. *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC*. [S.l.], 2007. Citado na página 26.
- ATSDR. Toxicological profile for lead. *Toxicological Profile*, 2007. Citado na página 25.
- ATSDR. *TOXICOLOGICAL PROFILE POR ALUMINUM*. [S.l.], 2008. Citado na página 26.
- ATSDR. Toxicological profile for cadmium. *Toxicological Profile*, 2012. Citado na página 24.
- ATSDR. Toxicological profile for chromium. *Toxicological Profiles*, 2012. Citado na página 24.
- ATSDR. *Toxicological profile for Manganese*. [S.l.], 2012. Citado na página 26.
- ATSDR. *The ATSDR 2017 Substance Priority List*. [S.l.], set. 2017. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/>>. Citado na página 24.

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

- BARAN, A.; TARNAWSKI, M. Assessment of heavy metals mobility and toxicity in contaminated sediments by sequential extraction and a battery of bioassays. *Ecotoxicology*, v. 24, p. 1279–1293, jun. 2015. Citado 8 vezes nas páginas 29, 37, 47, 49, 51, 53, 55 e 57.
- BARIO-PARRA, F.; ELÍO, J.; MIGUEL, E. de; IZQUIERDO, J. E. G.-G. E. D. M. M.; ÁLVAREZ, R. Environmental risk assessment of cobalt and manganese from industrial sources in an estuarine system. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 40, p. 737–748, 2018. Citado na página 67.
- BASU, A.; SAHA, D.; SAHA, R.; GHOSH, T.; SAHA, B. A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water. *Research on Chemical Intermediates*, v. 40, p. 447–485, 2014. Citado na página 26.
- BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. [S.l.]: Courier Corporation, 1988. Citado na página 40.
- BEESELEY, L.; INNEH, O. S.; NORTON, G. J.; MORENO-JIMENEZ, E.; PARDO, T.; CLEMENTE, R.; DAWSON, J. J. C. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environmental Pollution*, v. 186, p. 195–202, 2014. Citado na página 57.
- BO, L.; WANG, D.; ZHANG, G.; WANG, C. Heavy metal speciation in sediments and the associated ecological risks in rural rivers in southern jiangsu province, china. *Soil and Sediment Contamination*, v. 24, p. 90–102, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 55, 57, 71 e 73.
- BOROVEC, Z. Evaluation of the concentration of the trace elements in stream sediments by factor and cluster analysis and the sequential extraction procedure. *The science of the total environment*, v. 177, p. 237–250, 1996. Citado na página 65.
- BRASIL, S. *Bacias monitoradas*. 2018. Disponível em: <www.cprm.gov.br>. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 22.
- BUDAKOGLU, M.; KARAMAN, M.; KUMRAL, M.; ZEYTUNCU, B.; DONER, Z.; YILDRIM, D. K.; TASDELEN, S.; BÜLBÜL, A.; GUMUS, L. Risk assessment of trace metals in an extreme environment sediment: shallow, hypersaline, alkaline, and industrial lake aciol, denizi, turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 190, 2018. Citado na página 67.
- BURRITT, R. L.; CHRIST, K. L. Water risk in mining: Analysis of the samarco dam failure. *Journal of cleaner production*, v. 178, p. 196–205, 2018. Citado na página 17.
- CBHDOCE. *A Bacia*. <http://www.cbhdoce.org.br/institucional/a-bacia>, February 2018. Disponível em: <<http://www.cbhdoce.org.br/institucional/a-bacia>>. Citado na página 22.
- 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. *Environmental Earth Sciences*, v. 64, n. 1, p. 211–222, set. 2011. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 44.

CHEN, L.; WU, J.; LU, J.; XIA, C.; URYNOWICZ, M. A.; HUANG, Z.; GAO, L.; ; MA, M. Speciation, fate and transport, and ecological risks of cu, pb, and zn in tailings from huogeqi copper mine, inner mongolia, china. *Journal of Chemistry*, v. 2018., 8 pages, p. 1–8, 2018. Article ID 2340542. Citado na página 71.

CIOTTA, M. N.; BAYER, C.; FONTOURA, S. M. V.; ERNANI, P. R.; ALBUQUERQUE, J. A. Soil organic matter and cation exchange capacity increase in a low activity clay soil under no-tillage system. *Ciência Rural*, v. 33, n. 6, p. 1161–1164, nov. 2003. Citado na página 40.

CLAESSEN, M. E. C.; BARRETO, W. O.; PAULA, J. L.; DUARTE, M. N. *Manual de métodos de análise de Solo*. Rio de Janeiro, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.

COELHO, A. L. N. Bacia hidrográfica do rio doce (MG/ES): uma análise socioambiental integrada. *Geografias*, p. 131–146, 2009. Citado na página 23.

CONAMA. *Resolução num 420, de 28 de Dezembro de 2009*. [S.l.], 2009. Citado 3 vezes nas páginas 42, 45 e 46.

COUTRIS, C.; AAS, T. H.; LAPIED, E.; JONER, E. J.; OUGHTON, D. H. Bioavailability of cobalt and silver nanoparticles to the earthworm "eisenia fetida". *Nanotoxicology*, v. 6, n. 2, p. 186–195, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 67.

COUTRIS, C.; JONER, E. J.; OUGHTON, D. H. Ging and soil organic matter content affect the fate of silver nanoparticles in soil. *Science of the Total Environment*, v. 420, p. 327–333, 2012. Citado na página 65.

CPRM. *Monitoramento especial da Bacia do Rio Doce Relatório III*. Belo Horizonte (MG), abr. 2016. Terceira Campanha de Campo. Citado 4 vezes nas páginas 7, 14, 19 e 46.

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: _____. *Química e mineralogia do solo Parte II - Aplicações*. [S.l.]: Sociedade Brasileira de ciência do solo, 2009. cap. XI, p. 1–67. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.

DIXIT, R.; WASIULLAH; MALAVIYA, D.; PANDIYAN, K.; SINGH, U. B.; SAHU, A.; SHUKLA, R.; SINGH, B.; RAI, J. P.; SHARMA, P. K.; LADE, H.; PAUL, D. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: An overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*, v. 2, n. 7, September 2014. Doi:10.3390/su7022189. Citado na página 14.

EIMIL-FRAGA, C.; ALVAREZ-RODRÍGUES, E.; RODRÍGUEZ-SOALLEIRO, R.; FERNANDEZ-SANJURJO, M. J. Influence of the parent material on the aluminum fractions in acidic soils under "Pinus pinaster" in Galicia(NW Spain). *Geoderma*, v. 255-256, p. 50–57, 2015. Citado na página 61.

EMBRAPA. techreport. *Sistema Brasileiro de classificação de solos*. 2. ed. Rua Jardim Botânico, 1024, Rio de Janeiro, RJ: Empresa Brasileira de Agropecuária, 2006. ISBN 85-85864-19-2. Citado na página 23.

FAROOQ, M. A.; DETTERBECK, A.; CLEMENS, S.; DIETZ, K. J. Silicon-induced reversibility of cadmium toxicity in rice. *Journal of Experimental Botany*, v. 67, n. 11, p. 3573–3585, maio 2016. Citado na página 24.

- FERNANDEZ-ONDONO, E.; BACCETA, G.; LALLENA, A. M.; NAVARRO, F. B.; ORTIZ, J.; JIMENEZ, M. N. Use of bcr procedure in metal transfer predictions in contaminated mine tailings in sardinia. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 172, p. 133–141, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 30.
- FIEDLER, S.; VEPRASKAS, M. J.; RICHARDSON, J. L. Soil redox potential: importance, field measurements, and observations. In: _____. *Advances in Agronomy*. [S.l.]: Elsevier, 2007. v. 94, p. 1–54. Citado na página 41.
- GABARÓN, M.; FAZ, A.; MARTÍNEZ, S. M.; ZORNOZA, R.; ACOSTA, J. A. Assessment of metals behavior in industrial soil using sequential extraction, multivariable analysis and a geostatistical approach. *Journal of geochemical Explorations*, v. 172, p. 174–183, 2017. Citado 7 vezes nas páginas 28, 29, 47, 49, 53, 55 e 57.
- GAO, L.; GAO, B.; ZHOU, Y.; XU, D.; SUN, K. Predicting remobilization characteristics of cobalt in riparian soils in the miyn reservoir prior to water retention. *Ecological indicators*, v. 80, p. 196–203, 2017. Citado na página 67.
- GARCIA-CONTRERAS, R.; ARGUETA-FIGUERO, L.; MEJARUBALCAVA, C.; JIMENEZ-MARTINEZ, R.; CUEVAS-GUAJARDO, S.; MENDIETA-ZERON, P. A. S.-R. H. Perspectives for the use of silver nanoparticles in dental practice. *International Dental Journal*, v. 61, n. 6, p. 297–301, 2011. Citado na página 26.
- GHANBARIAN, B.; HUNTB, A. G.; EWINGC, R. P.; SAHIMID, M. Tortuosity in porous media: A critical review. *Soil Science Society of America Journal*, v. 77, n. 5, p. 1461–1477, set. 2013. Citado na página 51.
- GOMES, L. E. O.; CORREA, L. B.; Sá, F.; NETO, R. R.; BERNARDINHO, A. F. The impacts of the samarco mine tailing spill on the rio doce estuary, eastern, brazil. *Marine Pollution Bulletin*, April 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.056>. Citado na página 23.
- GRYGO-SZYMANKO, E.; TOBIASZ, A.; WALAS, S. Speciation analysis and fractionation of manganese: A review. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 80, p. 112–124, 2016. Citado na página 59.
- GUERRA, M. B. B.; TEANEY, B. T.; MOUNT, B. J.; ASSUNSKIS, D. J.; JORDAN, B. T.; BARKER, R. T.; SANTOS, E. E.; SHAEFER, C. E. G. R. Post-catastrofe analysis of the fundão tailings dam failure in the doce river sistem, southeast brazil: Potentially toxic elements in affected soils. *Water Air Soil Pollution*, v. 228, n. 252, June 2017. Citado 4 vezes nas páginas 18, 23, 42 e 46.
- GUO, W.; LIU, X.; LIU, Z.; LI, G. Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around dongjiang harbor, tianjin. *Procedia Environmental Sciences*, v. 2, p. 729–736, 2010. Citado na página 76.
- HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. *Water Research*, v. 14, p. 975–1001, 1980. Citado 5 vezes nas páginas 15, 30, 31, 38 e 39.
- HEMOND, H. F.; FECHNER-LEVY, E. J. *Chemical fate and transport in environment*. 2. ed. San Diego, California, USA: American Press, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

- HIRANO, S. C.; NAGY, L. K.; FRACAROLLI, J. A. Soil loss estimate in the area affected by the dam rupture, mariana-mg, brazil. *International Journal of Food and Biosystems Engineering*, v. 6, n. 1, p. 1–7, October 2017. ISSN 2408-0675. Citado na página 23.
- HUSSON, O. Redox potential (eh) and ph as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant and Soil*, v. 362, p. 389–417, set. 2013. Citado na página 41.
- IBAMA. *Laudo Técnico Preliminar Impactos ambientais decorrentes do desastreenvolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais*. [S.l.], November 2015. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 23.
- IBGE. *Mapa de Solos do Brasil*. 2018. Disponível em: <https://mapas.ibge.gov.br/tematicos/solos>. Citado na página 23.
- IKEM, A.; EGIEBOR, N. O.; NYAVOR, K. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee lake, southeastern USA. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 149, p. 51–75, maio 2003. Citado 3 vezes nas páginas 15, 31 e 39.
- JAIN, M. K.; DAS, A. Impact of mine waste leachates on aquatic environment: A review. *Curr Polution Rep.*, February 2017. Citado na página 17.
- JORDAO, C.; PEREIRA, J.; JHAM, G. Chromium contamination in sediment, vegetation and sh caused by tanneries in the state of minas gerais, brazi. *Sci. Total Environ, Elsevier*, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 44.
- KAHKHA, M. R. R.; BAGHERI, S.; NOORI, R.; PIRI, J.; JAVAN, S. Examining total concentration and sequential extraction of heavy metals in agricultural soil and wheat. *Pol. J. Environ. Stud.*, v. 26, n. 5, p. 2021–2028, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 73.
- KIM, E. J.; YOO, J. C.; BAEK, K. Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: Sequential extraction and mineralogical investigation. *Environmental Pollution*, v. 186, p. 29–35, 2014. Citado na página 63.
- 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. Citado na página 42.
- KOVAC, K.; HALÁS, G.; TAKACS, A.; HELTOI, G.; SZÉLES, E.; GYORI, Z.; HORVÁTH, M. Study of ultrasound-assisted sequential extraction procedure for potentially toxic element content of soils and sediments. *Microchemical Journal*, v. 136, p. 80–84, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 28, 47 e 55.
- KUMAR, M.; RAMANATHAN, A. Vertical geochemical variations and speciation studies of As, Fe, Mn, Zn and Cu in the sediments of the central gangetic basin: Sequential extaction and statistical approach. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 183, n. 15, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 59, 63 e 71.
- LABGEST. *Bacia do Rio Doce terá centro de desenvolvimento*. nov. 2014. Disponível em: www.labgest.com.br. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 22.

- LIANG, G.; ZHANG, B.; LIN, M.; WU, S.; HOU, H.; ZHANG, J.; QIAN, G.; HUANG, X.; ZHOU, J. Evaluation of heavy metal mobilization in creek sediment: Influence of redox values and ambient environmental factors. *Science of the Total Environment*, v. 607, p. 1339–1347, 2017. Citado na página 71.
- LOPES, L. M. N. O rompimento da barragem de Mariana e seus impactos socioambientais. *Sinapse Múltipla*, v. 5, n. 5, June 2016. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 20.
- MA, J.; LEI, H. G. M.; ZHOU, X.; LI, F.; YU, T.; WEI, R.; ZHANG, H.; ZHANG, X.; WU, Y. Arsenic adsorption and its fractions on aquifer sediment: Effect of pH, arsenic species, and iron/manganese minerals. *Water Air Soil Pollution*, v. 226, n. 260, 2015. Citado na página 63.
- MAANAN, M.; SADDIK, M.; MAANAN, M.; CHAIBI, M.; ASSOBEI, O.; ZOURARAH, B. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of nador lagoon, morocco. *Ecological Indicators*, v. 48, p. 616–626, 2015. Citado na página 73.
- MATSCHULLAT, J.; BORBA, R. P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B. R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the iron quadrangle, brazil. *Applied Geochemistry*, v. 15, n. 2, p. 181–190, February 2000. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00039-6). Citado na página 17.
- MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. *Química e mineralogia do solo*. 1. ed. Viçosa, MG: Sociedade brasileira de ciência do solo, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 40, 41 e 44.
- MESSLER, G. L.; FISCHER, P. D.; TARR, D. A. *Química inorgânica*. 5. ed. [S.l.]: Pearson, 2014. ISBN 978-85-430-0029-9. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 53.
- MOEDA, S. da. *Estratigrafia do Quadrilátero ferrífero*. maio 2014. Disponível em: <https://seliganageologia.wordpress.com/2014/05/13/estratigrafia-do-quadrilatero-ferrifero/>. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 16.
- MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; KIEHL, J. de C.; PAULETTI, V.; MARTINETTO, L. Chemical forms in soil and availability of manganese and zinc to soybean in soil under different tillage systems. *Soil & Tillage Research*, v. 163, p. 41–53, 2016. Citado na página 59.
- MORGENSTERN, N.; VICK, S. G.; WATTS, B. D.; VIOTTI, C.; ATKINSON, G.; WONG, I. *The Fundão tailings dam investigation*. August 2016. Disponível em: fundaoinvestigation.com. Citado 3 vezes nas páginas 7, 20 e 21.
- MOTTA, A. C. V.; MELO, V. F. Química dos solos ácidos. In: _____. *Química e mineralogia do solo*. [S.l.]: Sociedade Brasileira de ciência do solo, 2009. cap. XVII, p. 313–381. Citado na página 41.
- MUSACCO-SEBIO, R.; SAPORITO-MAGRINA, C.; ACOSTA, J. M.; BOVERIS, A.; REPETTO, M. G. Iron and copper toxicity in rat liver: A kinetic and holistic overview. *Liver Research*, v. 2, n. 1, p. 9–13, 2017. ISSN 2379-4038. Citado na página 24.
- NEJAD, F. H.; RASTMANESH, F.; ZARASVANDI, A. Contamination assessment of heavy metals in the soils around khouzestan steel company (ksc) (ni, mn, pb, fe, zn, cr). *Journal of Economic Geology*, v. 8, n. 2, p. 415–429, 2017. Citado na página 73.

- NENATI, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R.; SOBHANZADEH, E. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 402–410, 2011. Citado na página 67.
- NOH, J. S.; SCHWARTZ, J. A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 130, n. 1, p. 157–164, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 44.
- NORDSTROM, D.; WILDE, F. Field measurements: Oxidation-reduction potential (electrode method). In: _____. *Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations*. [S.l.]: U. S., 2005. v. 9, cap. A6. Citado na página 41.
- ORDIALES, E. G.; COVELLI, S.; ESBRI, J. M.; LOREDO, J.; HIGUERAS, P. L. Sequential extraction procedure as a tool to investigate the geochemistry and potential geoavailability of dam sediments (almadén mining district, Spain). *Catena*, v. 147, p. 394–403, 2016. Citado na página 71.
- PALLEIRO, L.; PATINHA, C.; RODRÍGUEZ-BLANCO, M. L.; TABOADA-CASTRO, M. M.; TABOADA-CASTRO, M. T. Aluminum forms in soil phase of soils developed over schists as a function of land use. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 47, p. 90–96, 2016. Citado na página 61.
- PALLEIRO, L.; PATINHA, C.; RODRIGUES-BLANCO, M. L.; TABOADA-CASTRO, M. M.; TABOADA-CASTRO, M. T. Aluminum fractionation in acidic soils and river sediments in the Upper Mero basin (Galicia, NW Spain). *Environmental Geochemistry and Health*, v. 40, p. 1803–1815, 2018. Citado na página 61.
- PANDEY, M.; PANDEY, A. K.; MISHRA, A.; TRIPATHI, B. D. Assessment of metal species in river Ganga sediment at Varanasi, India using sequential extraction procedure and SEM-EDS. *Chemosphere*, v. 134, p. 466–474, 2015. Citado na página 59.
- PARKER, J. G.; ZELAZNY, L. W.; SAMPATH, S.; HARRIS, W. G. A critical of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 43, p. 668–673, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 44.
- PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. C. *Circular 76*. s. l. Londrina - Pr, 1992. 38p. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- PERIN, G.; CRABOLEDDA, L.; LUCCHESI, L.; ORIO, A. A. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic sea. a new approach for environmental toxicity determination. *Heavy Metals in the Environment*, v. 2, p. 454–466, set. 1985. Citado na página 37.
- PORTO, M. F. S. The tragedy of mining and development in Brazil: public health challenges. *Cadernos de saúde pública*, v. 32, n. 2, February 2016. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 20.
- QUEIROZ, H. M.; NOBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ALMEIDA, L. S.; ROMERO, T. B.; SANTAELLA, S. T.; BERNARDINHO, A. F.; OTERO, X. L. The samarco mine tailing disaster : A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of the Total Environment*, v. 637-638, p. 498–506, 2018. Citado na página 69.

- REBELO, F. M.; CALDAS, E. D. Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants. *Environmental Research*, v. 151, p. 671–688, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- REIS, D. A.; SANTIAGO, A. F.; NASCIMENTO, L. P.; ROESER, H. M. P. Influence of environmental and anthropogenic factors at the bottom sediments in a doce river tributary in brazil. *Environ Sci Pollut Res*, v. 24, p. 745–7467, 2017. Citado na página 22.
- REMEIKAITÈ-NIKIENÈ, N.; GARNAGA-BUDRÈ, G.; LUJANIENÈ, G.; JOKSAS, K.; STANKEVICIUS, A.; MALEJEVAS, V.; BARISEVICIUTÈ, R. Distribution of metals and extent of contamination in sediments from the south-eastern baltic sea (lithuanian zone). *Oceanologia*, v. 60, n. 2, p. 193–206, abr. 2018. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 73.
- RIBEIRO, L. N. *Geografia no vestibular*. 2018. Disponível em: (geografianovestibular.wordpress.com). Citado 2 vezes nas páginas 7 e 22.
- RINKLEBE, J.; SHAHEEN, S. M. Assessing the mobilization of cadmium, lead, and nickel using a seven-step sequential extraction technique in contaminated floodplain soil profiles along the central elbe river, germany. *Water Air Soil Pollut*, v. 225, n. 2039, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 29, 30, 49, 55 e 57.
- RIZO, O. D.; GONZALEZ, F. B.; LOPEZ, J. O. A.; ALPÍZAR, O. D. Heavy metal levels in dune sands from matanzas urban resorts and varadero beach (cuba): Assessment of contamination and ecological risks. *Marine Pollution Bulletin*, v. 101, n. 2, p. 961–964, 2015. Citado na página 73.
- RODGERS, K. J.; HURSTHOUSE, A.; CUTHBERT, S. The potential of sequential extraction in the characterisation and management of wastes from steel processing: A prospective review. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, v. 12, p. 11724–11755, 2015. Citado na página 28.
- ROESER, H. M. P.; ROESER, P. A. O quadrilatero ferrifero - MG, brasil: Aspectos sobre sua historia, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados. *Geonomos*, v. 1, n. 18, p. 33–37, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 28.
- SAHUQUILLO, A.; RIGOL, A.; RAURET, G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 3, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 29.
- SAMARCO. *Processo produtivo*. <http://relatoweb.com.br/samarco/www/pt/processo-produtivo.html>: [s.n.], 2018. Disponível em: (http://relatoweb.com.br/samarco/www/pt/processo-produtivo.html). Citado na página 17.
- SANTOLIN, C. V. A.; CIMINELLI, V. S. T.; NASCENTES, C. C.; WINDMOLLER, C. C. Distribution and environmental impact evaluation of metals in sediments from the doce river basin, brazil. *Environ Earth Sci*, v. 74, p. 1235–1248, 2015. Citado na página 44.
- SANTOS, H. D.; JACOMINE, P. T.; ANJOS, L. D.; OLIVEIRA, V. D.; OLIVEIRA, J. D.; COELHO, M. R.; CUNHA, T. D. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Brasília, DF, 2006. v. 2. Citado na página 44.

SEDRU. *Avaliação dos efeitos e dedobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana - MG*. Belo Horizonte (MG), Fevereiro 2016. Citado 3 vezes nas páginas 14, 19 e 23.

SEGURA, F. R.; NUNES, E. A.; PANIZ, F. P.; PAULELLI, A. C. C.; RODRIGUES, G. B.; BRAGA, G. V. L.; FILHO, W. 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). *Environment Pollution*, n. 218, August 2016. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.005](http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.005). Citado 2 vezes nas páginas 14 e 23.

SHAHEEN, S. M.; KWON, E. E.; BISWAS, J. K.; TACK, F. M. G.; OK, Y. S.; RINKLEBE, J. Arsenic, chromium, molybdenium, and selenium: Geochemical fractions and potential mobilization in riverine soil profiles originating from Germany and Egypt. *Chemosphere*, v. 180, 2017. Citado na página 63.

SHERENE, T. Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. *Biological Forum - An International Journal*, v. 2, n. 2, p. 112–121, 2010. ISSN 0975-1130. Citado na página 57.

SILVA, A.; CAVALCANTE, L.; FABRIS, J.; R.F.JúNIOR; BARRAL, U. M.; FARNEZI, M. de M.; VIANA, A.; ARDISSON, J.; FERNANDEZ-OUTONO, L. E.; SILVA, L.; L.; STUMPF, H. O.; BARBOSA, J. B. S.; SILVA, L. C. da. 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*, v. 5, n. 2, p. 44–53, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 44.

SILVA, F. da; ARAUJO, F.; TEIXEIRA, M.; GOMES, R.; KRUGER, 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. Citado na página 42.

SOLIMAN, N. F.; ZOKM, G. M. E.; OKBAH, M. A. Risk assesment and chemical fractionation of selected elements insurface sediments from Lake Qarun, Egypt using modified bcr technique. *Chemosphere*, v. 191, p. 262–271, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 71.

SPOSITO, G. The operational denition of the zero point of charge in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 45, p. 292–297, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 44.

SUNGUR, A.; SOYLAK, M.; YILMAZ, E.; YILMAZ, S.; OZCAN, H. Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: The relationship between soil properties and heavy metal fractions. *Soil and Sediment Contamination*, n. 24, p. 1–15, 2015. ISSN 1549-7887. Citado 7 vezes nas páginas 28, 29, 47, 49, 51, 53 e 57.

SUNGUR, A.; SOYLAK, M.; YILMAZ, S.; ÖZCAN, H. Determination of heavy metals in sediments of the ergene river by bcr sequential extraction method. *Environ Earth Sci*, v. 72, p. 3293–3305, 2014. Citado 9 vezes nas páginas 29, 47, 49, 51, 53, 55, 57, 59 e 71.

TAKENO, N. *Atlas of Eh-pH diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases*. [S.l.], maio 2005. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 44.

- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979. Citado na página 29.
- TOMAS, R. P.; URE, A. M.; DAVIDSON, C. M.; LITTLEJOHN, D.; GAURET, G.; RUBIO, R.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, v. 286, p. 423–429, 1994. Citado na página 36.
- TONIETTO, A. E. *Especiação química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Iraí: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas*. Disserta (mathesis) — Universidade Federal do Paraná, fev. 2006. Citado na página 28.
- TUNCAK, B. Lessons from the saamarco disaster. *Business and Human Rights Journal*, v. 2, n. 1, p. 157–162, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 14, 19 e 20.
- URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P. H.; MUNTAUS, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *Inrem. J Envirn. And Chem.*, v. 51, p. 135–152, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 36.
- XU, X.; CHEN, C.; ZHAO, P. W. R. K. F. J. Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides. *Environmental Pollution*, v. 231, p. 37–47, 2017. Citado na página 63.
- YOUSEFI, S.; ARDEJANI, F. D.; KARAMOOZIAN, M. Z. M. The speciation of cobalt and nickel at mine waste dump using improved correlation analysis: a case study: of Saecheshmeh copper mine. *Environment, Development and Sustainability*, v. 17, p. 1065–1084, 2015. Citado na página 67.
- YVANES-GIULIANI, Y. A. M.; WAITE, T. D.; COLLINS, R. N. Exchangeable and secondary mineral rective pools of aluminium in coastal lowland acid sulfate soils. *Science of the total Environment*, v. 485-486, p. 232–240, 2014. Citado na página 61.
- ZHAO, S.; FENG, C.; YANG, Y.; NIU, J.; CHEN, Z. Risk assessment of sedimentary metals in the yangtze estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods. *Journal of Hazardous Materials*, v. 241-242, p. 164–172, 2012. Citado 6 vezes nas páginas 31, 39, 42, 73, 76 e 78.

Apêndice A – Coletas



Figura 28 – Rio Doce atingido e coletas realizadas.

Apêndice B – Caracterização físico-química

Tabela 7 – EDXRF para as amostras de solo, resultado em %.

Elemento	SL0	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	LAMA
Si		54,5	34,2	31,1	30,9	30,1	45,9	38,0	33,2	39,0
Fe		33,7	30,2	35,4	34,6	25,3	23,0	29,4	36,7	53,9
Al		7,22	19,9	21,3	23,7	23,8	18,4	22,3	13,8	5,65
Mn		2,64	0,271	0,472	0,636	0,387	0,272	0,456	0,404	0,174
K		1,11	13,39	3,90	2,94	2,68	7,47	5,82	1,51	0,375
Ti		0,494	1,11	3,11	2,40	2,41	2,76	2,23	10,1	–
Ba		–	0,632	1,34	1,02	0,954	–	–	–	–
Ca		0,049	–	3,03	3,34	3,13	1,60	1,20	1,36	0,206

– não detectado

Tabela 8 – EDXRF para as amostras de sedimento; resultado em %.

0-5 cm									
Elemento	SD0	SD1	SD2	SD3	SD4	SD5	SD6	SD7	SD8
Si	34,9	60,2	65,2	80,1	41,3	35,1	29,1	29,2	26,4
Fe	39,0	31,8	28,0	19,0	43,6	41,2	50,0	38,3	45,3
Al	18,9	5,63	5,31	–	12,2	18,2	16,5	24,3	21,8
Mn	–	1,67	0,094	0,104	0,267	0,363	0,441	0,568	0,339
K	5,90	0,387	1,39	0,386	1,33	2,372	2,29	3,70	2,70
Ti	1,22	–	–	–	–	1,47	1,04	1,87	1,47
Ca	–	–	–	–	0,354	0,650	0,510	0,731	0,531

5-10 cm									
Elemento	SD0	SD1	SD2	SD3	SD4	SD5	SD6	SD7	SD8
Si	32,6	21,86	36,7	38,9	37,0	52,2	58,4	36,8	33,7
Fe	38,3	76,5	62,9	61,0	30,04	23,8	14,82	26,1	30,7
Al	22,5	–	–	–	26,4	19,0	12,1	29,2	27,0
Mn	–	0,887	0,142	0,135	0,628	0,186	0,175	0,382	0,237
K	5,53	0,136	0,236	–	2,67	2,80	4,50	3,74	2,74
Ti	1,01	0,635	–	–	1,56	1,36	1,17	1,72	1,90
Ca	–	–	–	–	0,709	0,470	1,75	0,642	0,545

– não detectado