



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CECÍLIA ESTIMA SACRAMENTO DOS REIS

**MÉTODO MONTE CARLO PARA SIMULAÇÃO DE TRANSPORTE E
DESTINAÇÃO DE METAIS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO
DOCE:
UM ESTUDO DE CASO**

Londrina
2022

CECÍLIA ESTIMA SACRAMENTO DOS REIS

**MÉTODO MONTE CARLO PARA SIMULAÇÃO DE TRANSPORTE E
DESTINAÇÃO DE METAIS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO**

DOCE:

UM ESTUDO DE CASO

Tese de Doutorado apresentada a Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do título de Doutora em Química no Programa de Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe

Londrina
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Reis, Cecília Estima Sacramento dos.

Método Monte Carlo para simulação de Transporte e destinação de metais na Bacia Hidrográfica do Rio Doce: Um estudo de caso / Cecília Estima Sacramento dos Reis. - Londrina, 2022.
94 f.

Orientador: Maria Josefa Santos Yabe.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.
Inclui bibliografia.

1. Mobilidade de metais potencialmente tóxicos - Tese. 2. Simulação matemática - Tese. 3. Mineração - Tese. 4. Avaliação ambiental - Tese. I. Yabe, Maria Josefa Santos. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

CECÍLIA ESTIMA SACRAMENTO DOS REIS

**MÉTODO MONTE CARLO PARA SIMULAÇÃO DE TRANSPORTE E
DESTINAÇÃO DE METAIS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO**

DOCE:

UM ESTUDO DE CASO

Tese de Doutorado apresentada a Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do título de Doutora em Química no Programa de Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Aníbal da Fonseca Santiago
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Lucio César de Almeida
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Taufik Abrão
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, Março de 2022.

*Dedico este trabalho à minha
família e aos meus amigos por
seu amor e apoio incondicionais.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade da vida e da constante evolução.

À minha mãe por me amparar e amar incondicionalmente e por compreender a minha ausência nos últimos anos. Mãe, te amo!

Ao meu pai, pelo amor, pelas orações e pelo auxílio para que eu pudesse concluir esta etapa da jornada acadêmica.

À toda minha família, em especial às minhas irmãs, Olívia e Maria, à afilhada Isabela, à sobrinha Renata e aos meus padrinhos Maria Cecília e Flávio por sempre confiarem em meu potencial e me fortalecerem nos momentos difíceis.

À Prof^{ra}. Dr^a. Maria Josefa Santos Yabe por sua excelente orientação, pelos conselhos, por acreditar em minha capacidade, por me acolher desde o meu primeiro dia na Universidade, e também por sua grande amizade e pelo exemplo de pessoa e profissional que é para mim. Muito obrigada!

Ao Prof. Dr. Taufik Abrão pelos valiosos ensinamentos sobre modelagem e simulação matemática, fundamentais para este estudo.

Aos colegas do LEEIMA pelo convívio alegre, pelos importantes questionamentos e pela participação nas etapas desta pesquisa, desde as coletas ao tratamento dos dados. Meu agradecimento especial à Barbara Lunardelli Kroetz e à Emilli Frachini pelo incansável auxílio, pelo companheirismo e pela forte amizade que construímos ao longo destes anos.

Aos doutores Aníbal Santiago, Gizilene Carvalho, Lucio Almeida e Taufik Abrão por participarem da comissão examinadora deste trabalho.

À Universidade Estadual de Londrina e ao Programa de Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO pela oportunidade de realização deste estudo.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica e também aos meus alunos por me ensinarem a amar ainda mais a minha profissão a cada dia.

À família Lunardelli, minha família em Londrina, e à minha amiga Hágata Cremasco, agradeço pela atenção, carinho, alegria, apoio com que sempre me receberam. Gratidão sempre!

A todos que contribuíram de alguma forma para minha formação: Muito obrigada!

REIS, Cecília Estima Sacramento dos. **Método Monte Carlo para simulação de transporte e destinação de metais na bacia hidrográfica do Rio Doce:** Um estudo de caso. 94 f. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

RESUMO

A bacia hidrográfica do Rio Doce tem como atividades principais a agropecuária, a pesca e a mineração de ferro. Em 2015, o rompimento da barragem de Fundão liberou 60 milhões de m³ de resíduo de mineração de ferro, rico em metais potencialmente tóxicos (MPT). Considerando a necessidade de conhecer o comportamento dos MPT e o impacto gerado, o objetivo deste estudo foi avaliar o transporte e a destinação de alumínio, cobre, chumbo, manganês e prata na Bacia Hidrográfica do Rio Doce por simulação matemática utilizando o método Monte Carlo. A caracterização da água e do sedimento, além da quantificação de MPT forneceu dados de entrada para a simulação de transporte pela Simulação Monte Carlo (SMC). Amostras de sedimento foram submetidas à extração sequencial para quantificação de MPT como trocável, ligada a óxidos e à MO. Descargas de esgoto doméstico sem tratamento em fluxo contínuo na bacia aportam quantidade expressiva de MO que, somada a outras condições ambientais, promove a mobilização de MPT para a fase líquida. A agregação de MO ao longo da bacia com taxa de decomposição foi estabelecida como uma inovação no modelo matemático. Os resultados mostraram uma evolução da concentração do MPT, desde a nascente do Rio Gualaxo do Norte (P0) à foz do Rio Doce (P8), com impacto maior simulado em locais de maior aporte de MO, com aumento significativo da concentração mobilizada no final da bacia (P8). A fração trocável mostrou que prata e manganês são espécies químicas eminentemente móveis. Embora chumbo, cobre e alumínio estabeleçam interações mais fortes com a fase sólida, ficando retidos sobre OM e óxidos de Fe-Mn, sua mobilização pode ser prevista ao longo da bacia. Portanto, a simulação matemática com variáveis estocásticas como a quantidade de OM incorporada na bacia é uma ferramenta importante para prever a mobilização de MPT resultante, não apenas de um desastre ambiental pontual, mas das alterações nas águas da bacia ao longo do tempo. Sob adição máxima simulada de OM (60 mg kg⁻¹), a SMC prevê duplicação da concentração total de MPT, exceto para manganês, com 20% de aumento em relação ao valor simulado para condição atual da bacia.

Palavras-chave: mobilidade de metais potencialmente tóxicos; simulação matemática; extração sequencial; mineração; avaliação ambiental; matéria orgânica.

REIS, Cecília Estima Sacramento dos. **Monte Carlo simulation method for transport and fate of metals in the doce river watershed: A case study.** 94 p. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

The Doce River watershed has agriculture, fishing, and iron mining as its primary activities. In 2015, the Fundão dam breakdown released 60 million m³ iron mining residue, rich in potentially toxic metals (PTM). Considering the need to know the behavior of PTM and the impact generated, the objective of this study was to evaluate the transport and destination of aluminum, copper, lead, manganese and silver in the Doce River Watershed by mathematical simulation using the Monte Carlo method. Water and sediment characterization and PTM provided input data for the transport simulation by the Monte Carlo Simulation (MCS). Sediment samples were submitted to sequential extraction to quantify PTM as exchangeable, bound to oxides, and OM. Discharges of untreated domestic sewage in continuous flow in the basin provide a significant amount of OM, which, added to other environmental conditions, promotes the PTM mobilization to the liquid phase. The OM input along the basin with decomposition rate is an innovative contribution to the mathematical model. The results showed an evolution of the PTM concentration, from Gualaxo do Norte headwater (P0) to Doce River mouth (P8), with a more significant impact simulated in sites of greater OM input, with a significant increase in the concentration mobilized at the end of the basin (P8). The exchangeable fraction showed that silver and manganese are eminently mobile Chemical species. Although lead, copper, and aluminum establish stronger interactions with the solid phase, retained on OM and on Fe-Mn oxides, their mobilization can be predicted along the basin. Therefore, mathematical simulation with stochastic variables such as the amount of OM incorporated in the basin is essential to predicting the PTM mobilization resulting from a one-off environmental disaster and of changes in basin waters over time. Under maximum simulated OM addition (60 mg kg⁻¹), the MCS predicts a total PTM concentration twice as high, except for manganese, with a 20% increase concerning the simulated value for the current condition of the basin.

Key words: mobility of potentially toxic metals; mathematical simulation; sequential extraction; mining; environmental assessment; organic matter.

Lista de Figuras

Figura 1 – Calha principal da bacia hidrográfica do Rio Doce. Adaptada de (ANA, 2017)	17
Figura 2 – Pontos de amostragem ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce. Adaptada de (ANA, 2017; GOOGLE, 2017).	24
Figura 3 – Esquema dos procedimentos de extração sequencial	27
Figura 4 – Mecanismos e interações considerados na SMC para dois pontos de coleta consecutivos (por exemplo P2 e P3).	30
Figura 5 – Fator de <i>fading</i> para a MO na água considerando os pontos de coleta ao longo dos 700 Km do Rio Doce ($P_0, P_1, P_2, \dots, P_8$)	33
Figura 6 – Efeito cumulativo da MO na água nos pontos subsequentes considerando o fator de <i>fading</i> para a MO na água considerando os pontos de coleta ao longo dos 700 Km do rio Doce ($P_0, P_1, P_2, \dots, P_8$)	34
Figura 7 – Concentração de chumbo na água do Rio Doce com aproximação polinomial de terceira ordem ($n=3$).	40
Figura 8 – Concentração de prata (Ag) na água do Rio Doce com aproximação polinomial de sexta ordem ($n=6$)	41
Figura 9 – Concentração de alumínio (Al) na água do Rio Doce com aproximação polinomial de quinta ordem ($n=5$)	41
Figura 10 – Concentração de manganês (Mn) na água do Rio Doce com aproximação polinomial de sexta ordem ($n=6$)	42
Figura 11 – Concentração de cobre (Cu) na água do Rio Doce com aproximação polinomial de sexta ordem ($n=6$)	42
Figura 12 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=3$) para chumbo (Pb) e 200 realizações.	43
Figura 13 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=3$) para chumbo (Pb).	44
Figura 14 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=6$) para prata (Ag) e 200 realizações	45
Figura 15 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=6$) para prata (Ag)	46

Figura 16 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial (n=5) para alumínio (Al) e 200 realizações	47
Figura 17 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial (n=5) para alumínio (Al)	47
Figura 18 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial (n=6) para manganês (Mn) e 200 realizações	48
Figura 19 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial (n=6) para manganês (Mn)	49
Figura 20 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial (n=6) para cobre (Cu) e 200 realizações	50
Figura 21 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial (n=6) para cobre (Cu)	50
Figura 22 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Pb depositado), 3-2 (Pb trocável), 3-3 (Pb ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Pb (K_d)).	51
Figura 23 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Ag depositado), 3-2 (Ag trocável), 3-3 (Ag ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Ag (K_d)).	53
Figura 24 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Al depositado), 3-2 (Al trocável), 3-3 (Al ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Al (K_d)).	54
Figura 25 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Mn depositado), 3-2 (Mn trocável), 3-3 (Mn ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Mn (K_d)).	55
Figura 26 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Cu depositado), 3-2 (Cu trocável), 3-3 (Cu ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Cu (K_d)).	56
Figura 27 – Comportamento do chumbo (Pb) considerando o somatório dos três termos do modelo	57
Figura 28 – Comportamento da prata (Ag) considerando o somatório dos três termos do modelo	58
Figura 29 – Comportamento do alumínio (Al) considerando o somatório dos três termos do modelo	58

Figura 30 – Comportamento do manganês (Mn) considerando o somatório dos três termos do modelo	59
Figura 31 – Comportamento do cobre (Cu) considerando o somatório dos três termos do modelo	60
Figura 32 – Comportamento do chumbo (Pb) (somatório dos três termos) considerando adição crescente de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil abrupto e linear	61
Figura 33 – Comportamento da prata (Ag) (somatório dos três termos) considerando adição crescente de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil abrupto e linear	62
Figura 34 – Comportamento do alumínio (Al) (somatório dos três termos) considerando adição crescente de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil abrupto e linear	63
Figura 35 – Comportamento do manganês (Mn) (somatório dos três termos) considerando adição crescente de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil abrupto e linear	64
Figura 36 – Comportamento do cobre (Cu) (somatório dos três termos) considerando adição crescente de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil abrupto e linear	65
Figura 37 – Bandas de Confiança sobre a v.a. z quando o valor observado for igual $z = 10^{-v}$, com $v = 0$ para SMC baseada na aproximação Normal e intervalo de confiança IC= 95%.	71
Figura 38 – Parque das Andorinhas na Serra do Espinhaço - Ponto P_0	80
Figura 39 – Rio Gualaxo do Norte (Ponte) - Ponto P_1	81
Figura 40 – Bento Rodrigues - Ponto P_2	82
Figura 41 – Rio Doce (Ponte) - Ponto P_3	83
Figura 42 – Pingo d'Água - Ponto P_4	84
Figura 43 – Baguari - Ponto P_5	85
Figura 44 – Conselheiro Pena - Ponto P_6	86
Figura 45 – Colatina - Ponto P_7	87
Figura 46 – Regência (Linhares) - Ponto P_8	88
Figura 47 – Represa construída no local da antiga Bento Rodrigues	89
Figura 48 – Preparo das amostras de sedimento	89
Figura 49 – Diagrama de Pourbaix para chumbo	90
Figura 50 – Diagrama de Pourbaix para Prata	91
Figura 51 – Diagrama de Pourbaix para Alumínio	92
Figura 52 – Diagrama de Pourbaix para Manganês	93

Figura 53 – Diagrama de Pourbaix para Cobre 94

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Coordenadas dos pontos de coleta de sedimento de água na bacia hidrográfica do Rio Doce	23
Tabela 2 – Parâmetros de análise e de aquisição para quantificação de íons MPT por ICP-MS	29
Tabela 3 – Matéria orgânica (MOD, MO), potencial hidrogeniônico (pH) e potencial redox (Eh) dos compartimentos da bacia hidrográfica do Rio Doce	37
Tabela 4 – Valores adotados para os principais parâmetros utilizados no modelo de transporte de MPT da bacia hidrográfica do Rio Doce	38

Lista de Acrônimos

SMC	Simulação Monte Carlo
UEL	Universidade Estadual de Londrina
MO	Matéria Orgânica
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
ES	Espírito Santo
MG	Minas Gerais
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ANA	Agência Nacional de Águas
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IQA	Índice de Qualidade de Água
LMP	Limite Máximo Permitido
PIB	Produto Interno Bruto
MPT	Metal Potencialmente Tóxico

Conteúdo

	Conteúdo	10
1	INTRODUÇÃO	17
2	PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1	Amostragem	23
2.2	Caracterização das amostras	25
2.2.1	Sedimento	25
2.2.1.1	Potencial Hidrogeniônico (pH)	25
2.2.1.2	Potencial Redox (Eh)	25
2.2.1.3	Matéria Orgânica (MO)	25
2.2.2	Água	26
2.2.2.1	Potencial Hidrogeniônico (pH)	26
2.2.2.2	Potencial Redox (Eh)	26
2.2.2.3	Matéria Orgânica Dissolvida (MOD)	26
2.3	Extração sequencial no sedimento	27
2.3.1	Fração solúvel em ácido (Fração I)	27
2.3.2	Fração reduzível (Fração II)	28
2.3.3	Fração oxidável (Fração III)	28
2.3.4	Quantificação de metais potencialmente tóxicos nos extratos	28
2.4	Modelagem do Transporte de Metais Potencialmente tóxicos na Bacia Hidrográfica	29
2.5	Modelo de Transporte da Matéria Orgânica	32
2.5.1	Exemplo Ilustrativo – Efeito de Desvanecimento (<i>fading</i>) da MO	32
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.1	Caracterização da bacia hidrográfica do Rio Doce	36
3.2	Aplicabilidade Modelo de Transporte de Metais Potencialmente Tóxicos: SMC	37
3.2.1	Metais potencialmente tóxicos na água do Rio Doce	38

3.2.2	Distribuição dos metais potencialmente tóxicos nos termos do modelo	43
3.2.2.1	Metais potencialmente tóxicos no sedimento do Rio Doce (Decomposição do terceiro termo do modelo)	51
3.2.3	Concentração total das espécies potencialmente tóxicas na bacia hidrográfica do Rio Doce a partir da SMC	56
3.2.3.1	Predição da concentração total das metais potencialmente tóxicos a partir da adição local de MO	60
3.2.4	Comparação do comportamento dos metais potencialmente tóxicos a partir da Simulação Monte Carlo	65
3.3	Validação dos Resultados de Simulação Monte Carlo	66
3.3.1	Necessidade de delimitação no Número de Realizações SMC	68
3.3.2	Intervalo de Confiança (IC) e a Qualidade do Estimador	68
3.3.3	Procedimento para a Escolha do Número TRIALS na Simulação SMC	69
3.3.3.1	IC considerando Aproximação Normal (Gaussiana) para as Estimativas do Estimador	69
4	CONCLUSÕES	72
	BIBLIOGRAFIA	74

1 Introdução

Localizada na Região Sudeste do Brasil, a Bacia Hidrográfica do Rio Doce apresenta extensão total de 853 km distribuída entre os estados de Minas Gerais e Espírito Santo, com nascentes nas Serras da Mantiqueira e do Espinhaço, ambas em território mineiro, e foz no povoado de Regência, em Linhares (ES), onde atinge o Oceano Atlântico (Figura 1) (COELHO, 2009). A área de drenagem da Bacia do Rio Doce é de aproximadamente 86.000 km², sendo 86% da área pertencente ao Estado de Minas Gerais e o restante ao Espírito Santo. Desta forma, é considerada uma bacia de domínio federal (IGAM, 2015).

Figura 1 – Calha principal da bacia hidrográfica do Rio Doce. Adaptada de (ANA, 2017)



Dentre as atividades econômicas desenvolvidas ao longo da bacia, as principais são: agropecuária (reflorestamento, lavouras convencionais, cafeicultura, cana-de-açúcar, criação de gado, suinocultura); pesca; agroindústria (produção de álcool e açúcar); indústria (celulose, siderurgia e laticínios); mineração (ferro, manganês, bauxita e outros); usinas hidrelétricas, além de comércio e serviços de apoio às atividades industriais da região. No ano de 2005, a bacia do Rio Doce contribuiu com 13% e 9% do Produto Interno Bruto (PIB) total dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo respectivamente (PIRH, 2010).

A mineração de ferro, manganês e bauxita é atividade de destaque para a economia no Quadrilátero Ferrífero (REIS, 2019). Essa região montanhosa, com mais de 300 anos de exploração de minérios e mundialmente conhecida, apresenta área de 7.000 m² na porção centro-sudeste de Minas Gerais, abrangendo municípios como: Santa Bárbara, Ouro Branco,

Ouro Preto, Mariana, Congonhas, Itabirito, Brumadinho e Belo Horizonte (RUCHKYS; MACHADO, 2013). Nas porções sul e leste do Quadrilátero Ferrífero, o abastecimento público de água é, em geral, decorrente da captação da água da bacia do Rio Doce (BORBA et al., 2004; BARROS; JUNIOR, 2019).

As atividades agropecuárias e industriais, entre outras, bem como o assoreamento do leito dos rios podem ser fatores de grande impacto à qualidade da água. Criado em 1970 nos Estados Unidos pela *National Sanitation Foundation* e implementado no Brasil em 1975 pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), o Índice de Qualidade de Água (IQA) é hoje o principal indicador de qualidade de águas no país (ANA, 2021a) e tem como objetivo avaliar a qualidade da água bruta considerando seu uso para abastecimento público após tratamento. A avaliação realizada pelo IQA apresenta limitações, uma vez que não considera informações importantes para o abastecimento público como, por exemplo, a presença de metais e outras espécies potencialmente tóxicas (pesticidas p.ex.). São nove os parâmetros que compõem o IQA: oxigênio dissolvido, coliformes termotolerantes, potencial hidrogeniônico, demanda bioquímica de oxigênio, temperatura da água, nitrogênio total, fósforo total, turbidez e resíduo total (ANA, 2021a).

Segundo o relatório de Avaliação das Águas Superficiais em Minas Gerais, no ano de 2019, as águas da bacia hidrográfica do Rio Doce apresentaram predominantemente IQA médio (53% de ocorrência) e IQA bom (37% de ocorrência) (IGAM, 2021).

O enquadramento dos corpos d'água refere-se ao nível de qualidade a ser alcançado ou a ser mantido em um segmento de corpo d'água ao longo do tempo e deve ser considerado um instrumento de planejamento que garante a qualidade da água compatível com usos mais exigentes a que se destinem (ANA, 2021b). Apesar da grande relevância e dos diferentes usos das águas, a bacia hidrográfica do Rio Doce não apresenta proposta de enquadramento aprovada e, conforme o artigo 42 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005: "Enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2 [...]". Deste modo, a bacia do Rio Doce é considerada Classe 2, cuja água pode ser destinada ao abastecimento público, após tratamento convencional, à proteção de animais aquáticos, à irrigação e à recreação de contato primário (CONAMA, 2005; ANA, 2016).

Os padrões de qualidade da água na bacia podem ser alterados pelas atividades excessivas e/ou inadequadas, que geralmente ocasionam o assoreamento do leito dos rios, e pela degradação das águas decorrente do lançamento de esgoto doméstico nos rios. Estes problemas

atingem principalmente o baixo curso do Rio Doce, que recebe a carga de sedimentos provenientes das áreas a montante (PIRH, 2010). No estado de Minas Gerais, a mineração é uma atividade dominante e duas das maiores produtoras de minério de ferro têm suas unidades distribuídas na região da bacia do Rio Doce: a Vale e a Samarco.

O Brasil ocupa posição de destaque na produção mundial de minério de ferro e Minas Gerais é o estado responsável por 51% da quantidade de minério de ferro exportada (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2015; IBRAM, 2015). No período de 2001 a 2011, a produção de minérios, em geral, cresceu 550%, assim como sua contribuição no Produto Interno Bruto (PIB) que aumentou em aproximadamente 156%. Em 2011, a exportação total de minérios foi de aproximadamente US\$50 bilhões, sendo a mineração de ferro responsável por 84% desse valor (IBRAM, 2012; BITTENCOURT, 2013). Mesmo com queda, em 2020, a exportação mineral correspondeu a US\$32,5 bilhões e o minério de ferro teve 66% de participação no faturamento (IBRAM, 2020).

Para atender a grande demanda mundial, a produção de minério de ferro gera rejeito em abundância. Grande parte desse material, no Brasil, é disposta em amplas barragens de contenção a céu aberto que, à medida que recebem a carga de rejeitos, se tornam preocupantes passivos ambientais. Além de gerar impacto ambiental, as espécies químicas presentes na composição de resíduos de mineração podem ser prejudiciais à saúde da população das regiões abastecidas pela água (BARENYS et al., 2014; LI et al., 2014; LOPES et al., 2015; LOPES et al., 2016; SINGH et al., 2018).

Em 5 de novembro de 2015, ocorreu o rompimento da barragem de Fundão pertencente à mineradora Samarco, empresa cujos principais acionistas são a Companhia Vale do Rio Doce e a empresa anglo-australiana BHP Billinton. Neste desastre ambiental, considerado o maior do Brasil (GUERRA et al., 2017; SEGURA et al., 2016; FERNANDES et al., 2016), os resíduos de mineração de ferro foram liberados e atingiram o distrito de Bento Rodrigues, Mariana-MG, o Rio Gualaxo do Norte, o Rio do Carmo, seguindo pelo Rio Doce até sua foz no Espírito Santo, no vilarejo de Regência em Linhares.

Na composição química de resíduos de mineração de ferro, geralmente estão presentes materiais ricos em metais potencialmente tóxicos (MPT) (AKCIL; KOLDAS, 2006; GOMES et al., 2017) que sob forma livre nos sistemas hídricos podem ser complexados pelos compostos presentes nos sedimentos, uma vez que os sítios de interação da fase sólida podem reter diferentes contaminantes, sob mecanismos distintos. Entre eles: sorção, complexação e difusão (ESSINGTON, 2015; SPARKS, 2005). A retenção de íons metálicos poderá ocorrer

por complexação de esfera externa, de caráter predominantemente eletrostático, quando a interação íon-superfície ocorre pela intercalação de moléculas de água. Outro mecanismo muito importante de interação é a complexação de esfera interna, cujas ligações são predominantemente covalentes, com o íon metálico ligado diretamente à superfície (SPOSITO, 2008). A diferença na complexação está na distância entre o íon e a superfície, de 0,3 nm para esfera interna e 0,6 nm para esfera externa (ESSINGTON, 2015).

A retenção de chumbo (Pb) em compartimentos ambientais, como solos, está relacionada à presença de hidróxidos de ferro e de manganês e de matéria orgânica solúvel (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015; BALEEIRO et al., 2018; QUEIROZ et al., 2018). Nestes casos, os processos sortivos podem ser intensificados pelo aumento do pH do meio (PENDIAS, 2010; CHIBUIKE; OBIORA, 2014), favorecendo a formação de complexos de esfera externa com a matéria orgânica. Na água, o comportamento do chumbo também é dependente da matéria orgânica e do pH, além da concentração de sais de outros elementos (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015). As espécies móveis de chumbo podem precipitar, associando-se ao sedimento de fundo de rio e, em variando as condições da bacia, a espécie química pode ressuspender, compondo a coluna d'água por sua retenção nas partículas sólidas em suspensão. Desta forma, o sedimento de fundo de rio atua como um reservatório de chumbo, devendo ser considerado nos estudos de avaliação de contaminação de corpos hídricos por chumbo (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Na água, a prata (Ag) pode ocorrer sob diversas formas, associadas a espécies orgânicas ou inorgânicas. Quando presente em partículas em suspensão, a prata pode ser facilmente liberada e depositada no sedimento do rio. Portanto, como para o chumbo, forma-se um reservatório da espécie química no sedimento, aumentando o risco de contaminação por prata, que é tóxica mesmo em concentração baixa (PENDIAS, 2010; KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

A disponibilidade e a especiação de alumínio em compartimentos ambientais é governada por diversos fatores como pH, carbono orgânico dissolvido, matéria orgânica do solo e presença de espécies químicas como fósforo e enxofre. A interação do alumínio com a matéria orgânica foi observada tanto na fase sólida quanto líquida de solos, indicando que essa ligação é determinante para o comportamento e mobilidade da espécie metálica (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

O manganês ocorre geralmente em altas concentrações (acima de 1000 mg kg⁻¹) em sedimentos e sua principal forma encontrada é a espécie catiônica Mn²⁺. A mobilização

de manganês é resultado de alterações no ambiente, especialmente no que diz respeito a reações de oxidação-redução promovidas pela microbiota (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015; SPARKS, 2005). Por alterações de pH-Eh na água e no sedimento, as espécies de manganês presentes nos coloides podem ser facilmente transferidas para formas precipitadas nos sedimentos de fundo. Além disso, associações do tipo Mn-Fe podem estabelecer influência sobre o comportamento de outros metais na unidade ambiental (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

A toxicidade do cobre tem sido relatada tanto em ambientes aquáticos como terrestres. Em águas superficiais, a contaminação por cobre está associada à qualidade da água. Por isso, fatores como pH e quantidade de matéria orgânica podem ser determinantes na sua disponibilidade (HOANG et al., 2009; RYAN et al., 2009; RYAN et al., 2004). Em solos, o cobre geralmente está presente sob sua forma iônica hexa-hidratada que exibe alta afinidade por matéria orgânica e por componentes minerais da fase sólida. Por bioacumulação ou ação antropogênica o cobre pode atingir camadas subsuperficiais, ficando retido nos sítios sortivos da matéria orgânica, argilominerais e hidróxidos de ferro e manganês (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015). No caso de óxidos de ferro, a goetita é conhecida por sua alta capacidade de sorver íons cobre (PERELOMOV et al., 2004).

Para compreender a toxicidade de uma espécie química no sedimento, é necessário conhecer não apenas a concentração total da mesma, mas também a forma como ela se apresenta no sedimento bem como as interações estabelecidas. Para isso, ao longo dos anos, foram desenvolvidos métodos de extração sequencial para especiação e quantificação das formas do metal em um compartimento ambiental, avaliando a afinidade do metal para estabelecer interações com as diferentes frações do sedimento (TUZEN, 2003; ABDALLAH; MOHAMED, 2019). Embora os métodos de extração apresentem diferenças com relação ao número de frações extraídas e aos tipos de extratores, o conhecimento de três principais frações torna possível a avaliação da toxicidade de uma espécie no sistema ambiental, por considerar fases móveis e potencialmente móveis do metal. As frações solúvel (forma trocável), reduzível (forma ligada a óxidos de ferro e manganês) e oxidável (forma ligada à matéria orgânica) (URE et al., 1993; THOMAS et al., 1994) compõem um banco de dados e fornecem as informações necessárias para prever, a partir de simulação matemática, o transporte e a destinação da espécie química no ambiente.

Devido à escassez de dados produzidos por avaliações reais para EPT no Rio Doce, a Simulação Monte Carlo (SMC), método estocástico de análise que tem sido aplicado para

explicar a variabilidade de parâmetros na modelagem do transporte de poluentes em geral (BANSIDHAR et al., 2001; CORAZZA et al., 2012; KUANG et al., 2021; JIANG et al., 2021), será utilizada neste estudo para discutir o transporte e a destinação de espécies metálicas, de forma integrada, considerando os processos de sorção envolvidos. Serão considerados mecanismos de sorção de esfera interna e externa, e conseqüentemente o grau de mobilidade da espécie química em questão. Fatores como: pH e quantidade de matéria orgânica no sedimento e na água serão utilizados como parâmetros de entrada na simulação Monte Carlo.

Os parâmetros adotados devem ser capazes de oferecer resultados adequados não apenas na situação para a qual eles são calibrados, mas devem ser transferíveis a outras situações ou unidades ambientais, como por exemplo em diferentes áreas ou regiões, sem necessidade de alterações na estrutura do modelo; a denominada transferibilidade.

Considerando a ampla entrada de matéria orgânica, via descarga de esgoto doméstico sem tratamento adequado no Rio Doce, a hipótese deste estudo é que as espécies metálicas atualmente retidas no sedimento podem, por influência direta ou indireta (p. e. diminuição do pH) da matéria orgânica, ser mobilizadas continuamente. Assim, o impacto do desastre ocorrido em 5 de novembro de 2015 pode ser prolongado pelas sucessivas alterações da condição da bacia do Rio Doce. A aplicação da SMC permite criar cenários de adição de matéria orgânica em um ou mais pontos da bacia hidrográfica, considerando taxa de decomposição do material adicionado, bem como seu transporte para as localidades a jusante. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar o transporte e a destinação de metais potencialmente tóxicos na Bacia Hidrográfica do Rio Doce por simulação matemática utilizando o método Monte Carlo.

2 Parte Experimental

2.1 Amostragem

As amostras de sedimento de fundo de rio e de água foram coletadas cinco meses após o rompimento da Barragem de Fundão, em nove pontos distribuídos ao longo do Rio Gualaxo do Norte e da bacia hidrográfica do Rio Doce compreendendo os estados de Minas Gerais e Espírito Santo. Os pontos de coleta foram escolhidos tendo como base os pontos da bacia hidrográfica selecionados para o monitoramento realizado por órgãos ambientais após o rompimento da barragem de Fundão. A Tabela 1 apresenta as coordenadas para os pontos de coleta de sedimento e de água do rio para este estudo. A Figura 2 apresenta o mapa com a distribuição dos pontos de coleta (P0 a P8). O ponto P0 foi utilizado como referência de qualidade de sedimento e de água por não ter sido impactado pelo acidente e está situado no Parque das Andorinhas (Serra do Espinhaço), que é a nascente do Rio Gualaxo do Norte.

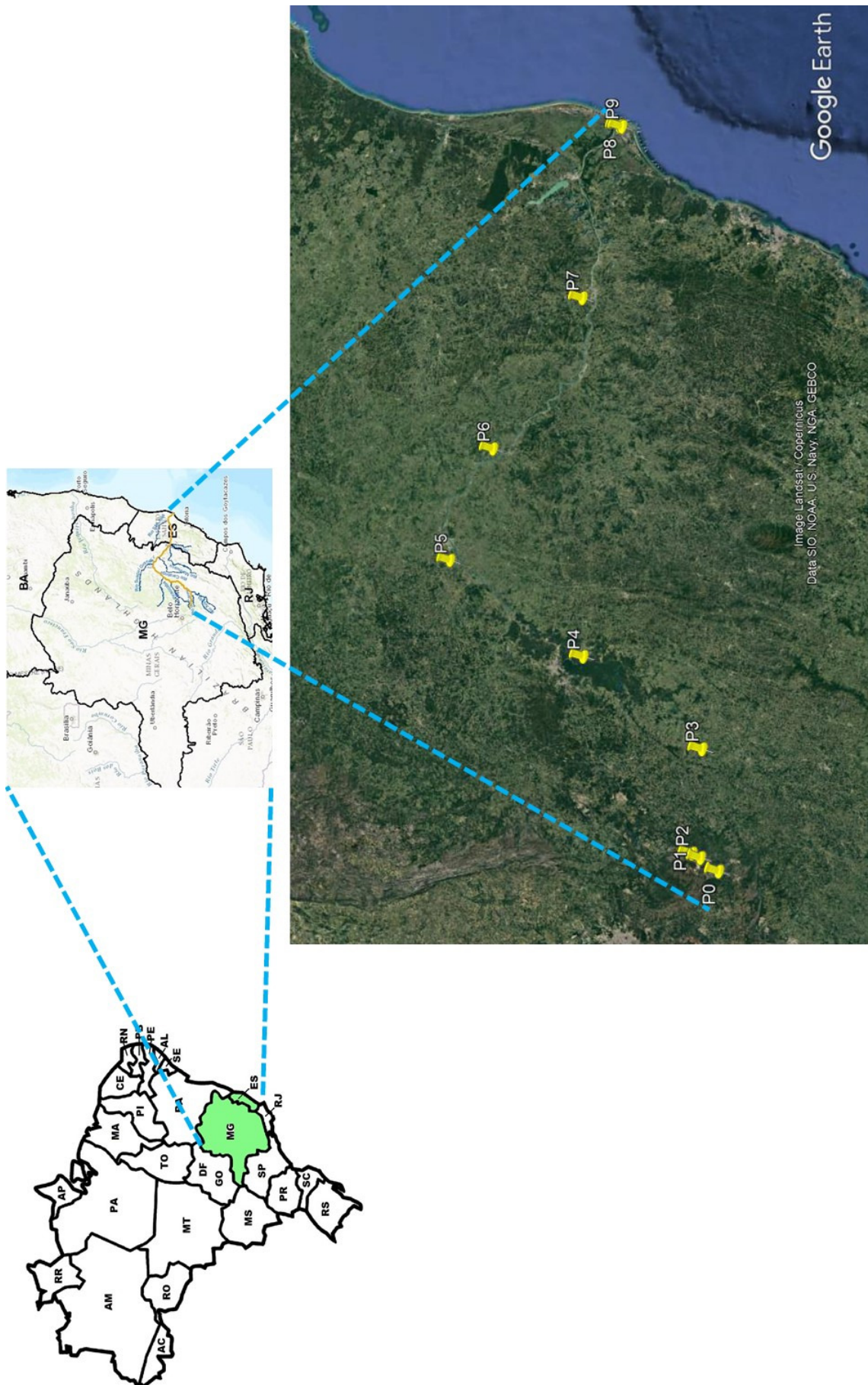
Tabela 1 – Coordenadas dos pontos de coleta de sedimento de água na bacia hidrográfica do Rio Doce

Ponto	Latitude	Longitude	Local
0	20°21'55.3"S	43°29'30.8"W	Serra do Espinhaço
1	20°16'39.2"S	43°26'16.9"W	Gualaxo do Norte
2	20°14'13.2"S	43°25'20.2"W	Bento Rodrigues
3	20°15'03.7"S	42°53'03,6"W	Ponte do Rio Doce
4	19°39'37.4"S	42°29'28.9"W	Pingo D'Água
5	18°57'29.4"S	42°04'13.0"W	Baguari
6	19°08'38.5"S	41°28'17.8"W	Conselheiro Pena
7	19°32'01.3"S	40°40'57,4"W	Colatina
8	19°38'39.9"S	39°49'27.0"W	Regência

Os sedimentos foram coletados em tubos de policloreto de vinila (PVC), de 7,5 cm de diâmetro, recobertos internamente com plástico e devidamente lacrado nas duas extremidades, para preservação das amostras. As amostras de água foram coletadas em garrafas de polietileno tereftalato (PET) e imediatamente acidificadas com HNO₃ 65% ultrapuro. Durante o transporte, as amostras de água foram acondicionadas em bolsas térmicas com gelo para manutenção de suas condições originais até sua transferência para refrigerador a 4 °C.

No laboratório, o preparo das amostras de sedimento consistiu em estratificação do material em duas camadas de 5 cm (0-5 cm e 5-10 cm), homogeneização, secagem em estufa com

Figura 2 – Pontos de amostragem ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce. Adaptada de (ANA, 2017; GOOGLE, 2017).



circulação de ar forçada a 40°C, pulverização, peneiramento em malha de aço inoxidável com abertura de 2,0 mm e armazenamento em frascos de polietileno para minimizar as interações com o ambiente.

2.2 Caracterização das amostras

As amostras de sedimento e de água foram submetidas a análise de parâmetros físico-químicos e quantificação de metais, conforme descrição a seguir, para obtenção do banco de dados para Simulação Monte Carlo e para compreensão do comportamento observado ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce.

2.2.1 Sedimento

2.2.1.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) das amostras de sedimento (0-5 cm e 5-10 cm) foi medido em água ultrapura, em razão de 1:2,5. A suspensão foi agitada e, após repouso de aproximadamente 60 min, foi procedida a avaliação potenciométrica em potenciômetro MARCONI-PA200.

2.2.1.2 Potencial Redox (Eh)

As medidas de potencial redox (Eh) foram realizadas com auxílio de um eletrodo combinado Ag/AgCl e Pt. Para avaliação prévia da sensibilidade do eletrodo, foi realizada a medida de Eh em uma solução padrão Zobell, preparada a partir de 7,4557 g de cloreto de potássio (KCl), 1,4080 g de hexacianoferrato (II) de potássio tri-hidratado ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), 1,0975 g de hexacianoferrato (III) de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) e diluída para 1000 mL em água ultrapura (NORDSTROM; WILDE, 2005).

A suspensão foi preparada a partir de 1,0 g de sedimento (0-5 cm ou 5-10 cm) em 10 mL de água ultrapura e agitada manualmente a cada 10 min durante 1 h. Em seguida, a medida de potencial foi realizada em um potenciômetro MARCONI-PA200.

2.2.1.3 Matéria Orgânica (MO)

Para quantificação de matéria orgânica (MO) nas amostras de sedimento, foram adicionados 10,0 mL de solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,6667 mol L⁻¹ e 10 mL de ácido

sulfúrico (H_2SO_4) concentrado a 0,5 g de amostra. Após repouso de 30 min, a suspensão foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal hexaidratado ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em presença de indicador difenilamina 1% (3 gotas). O cálculo para obtenção da quantidade de matéria orgânica nas amostras considerou a multiplicação por um fator de 1,72, referente à presença de 58% de carbono na composição da matéria orgânica.

2.2.2 Água

2.2.2.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) das amostras de água foi medido, em triplicata, imediatamente após a coleta em potenciômetro NOVATECNICA - NTPHMp.

2.2.2.2 Potencial Redox (Eh)

As medidas de potencial redox (Eh) da água foram realizadas no momento da coleta com auxílio de um eletrodo combinado Ag/AgCl e Pt em potenciômetro NOVATECNICA - NTPHMp. Devido ao longo tempo necessário para estabilização da medida (aproximadamente 40 min) e, considerando a manutenção da viabilidade da coleta das amostras nos 700 km da bacia do curso principal rio Doce, foi realizada apenas uma medida de Eh. Para avaliação da sensibilidade do eletrodo, foi realizada a medida de Eh em solução padrão Zobell, descrita no item 2.2.1.2.

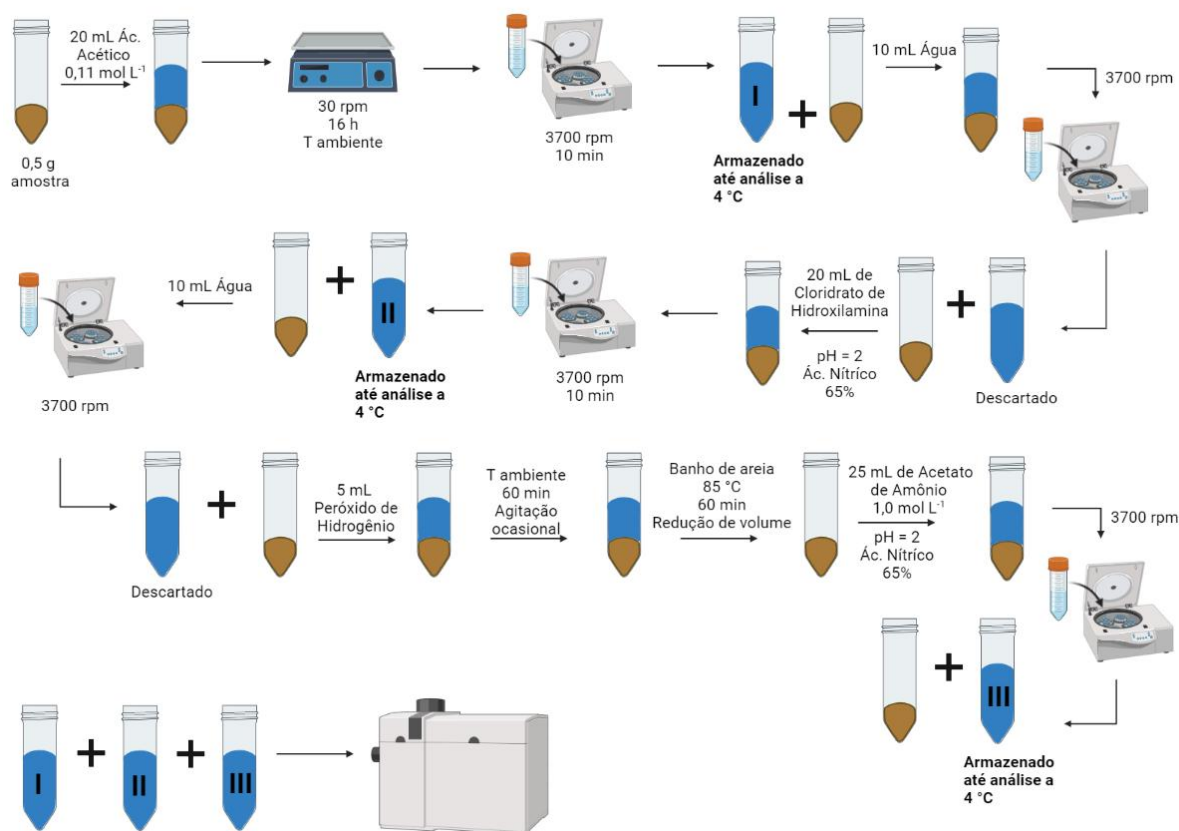
2.2.2.3 Matéria Orgânica Dissolvida (MOD)

Para quantificação de matéria orgânica dissolvida (MOD), foram filtrados aproximadamente 25 mL de amostras de água do rio e acidificados a $\text{pH} < 2$ com ácido nítrico (HNO_3) 65%. A concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinada por $\text{TOC-V}_{\text{CSH/CSN}}$ com utilização de ar sintético, sob temperatura de $680 \text{ }^\circ\text{C}$. A calibração do equipamento foi realizada com solução de Hidrogenoftalato de Potássio (1000 mg C L^{-1}). O volume de injeção variou de 10–2000 μL , o tempo de aquisição foi de 3 min e o limite de detecção foi de $4 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados foram expressos na forma de matéria orgânica dissolvida após multiplicação pelo fator 1,72, conforme explicado no item 2.2.1.3.

2.3 Extração sequencial no sedimento

As amostras de sedimento foram submetidas à extração sequencial, sendo consideradas, para avaliação da mobilidade das espécies, três frações principais: fração (I) solúvel em ácido, fração (II) reduzível, fração (III) oxidável (URE et al., 1993; THOMAS et al., 1994). Inicialmente foi pesado 0,5 g de sedimento seco (0-5 cm e 5-10 cm) e transferido para tubos de polietileno de 50 mL, nos quais foi procedida a extração sequencial de acordo com os procedimentos descritos a seguir para cada fração. A Figura 3 apresenta detalhadamente as etapas do procedimento de extração de cada uma das frações do sedimento.

Figura 3 – Esquema dos procedimentos de extração sequencial



2.3.1 Fração solúvel em ácido (Fração I)

Ao tubo contendo 0,5 g de sedimento seco foram adicionados 20 mL de solução de ácido acético (CH₃COOH) 0,11 mol L⁻¹. A suspensão foi agitada a 30 rpm por 16 h em mesa agitadora NOVATECNICA à temperatura ambiente. O sobrenadante foi separado do resíduo

sólido por centrifugação (centrífuga MACRO IV) a 3700 rpm por 10 min. O sobrenadante foi armazenado a 4 °C até realização da análise de quantificação de metais. O resíduo sólido foi lavado com 10 mL de água ultrapura e centrifugado a 3700 rpm. O sobrenadante, resultante da lavagem, foi descartado e o resíduo sólido foi separado para a condução do segundo passo de extração (obtenção da fração II). A Fração I corresponde à espécie metálica na forma trocável e/ou associada a carbonato.

2.3.2 Fração reduzível (Fração II)

Ao resíduo sólido, lavado ao fim da primeira etapa, foram adicionados 20 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado para 2,0 com ácido nítrico (HNO_3) 65%. O procedimento foi realizado à temperatura ambiente. Todas as etapas, a partir da centrifugação até a lavagem do resíduo, foram conduzidas de forma idêntica à descrita para a Fração I. A Fração II refere-se ao metal em associação com os óxidos de ferro e de manganês.

2.3.3 Fração oxidável (Fração III)

O resíduo lavado ao fim da etapa II foi tratado com 5,0 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) $8,8 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão foi mantida à temperatura ambiente por 60 min, com agitação manual ocasional. Posteriormente, o tubo contendo a suspensão foi colocado em banho de areia a 85 °C por 60 min para redução de volume. Após atingir a temperatura ambiente, o resíduo foi tratado com 25 mL de solução de acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado para 2,0 com HNO_3 65%. Após centrifugação a 3700 rpm por 10 min, o sobrenadante foi armazenado a 4 °C. A Fração III representa o metal em interação com a matéria orgânica.

2.3.4 Quantificação de metais potencialmente tóxicos nos extratos

Os sobrenadantes (Frações I, II e III) foram filtrados em membrana de $0,22 \mu\text{m}$ (nylon) (Filtrilo). A análise de íons MPT foi realizada por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (Varian 820MS) (FLORES, 2014). Os parâmetros utilizados na análise são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de análise e de aquisição para quantificação de íons MPT por ICP-MS

Parâmetros do instrumento		Parâmetros de aquisição	
Tempo de amostragem	30 s	Tempo de intervalo	0,84 s
Nebulizador	0,21 L min ⁻¹	Replicata	10
Plasma	Argônio	Taxa do gás	17 L min ⁻¹

2.4 Modelagem do Transporte de Metais Potencialmente tóxicos na Bacia Hidrográfica

Neste estudo, o método SMC foi implementado, utilizando a ferramenta MatLab, para avaliar o transporte e a destinação de íons MPT na bacia do Rio Doce.

O modelo é baseado em descrição estatística, com a distribuição de variáveis aleatórias (v.a.) formada pelo conjunto de dados obtidos via coleta sistemática *in loco* das seguintes variáveis (THOMAS et al., 1994; LU; ALLEN, 2002; LU; ALLEN, 2006):

- a) pH;
- b) Quantidade de matéria orgânica;
- c) Concentração dos íons metálicos potencialmente tóxicos, obtida a partir da extração sequencial em três estágios: c.1) trocável, c.2) ligado a óxidos Fe-Mn, e c.3) ligado à matéria orgânica.

O modelo estocástico foi implementado considerando distribuição estatística Normal e Uniforme para a maior parte das variáveis de entrada e externas ao modelo, representadas pelas distribuições:

$$\text{Gaussiana: } x \sim \mathcal{N}[m_x, \sigma_x^2] \qquad \text{Uniforme: } y \sim \mathcal{U}[a, b] \qquad (2.1)$$

sendo x, y as variáveis aleatórias (v.a.) com distribuição Normal (ou Gaussiana) e Uniforme, respectivamente de média m_x e $m_y = \frac{a+b}{2}$, e variância σ_x^2 e $\sigma_y^2 = \frac{(b-a)^2}{12}$, respectivamente.

Em cada ponto de coleta ao longo do rio Doce (da nascente à foz), a concentração média dos íons metálicos em cada fração (I, II ou III) foi utilizada (dado de entrada) para prever a dinâmica dos MPT nos sedimentos do Rio Doce (variável de saída). A Figura 4 apresenta, sob forma de um esquema, os mecanismos e as interações considerados na simulação Monte Carlo para dois pontos de coleta consecutivos (P2 e P3, distanciados de ≈ 90 km) na bacia hidrográfica. A sedimentação do metal e as frações dissolvida e particulada foram consideradas

Observe-se a dependência linear e quadrática com a distância x para o Termo 1 e o Termo 2, respectivamente.

Ainda no modelo geral de transporte de MPT na Equação (2.2) identificam-se os mecanismos de transporte na coluna d'água e no sedimento:

Coluna d'água:

$\frac{\Delta C_t}{\Delta t}$: variação da concentração do metal como função do tempo;

V_x : velocidade de fluxo;

$\frac{\Delta C_t}{\Delta x}$: concentração do metal em função da distância;

x : distância entre os pontos de coleta;

D_d : coeficiente de dispersão.

Sedimento (Termo 3):

C_{t_s} é a concentração total de metal no sedimento;

h_{at} : profundidade do sedimento ativo;

V_d : velocidade de deposição;

$[M^{n+}]$: concentração de metal livre.

No sedimento, o valor médio para concentração do MPT obtido a partir do emprego de cada extrator (coleta ao longo do rio Doce) foi usado como variável de entrada para a SMC. A deposição do MPT em ambas as formas dissolvida e particulada foi considerada no modelo. C_3 : para o metal ligado à MO, foram consideradas no termo C_3 a relação com os ligantes orgânicos, as constantes de estabilidade dos complexos dos metais com a MO, a distribuição do MPT entre as fases sólida e líquida e a influência do pH.

As componentes de concentração de MPT no sedimento são expressas como:

$$C_1 = k_1 e_1 \rho_{ex}; \quad C_2 = k_2 e_2 \rho_{ox}; \quad C_3 = k_3 e_3 \rho_{MO}; \quad (2.3)$$

k_1, k_2, k_3 : constantes de proporcionalidade relativas ao MPT na forma trocável, ligado a óxidos e ligado à matéria orgânica, respectivamente, em relação à concentração total;

e_1, e_2, e_3 : M-trocável, M-óxidos de Fe/Mn e M-MO, respectivamente, obtidos a partir da extração sequencial.

ρ_{ex}, ρ_{ox} e ρ_{MO} : quantidade de fração trocável, ligada a óxidos e ligada à matéria orgânica.

O coeficiente de distribuição (K_d) associado ao MPT no sedimento pode ser expresso pela

razão:

$$K_d = \frac{C_3}{B_3}, \quad \text{sendo} \quad B_3 = \frac{[H^+] + K_{ML_{org}}[M^{n+}]}{K_{ML_{org}} L_{org}^T[M^{n+}]} \quad (2.4)$$

B_3 : metal na forma dissolvida;

$K_{ML_{org}}$: constante de estabilidade do complexo do metal com a MO;

L_{org}^T : quantidade de matéria orgânica dissolvida em $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$.

Considerando-se que a matéria orgânica sofre decomposição e que os complexos solúveis são carregados, portanto influenciados pela velocidade de fluxo do rio, a quantidade de L_{org}^T presente em um determinado ponto pode ser resultado da entrada direta de MO ao referido ponto somada à quantidade de MO não decomposta transportada a partir de locais a montante.

A estimativa taxa média de consumo (decomposição) (ξ) da matéria orgânica em função da distância, um ponto importante do modelo implementado, foi determinada a partir da variação da concentração da Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) na água do rio, considerando os pontos em que houve diminuição da concentração em relação ao ponto anterior. A partir do conjunto de dados nos pontos de coleta ao longo do período analisado, obteve-se o seguinte valor para a taxa média de decomposição de MO:

$$\xi = 0.25 \left[\frac{\%}{\text{km}} \right] \quad \text{ou} \quad \xi = 2.5 \left[\frac{\%}{10 \text{ km}} \right] \quad (2.5)$$

Este valor específico para ξ foi considerado no script do Matlab gerado para a implementação do modelo, tornando a abordagem SMC mais realista e aprimorando sua capacidade de transferibilidade.

2.5 Modelo de Transporte da Matéria Orgânica

A matéria orgânica ($L_{org}^{(\ell)}$) transportada do ponto $\ell - 1$ até o ponto ℓ será dependente da distância entre esses pontos ($\Delta x_\ell = x_\ell - x_{\ell-1}$), como múltiplo de km ou 10 km, conforme valor adotado na Equação (2.5). Assim, no ponto de coleta ℓ tem-se o modelo de transporte da MO referente ao ponto anterior $\ell - 1$:

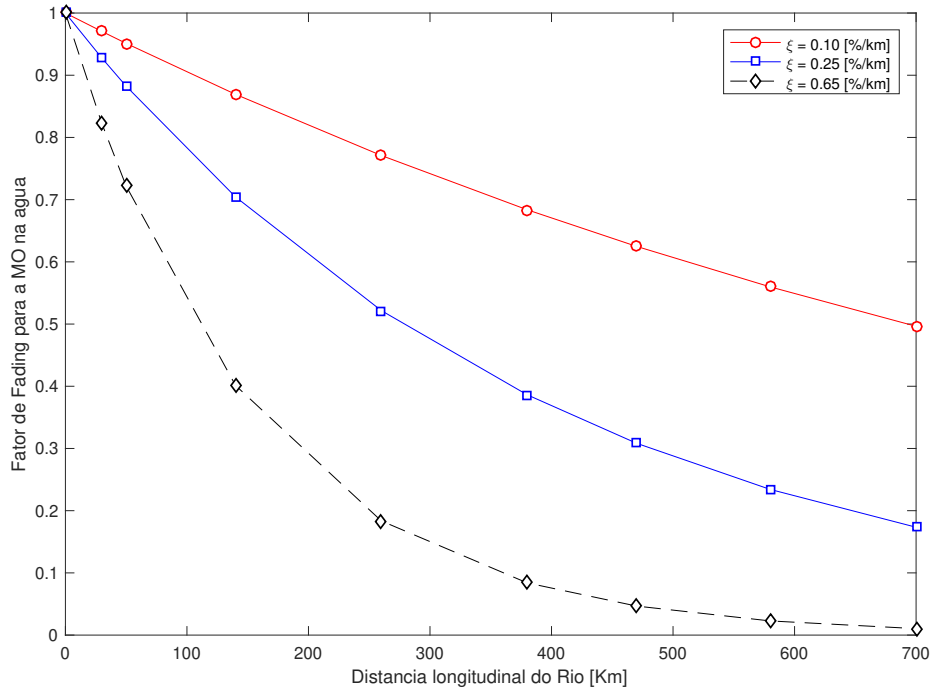
$$L_{org}^{(\ell)} = L_{org}^{(\ell-1)} \cdot \underbrace{\left[1 - \frac{\xi}{100} \cdot (x_\ell - x_{\ell-1}) \right]}_{\text{MO fator de fading}}, \quad \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right], \quad \ell \geq 1 \quad (2.6)$$

2.5.1 Exemplo Ilustrativo – Efeito de Desvanecimento (*fading*) da MO

Assim, considerando os pontos de coleta P_0, P_1, \dots, P_8 (Figura 2), o quantitativo do desvanecimento sobre a matéria orgânica é ilustrado na Figura 5 para três fatores de decaimento

ξ distintos: 0,10, 0,25 e 0,65 $\left[\frac{\%}{\text{km}}\right]$:

Figura 5 – Fator de *fading* para a MO na água considerando os pontos de coleta ao longo dos 700 Km do Rio Doce ($P_0, P_1, P_2, \dots, P_8$)



A Figura 6 ilustra o efeito cumulativo da MO na água nos pontos subsequentes considerando o fator de *fading* para a MO na água medida nos pontos de coleta $P_0, P_1, P_2, \dots, P_8$ do rio Doce.

$$MO_{\text{água}} = [3.7186 \quad 5.6880 \quad 6.9574 \quad 5.3475 \quad 6.4878 \quad 5.0327 \quad 6.9264 \quad 4.5202 \quad 6.6770] \quad [\text{mg/L}]$$

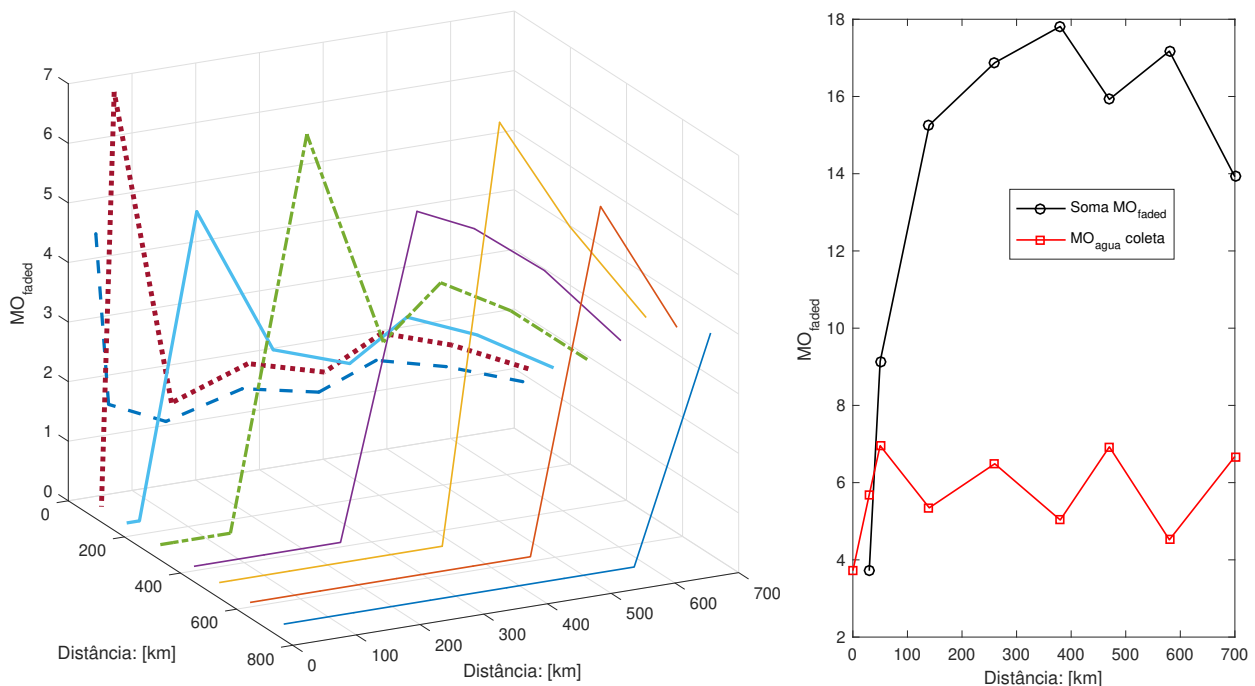
$$d = \begin{bmatrix} P_0 & P_1 & P_2 & P_3 & P_4 & P_5 & P_6 & P_7 & P_8 \\ 0 & 30 & 50 & 140 & 260 & 380 & 470 & 580 & 700 \end{bmatrix} \quad [\text{km}]$$

com a correspondente matriz para a MO_{faded} , considerando a taxa média de decomposição de

MO $\xi = 0.25 \left[\frac{\%}{\text{km}} \right]$:

$$\text{MO}_{\text{faded}} = \begin{bmatrix} & P_0 & P_1 & P_2 & P_3 & P_4 & P_5 & P_6 & P_7 \\ P_0 & \mathbf{3.7186} & 3.4496 & 3.2812 & 2.6193 & 1.9397 & 1.4364 & 1.1467 & 0.8707 \\ P_1 & 0 & \mathbf{5.6880} & 5.0189 & 4.0065 & 2.9670 & 2.1972 & 1.7540 & 1.3318 \\ P_2 & 0 & 0 & \mathbf{6.9574} & 4.9006 & 3.6291 & 2.6875 & 2.1454 & 1.6290 \\ P_3 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{5.3475} & 2.7894 & 2.0656 & 1.6490 & 1.2521 \\ P_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{6.4878} & 2.5061 & 2.0006 & 1.5191 \\ P_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{5.0327} & 1.5519 & 1.1784 \\ P_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{6.9264} & 1.6218 \\ P_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{4.5202} \end{bmatrix}$$

Figura 6 – Efeito cumulativo da MO na água nos pontos subsequentes considerando o fator de *fading* para a MO na água considerando os pontos de coleta ao longo dos 700 Km do rio Doce ($P_0, P_1, P_2, \dots, P_8$)



Uma vez que $L_{\text{org}}^{(\ell)}$ é um termo da equação que descreve a concentração total do metal na fase líquida (B_3) e, conseqüentemente afeta o cálculo do coeficiente de distribuição (K_d), faz-se necessário apresentar essas equações considerando as localidades (pontos de coleta). Isto porque a distância entre os pontos é diferente ao longo dos mais de 700 km da bacia hidrográfica do Rio Doce. Finalmente, a concentração total do metal na fase líquida pode ser

expressa mais precisamente, considerando as localidades de coleta, por:

$$B_3^{(\ell)} = \frac{[H^+] + K_{ML_{org}}[M^{n+}]}{K_{ML_{org}}L_{org}^{(T,\ell)}[M^{n+}]}, \quad K_d^{(\ell)} = \frac{C_3}{B_3^{(\ell)}} \quad (2.7)$$

$\ell = \mathbf{0}$ (Referência): Parque das Andorinhas na Serra do Espinhaço (Ouro Preto, MG);

$\ell = \mathbf{1}$ (Gualaxo do Norte); $\ell = \mathbf{2}$ (Bento Rodrigues); $\ell = \mathbf{3}$ (Ponte do Rio Doce);

$\ell = \mathbf{4}$ (Pingo D'agua); $\ell = \mathbf{5}$ (Baguari); $\ell = \mathbf{6}$ (Conselheiro Pena);

$\ell = \mathbf{7}$ (Colatina); $\ell = \mathbf{8}$ (Regência, foz)

Para a predição do transporte e destinação dos metais a partir da adição de matéria orgânica na ℓ -ésima localidade, a quantidade de matéria orgânica total em uma localidade ℓ será igual à MO adicionada ao ponto, somada à MO transportada do ponto anterior $\ell - 1$ até o ponto ℓ . Assim, a equação para a matéria orgânica total no ponto ℓ ao longo da bacia hidrográfica ($L_{org}^{(T,\ell)}$), considerando a ação cumulativa e a adição diferenciada de MO ao longo dos diferentes pontos será:

$$L_{org}^{(T,\ell)} = MO^{(\ell)} + L_{org}^{(\ell-1)} \cdot \left[1 - \frac{\xi}{100} \cdot (x_\ell - x_{\ell-1}) \right], \quad \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right], \quad \ell \geq 1 \quad (2.8)$$

sendo os índices (sub- e super-escrito):

T,ℓ : quantidade total (T) no ponto geográfico ℓ

$\Delta x_\ell = (x_\ell - x_{\ell-1})$: distância entre os pontos geográficos ℓ e $\ell - 1$, em km.

Nos pontos de referência ($\ell = \mathbf{0}$) e da foz do Rio Doce ($\ell = \mathbf{8}$) a adição de matéria orgânica será considerada igual a zero ¹, e o vetor de adição de matéria orgânica para o sistema da Figura 2 pode ser simplificado e descrito por:

$$MO^{(\ell)} = [0, M_{org}^{(1)}, M_{org}^{(2)}, M_{org}^{(3)}, M_{org}^{(4)}, M_{org}^{(5)}, M_{org}^{(6)}, M_{org}^{(7)}, 0] \quad \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \quad (2.9)$$

¹Trata-se de pontos localizados em áreas de preservação e/ou de proteção ambiental, com ausência de atividade antrópica.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização da bacia hidrográfica do Rio Doce

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de caracterização da bacia do Rio Doce. A MOD na água variou de $3,719 \text{ mg L}^{-1}$ na nascente do rio Gualaxo do Norte (P0) a $6,957 \text{ mg L}^{-1}$ em Bento Rodrigues (P2). Os pontos de coleta localizados na região do Pingo D'Água (P4), em Conselheiro Pena (P6) e na foz do Rio Doce em Regência (P8) apresentaram MOD próximo ao valor máximo encontrado para a bacia hidrográfica. O potencial hidrogeniônico (pH) da água do rio variou de 6,29 a 7,54, mantendo-se próximo aos valores médios históricos para a região (IGAM, 2017). O maior valor (pH = 7,54) foi observado no ponto de rompimento da barragem de Fundão em Bento Rodrigues (P2), o que pode ser explicado pela natureza alcalina do tratamento do minério de ferro e conseqüentemente do resíduo de mineração liberado (SILVA et al., 2016). O potencial redox na água esteve na faixa de 211 mV a 485 mV, caracterizando condições oxidantes ao longo da bacia do Rio Doce, nas quais os principais receptores de elétrons podem ser oxigênio, nitrato e cátion Mn(IV) (JARDIM, 2014).

Nos sedimentos, em profundidade de 0-5 cm e 5-10 cm, a variação de MO foi de 2,63 a $26,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 3), corroborando os baixos valores de matéria orgânica anteriormente relatados para o sedimento do Rio Doce (CESAR et al., 2011; SILVA et al., 2016). Exceto nos pontos P0, P2 e P4, a camada superficial (0-5 cm) apresentou valores maiores de MO do que os obtidos para a subsuperfície (5-10 cm). A avaliação do pH nos sedimentos mostrou que a camada de 5-10 cm é, em geral, ligeiramente mais ácida do que a camada superficial, com exceção do ponto P6. Os valores de Eh foram semelhantes aos encontrados para água. Os parâmetros de caracterização aqui apresentados e demais atributos físicos e químicos que descrevem a bacia hidrográfica do Rio Doce encontram-se detalhadamente relatados em estudo cinético realizado por Frachini e colaboradores (FRACHINI et al., 2021).

Tabela 3 – Matéria orgânica (MOD, MO), potencial hidrogeniônico (pH) e potencial redox (Eh) dos compartimentos da bacia hidrográfica do Rio Doce

Pontos	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Água									
MOD (mg L ⁻¹)	3,719	5,688	6,957	5,347	6,488	5,033	6,926	4,520	6,677
desvio	± 0,605	± 0,920	± 0,416	± 0,143	± 0,559	± 0,014	± 0,540	± 0,064	± 0,662
pH	6,68	7,45	7,54	7,11	7,27	7,14	6,64	6,29	7,18
desvio	± 0,053	± 0,01	± 0,19	± 0,13	± 0,04	± 0,09	± 0,11	± 0,23	± 0,14
Eh (mV)	297	234	223	295	338	485	308	282	211
Sed 0-5									
MO (g kg ⁻¹)	7,296	2,665	2,671	5,296	5,981	10,639	5,969	26,653	21,248
pH	5,27	6,81	7,22	6,76	7,07	7,01	6,79	6,04	7,18
desvio	± 0,046	± 0,116	± 0,101	± 0,13	± 0,115	± 0,055	± 0,029	± 0,108	± 0,046
Eh (mV)	244	357	344	366	281	295	298	290	227
desvio	± 4,0	± 11,0	± 1,4	± 10,0	± 4,9	± 8,3	± 6,8	± 1,0	± 5,2
Sed 5-10									
MO (g kg ⁻¹)	8,588	2,631	3,326	3,316	17,967	5,327	3,998	21,897	18,641
pH	4,85	6,79	6,8	6,74	6,38	6,62	7,42	5,55	5,57
desvio	± 0,03	± 0,08	± 0,1	± 0,11	± 0,01	± 0,06	± 0,2	± 0,07	± 0,06
Eh (mV)	212	341	371	384	286	299	312	298	223
desvio	± 1,0	± 0,4	± 9,8	± 9,8	± 11,1	± 5,2	± 10,5	± 2,8	± 0,9

3.2 Aplicabilidade Modelo de Transporte de Metais Potencialmente Tóxicos: SMC

A Tabela 4 apresenta os valores adotados para os principais parâmetros utilizados no modelo matemático de transporte de metais com influência da matéria orgânica proposto na seção 2.4.

Note-se que ao longo desta seção de resultados numéricos, adotou-se $200 \leq \text{TRIALS} \leq 300$ realizações SMC. Assim, assumindo válida a aproximação Gaussiana (TCL), o respectivo intervalo de confiança (IC) de 95% relativo a cada variável aleatória (v.a.) estimada à saída do sistema da Figura 4 encontra-se no intervalo:

$$IC_{95\%} = [1, 15; 0, 87], @\text{TRIALS} = 200$$

$$IC_{95\%} = [1, 12; 0, 89], @\text{TRIALS} = 300$$

A validação estatística do método de Simulação Monte Carlo (SMC) é discutida em detalhes na Seção 3.3.

Tabela 4 – Valores adotados para os principais parâmetros utilizados no modelo de transporte de MPT da bacia hidrográfica do Rio Doce

Parâmetro	Valor	Unid.	Obs.
Veloc. Fluxo da Água	$V_x = 0,539$	$[\text{m s}^{-1}]$	(PALU, 2019)
Veloc. de Deposição	$V_d = 2,58 \cdot 10^{-5}$	$[\text{m s}^{-1}]$	(PALU, 2019)
Coeficiente Dispersão	$D_d \sim \mathcal{U}[224, 5; 225, 5]$	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Partição de MPT ($C_1; C_2; C_3$)
$e_1; e_2; e_3$		$[\text{mg kg}^{-1}]$	
ρ_{ex}	1		
ρ_{ox}	$\mathcal{U}[0, 30; \pm 10\%]$		$\rho_{\text{OM}}^{\text{med}}$ = MO medida no sedimento
ρ_{OM}	$\mathcal{U}[\rho_{\text{OM}}^{\text{med}}; \pm 20\%]$		
$\log K_{\text{PbLorg}}$	4,10		(SCHNITZER; HANSEN, 1970)
$\log K_{\text{AgLorg}}$	4,16		(SIKORA; STEVENSON, 1988)
$\log K_{\text{AlLorg}}$	6,31		(POTT et al., 1985)
$\log K_{\text{MnLorg}}$	3,70		(SCHNITZER; HANSEN, 1970)
$\log K_{\text{CuLorg}}$	6,55		(SARATHY; ALLEN, 2005)
Taxa de Decomposição média de MO	$\xi = 0,25$	$[\frac{\%}{\text{km}}]$	
Profundidade Amstras Sedimento	$h = [2,5; 7,5]$	$[\text{cm}]$	
Resolução espacial	$\Delta d_x = 10$	$[\text{km}]$	na direção do fluxo da água do rio (unidimensional)
Realizações SMC	$200 \leq \text{TRIALS} \leq 300$	-	$\text{IC}_{95\%}$ entre $[1, 15; 0, 87]$ e $[1, 12; 0, 89]$

3.2.1 Metais potencialmente tóxicos na água do Rio Doce

A análise das amostras de água da bacia hidrográfica do Rio Doce mostrou que, entre a nascente (P0) e a foz (P8), a concentração de chumbo, prata, alumínio, manganês e cobre esteve na faixa de 0,0011 a 0,0055; 0,0007 a 0,0022; 0,0127 a 0,8459 ; 0,024 a 0,8460 e 0,0012 a 0,0045 mg L^{-1} respectivamente (dados não apresentados) (FRACHINI et al., 2021). Os valores encontrados para chumbo e prata foram inferiores ao limite máximo permitido (LMP) pela legislação brasileira para águas doces de Classe 2 (0,010 mg L^{-1} e 0,01 mg L^{-1} , respectivamente) (CONAMA, 2005).

Segundo a mesma legislação (CONAMA, 2005), a análise para alumínio e cobre ocorre sob suas formas dissolvidas, sendo o LMP igual a 0,100 mg L^{-1} para primeira espécie e igual a 0,009 mg L^{-1} para a segunda. No entanto, considerando a importância de todas as formas dos MPT para a avaliação da contaminação ambiental, o presente estudo apresenta valores referentes à concentração pseudo-total de alumínio e de cobre.

Em todas as amostras de água Rio Doce, exceto no P0 (nascente), o manganês foi

encontrado em concentração acima do LMP ($0,100 \text{ mg L}^{-1}$) (CONAMA, 2005), atingindo valores que correspondem a oito vezes a concentração permitida pela legislação para a referida classe de águas doces e estiveram acima dos valores médios observados antes do desastre ambiental (IGAM, 2017; REIS et al., 2019).

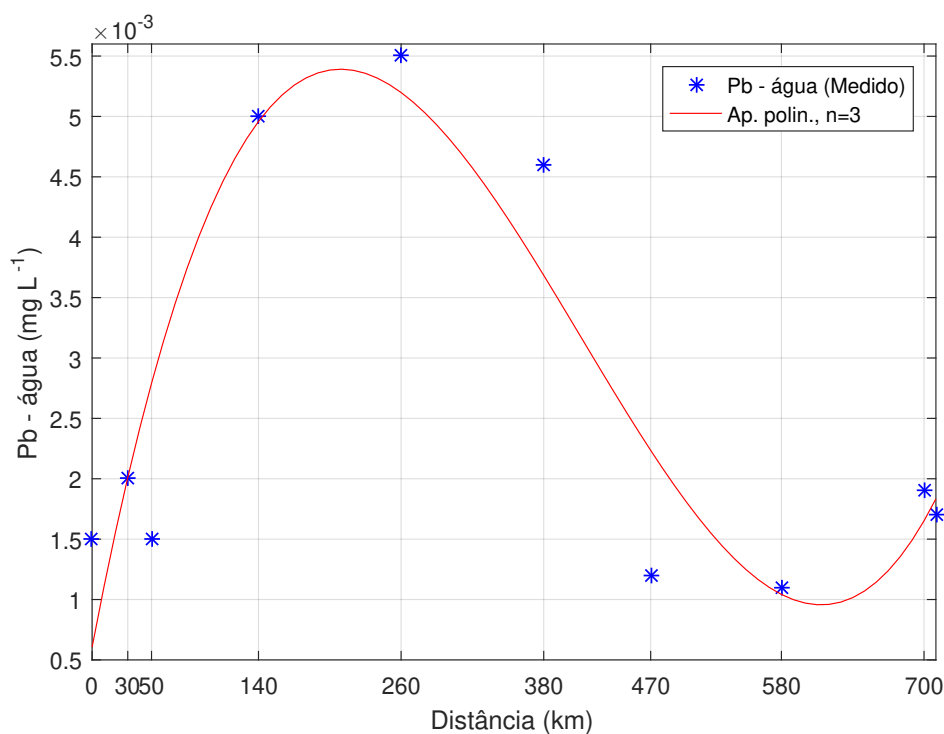
O estudo de Frachini e colaboradores (FRACHINI et al., 2021) mostra que a concentração dos MPT nos sedimentos foi de 207 a 304; 257 e 466; 1993 a 96706; 52,4 a 4847 e 23,9 a 265 mg kg^{-1} para chumbo, prata, alumínio, manganês e cobre respectivamente. No resíduo de mineração, a concentração foi de 212; 531; 6582; 528 e 220 mg kg^{-1} respectivamente. Tanto no resíduo de mineração quanto nos sedimentos, chumbo e cobre ocorrem em concentração acima do LMP para materiais dragados (91,3 e 197 mg kg^{-1} , respectivamente) (CONAMA, 2012). Considerando a inexistência de LMP para prata, alumínio e manganês e a alta concentração dos MPT estudadas nos sedimentos e no resíduo de mineração, tornou-se imprescindível analisar a dinâmica existente entre as fases sólida e líquida deste sistema ambiental afetado drasticamente pela entrada de grande quantidade de resíduo, rico em MPT, que passou a compor a fase sólida da bacia hidrográfica. Além disso, os valores de pH e Eh ao longo da bacia indicam que, sob tais condições, as formas predominantes dos MPT são: $\text{Pb}^{2+}/\text{PbOH}^+$, Ag^+ , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, Mn^{2+} e Cu^{2+} (TAKENO, 2005) (Anexo).

A Figura 7 mostra a variação da concentração de chumbo na bacia do Rio Doce. Os valores médios na água foram submetidos à aproximação polinomial de terceira ordem ($n=3$) com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,86 e raiz quadrada média do erro (RMSE) de 0,00085.

Entre a nascente do Rio Gualaxo do Norte no Parque das Andorinhas (P0) e a região do Pingo D'Água (P4), houve aumento da concentração de chumbo na água. A partir daí, ocorreu a diminuição da disponibilidade da espécie química na água, com a menor concentração verificada na localidade de Colatina (P7). Um discreto acúmulo de chumbo foi observado na foz do Rio Doce em Regência (P8).

A Figura 8 apresenta os resultados da aproximação polinomial de sexta ordem ($n=6$) para a concentração média de prata na água obtida a partir dos dados experimentais ($R^2=0,98$ e $\text{RMSE}=0,00011$). Entre a nascente e o ponto P3, a concentração de prata na água não sofre variação. Na porção central da bacia, ocorre um discreto aumento em P4, que é seguido de declínio até P7. Na foz do rio (P8), a concentração atinge seu máximo, correspondendo ao dobro do valor observado para a nascente. Este comportamento sugere mobilidade da espécie química na água com conseqüente enriquecimento no baixo curso do rio.

Figura 7 – Concentração de chumbo na água do Rio Doce com aproximação polinomial de terceira ordem ($n=3$).



A distribuição da concentração de alumínio na água, a partir da aproximação polinomial de ordem 5 ($R^2=0,92$ e $RMSE=0,09809$) permitiu verificar que, em regiões próximas ao local do desastre, há um incremento de alumínio na fase líquida (Figura 9). A partir do ponto P5 até P7, a concentração diminui tendendo aos valores iniciais. Na foz do rio Doce (P8), ocorre acúmulo da espécie metálica na água.

A variação da concentração de manganês na água foi ajustada por aproximação polinomial de sexta ordem ($R^2=0,89$ e $RMSE=0,2305$) para os dados experimentais (Figura 10). No ponto P2, em Bento Rodrigues, a água é rica em manganês, possivelmente devido à presença da espécie como um dos elementos majoritários na composição do resíduo de mineração. A concentração do metal diminui ao longo da bacia e apenas próximo à foz foi observado um discreto incremento de manganês na água.

Para cobre na água, os dados experimentais foram ajustados por aproximação polinomial de ordem 6 ($R^2=0,95$ e $RMSE=0,00050$) (Figura 11). O comportamento da referida espécie na água indica que, a partir do local do desastre em Bento Rodrigues (P2) até a localidade de Pingo D'água (P4), ocorre liberação de cobre do resíduo de mineração para a coluna d'água causando o aumento da concentração do MPT neste compartimento ambiental. De P4 até a foz, ocorre decréscimo da concentração de cobre e estabilização em torno de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 8 – Concentração de prata (Ag) na água do Rio Doce com aproximação polinomial de sexta ordem (n=6)

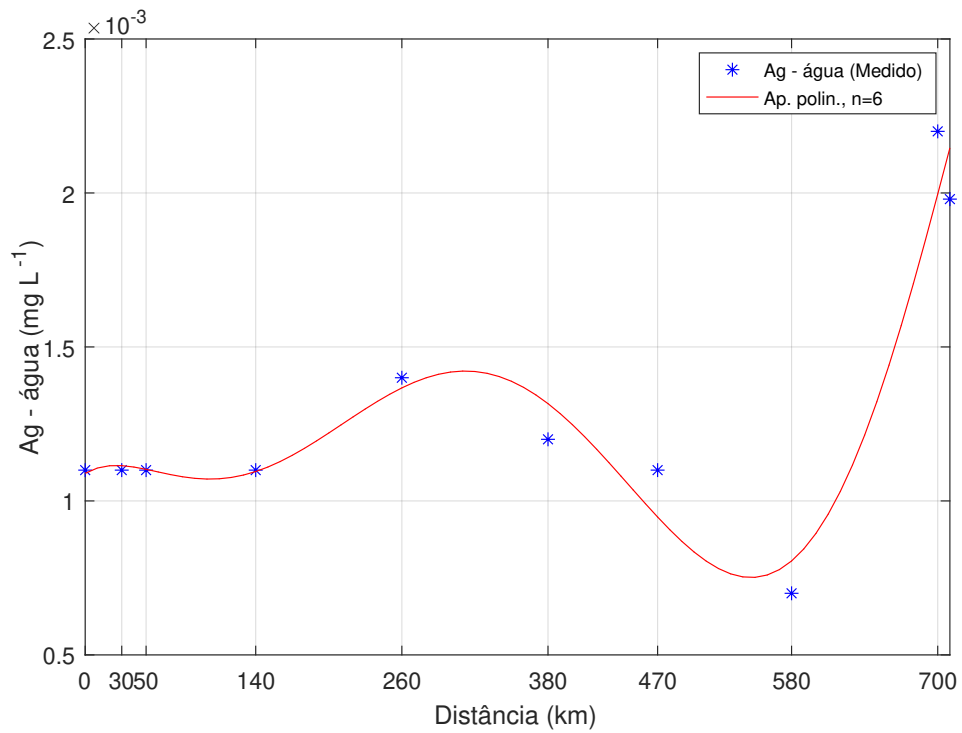


Figura 9 – Concentração de alumínio (Al) na água do Rio Doce com aproximação polinomial de quinta ordem (n=5)

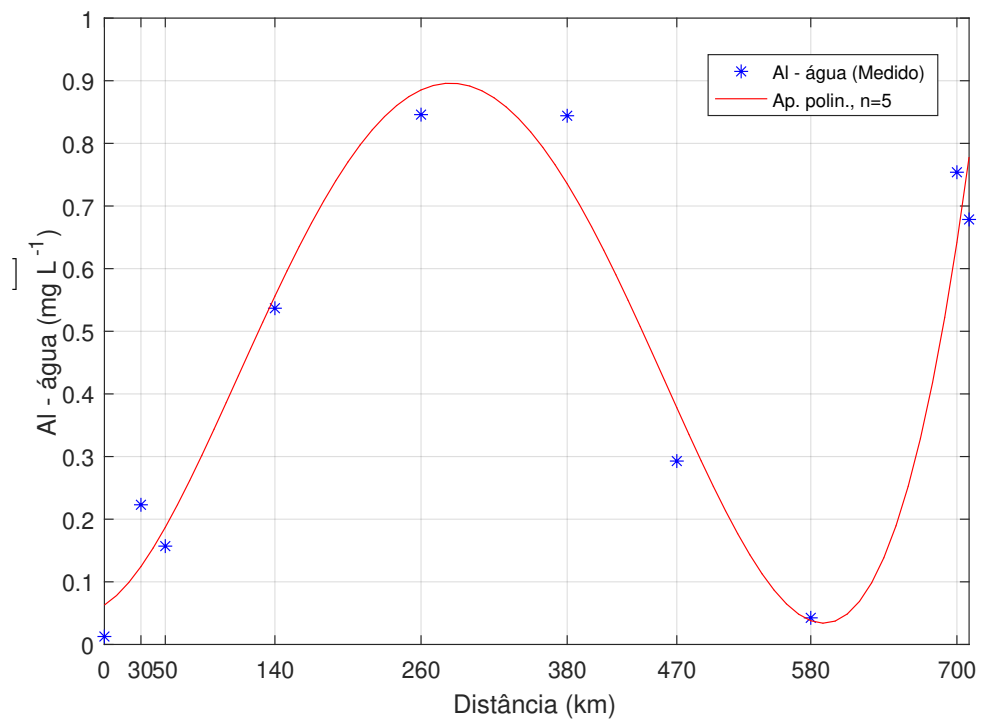


Figura 10 – Concentração de manganês (Mn) na água do Rio Doce com aproximação polinomial de sexta ordem (n=6)

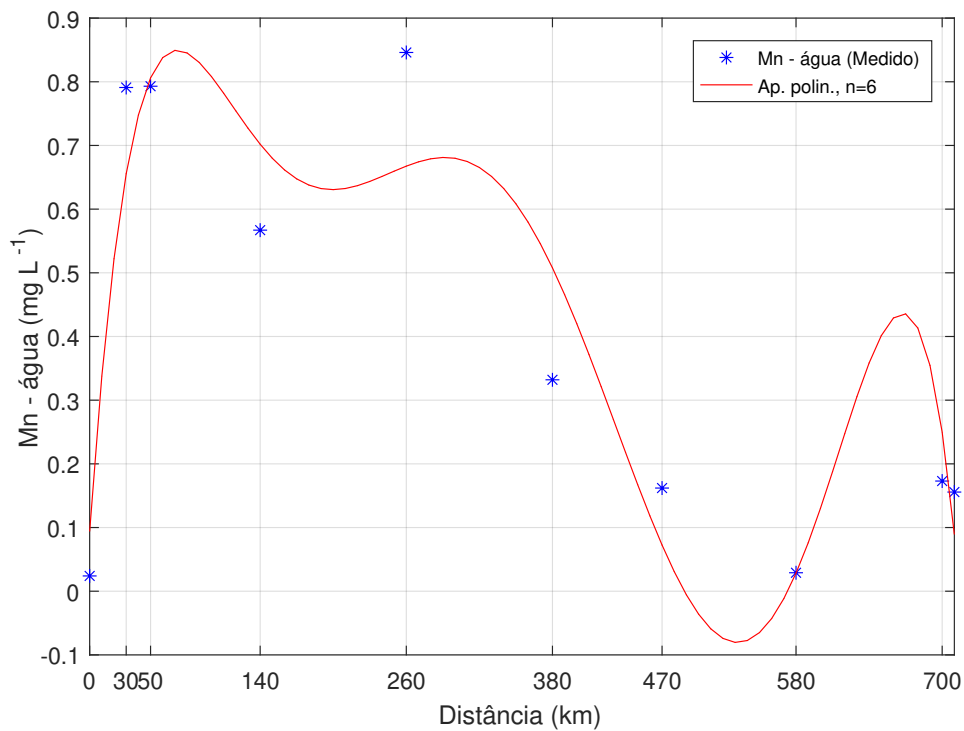
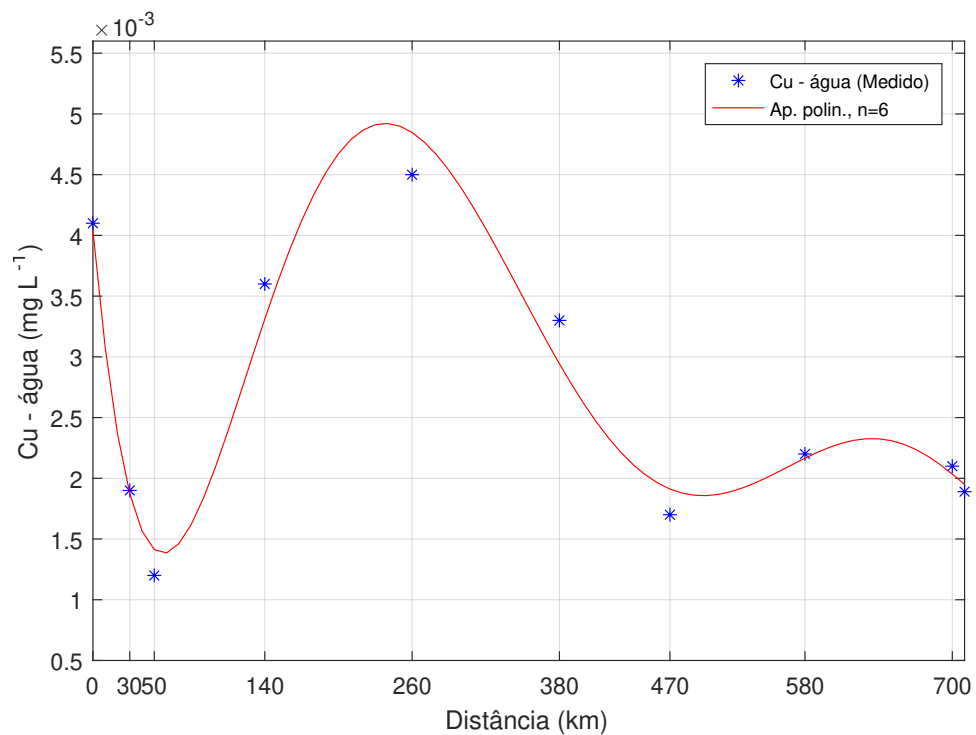


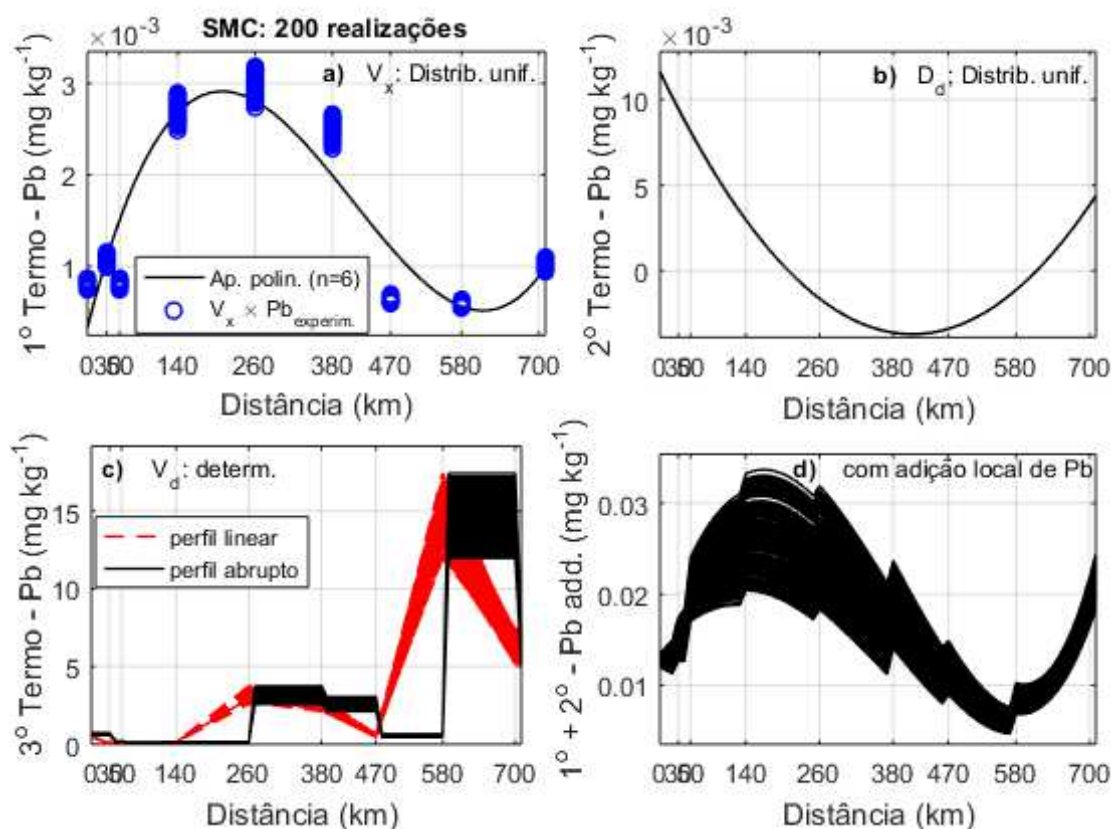
Figura 11 – Concentração de cobre (Cu) na água do Rio Doce com aproximação polinomial de sexta ordem (n=6)



3.2.2 Distribuição dos metais potencialmente tóxicos nos termos do modelo

Para a implementação da Simulação Monte Carlo (SMC), foi considerada a velocidade média de fluxo (V_x) do Rio Doce de $0,539 \text{ m s}^{-1}$ (PALU, 2019) com comportamento estocástico e distribuição uniforme com intervalo de $\pm 3\%$. Esta variável foi utilizada para compor o Termo 1 (Primeiro Termo) do modelo, que representa a variação longitudinal da espécie química na bacia do Rio Doce, conforme Figura 12a. Imediatamente após a localidade onde ocorreu o rompimento da Barragem de Fundão e liberação do resíduo de mineração em Bento Rodrigues (P2), as 200 realizações da SMC indicam um acúmulo significativo de chumbo na água, aproximadamente o triplo do valor inicial (P0) até o P4. No terço final da bacia (P6 a P8), a concentração da espécie química, pela simulação, tende aos valores iniciais.

Figura 12 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=3$) para chumbo (Pb) e 200 realizações.



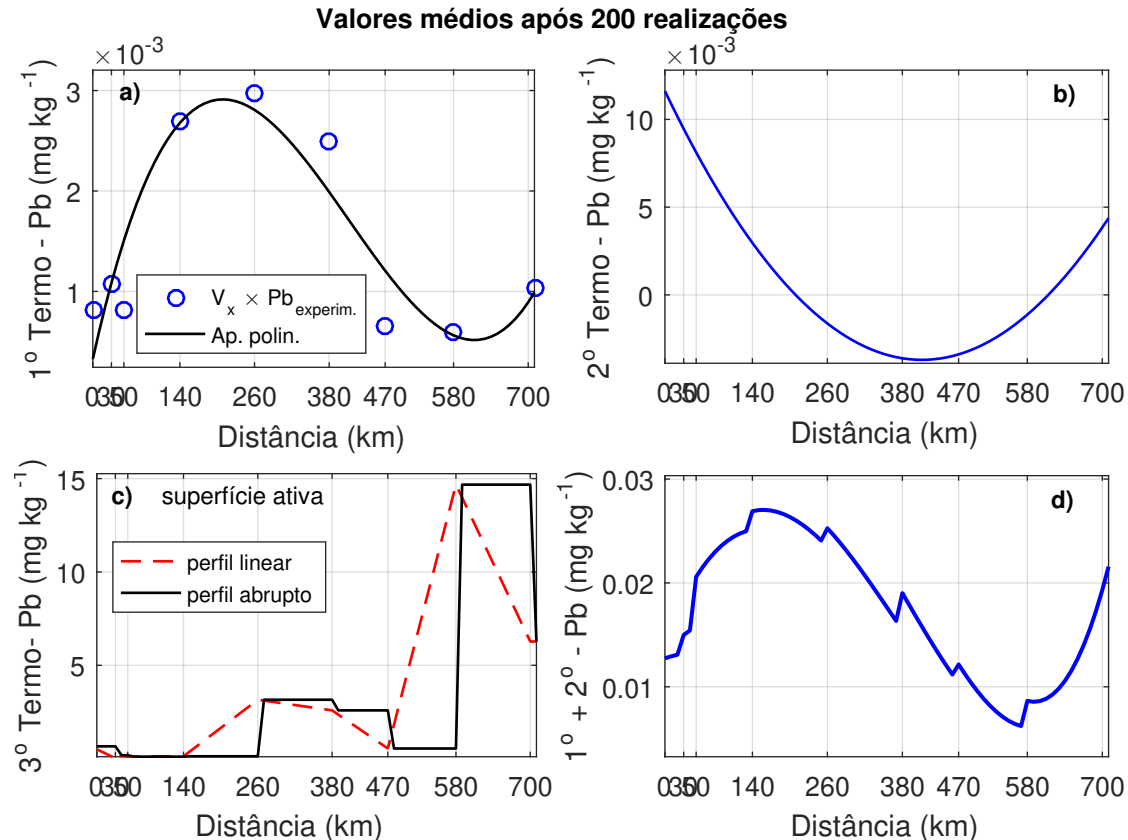
Na Figura 12b, é apresentado o Segundo Termo do modelo que se refere à distribuição radial de chumbo em cada ponto de coleta. Este termo é obtido a partir da atribuição de comportamento estocástico e distribuição uniforme para o coeficiente de dispersão (D_d) que variou de $224,5$ a $225,5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A distribuição da concentração de chumbo dada pelo Segundo Termo mostrou valor máximo para a espécie no P0, com diminuição da concentração na

porção intermediária da bacia e aumento a partir de Conselheiro Pena (P6) até a foz do Rio Doce (P8).

O Terceiro Termo do modelo representa a quantidade e o comportamento de uma espécie química associada ao sedimento do rio, sob as formas: depositada, trocável, ligada a óxidos de ferro e manganês e associada à matéria orgânica (Figura 12c). A contribuição do sedimento para a concentração de chumbo é evidenciada principalmente na porção final da bacia, sugerindo que o íon metálico, adicionado pela liberação do resíduo de mineração, pode ser mais facilmente retido no sedimento quando este apresentar maior quantidade de matéria orgânica (P7 e P8).

A Figura 12d é a combinação dos dois primeiros termos do modelo (Termos 1 e 2) e indica que, após adição local de chumbo, as maiores concentrações da espécie na água e a maior faixa de variação ocorrem entre P2 e P4, em semelhança ao observado na Figura 12a. Os resultados apresentados na Figura 12 são referentes às 200 realizações da SMC, enquanto a Figura 13 expressa os valores médios da simulação.

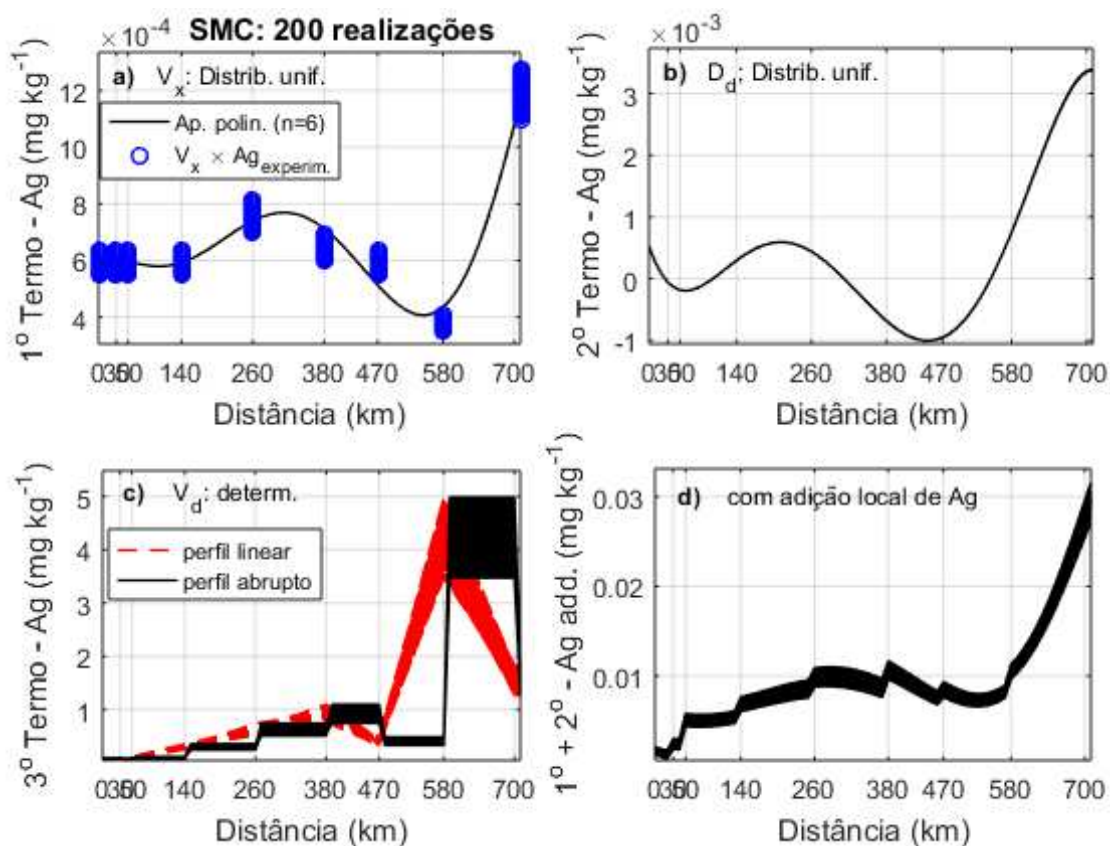
Figura 13 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=3$) para chumbo (Pb).



A partir da SMC realizada para prata, foi observado que, no Primeiro Termo do modelo (Figura 14a), o fluxo longitudinal de prata sofre flutuações na bacia do Rio Doce. No entanto,

a quantidade na foz (P8) do Rio Doce foi aproximadamente o dobro da concentração inicial (P0), sugerindo liberação de prata da fase sólida para a coluna d'água principalmente entre P7 e P8.

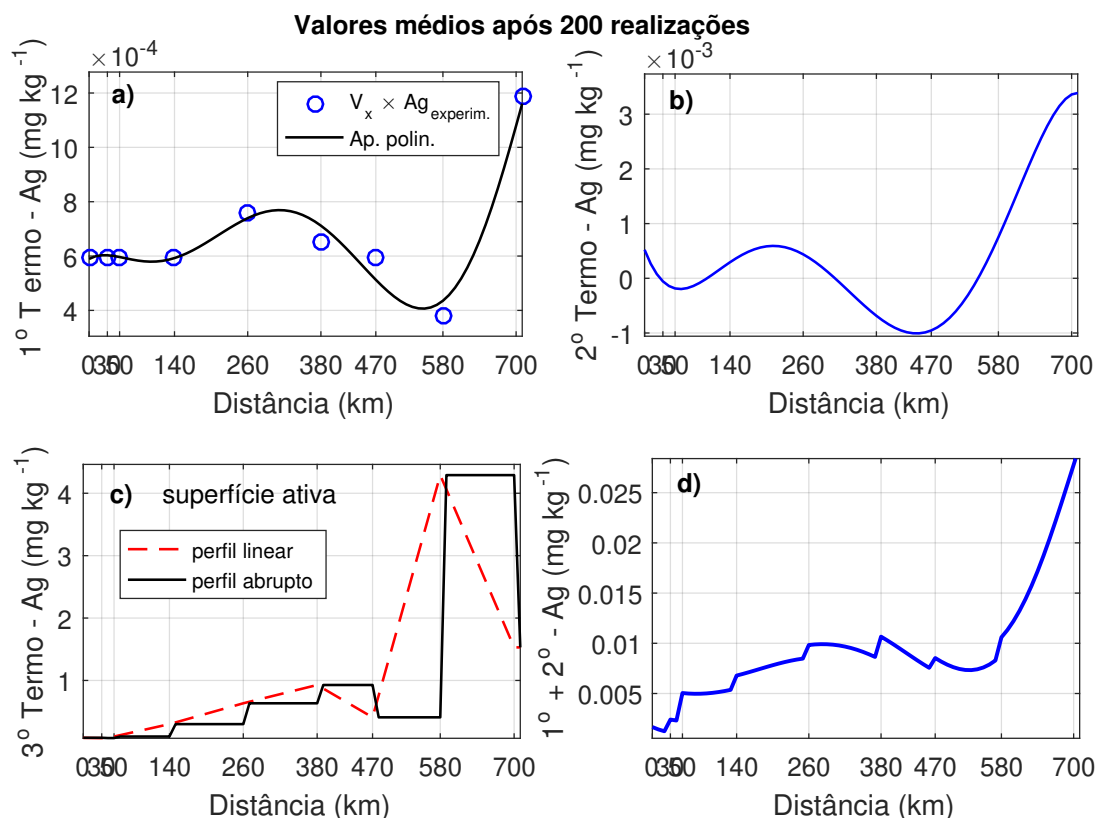
Figura 14 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=6$) para prata (Ag) e 200 realizações



Na Figura 14b é apresentado o Segundo Termo do modelo para prata a partir das considerações de comportamento estocástico para o coeficiente de dispersão D_d do rio. O Termo 2 apresenta contribuição semelhante à observada para o Termo 1, com aumento nos últimos pontos analisados na bacia.

O comportamento da prata associada ao sedimento é observado na Figura 14c, com a fração sólida (sedimento) como a principal responsável pela concentração de prata no início (P1 e P2) e ao fim da bacia (P7 e P8). A prata liberada pelo rompimento da barragem de Fundão desloca-se na bacia, acumulando-se na foz, indicando alta mobilidade dessa espécie química. A soma dos Termos 1 e 2 (Figura 14d) sugere que, em relação à contaminação por prata, o maior impacto do acidente na coluna d'água está na porção final da bacia, localizada no estado do Espírito Santo. A Figura 15 apresenta os valores médios obtidos a partir das 200 realizações da SMC para os termos do modelo (Termos 1, 2 e 3) e para a soma dos Termos 1 e 2.

Figura 15 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=6$) para prata (Ag)



A SMC, a partir das 200 realizações, mostra, na Figura 16a, que o fluxo longitudinal e a dispersão local (Figura 16b) são processos mais importantes para o aumento da concentração de alumínio próximo a Bento Rodrigues e na foz do rio. Além disso, quando seus efeitos foram somados (Figura 16d), foi possível observar que a maior oscilação dos resultados pelas 200 realizações da SMC ocorre até o ponto P4. No entanto, os dois primeiros termos somados contribuem com, no máximo, 20 mg kg^{-1} .

A maior contribuição para a concentração de alumínio na bacia do Rio Doce, segundo a predição realizada pela SMC, é observada no sedimento (terceiro termo do modelo) (Figura 16c), cujos valores podem atingir $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$. O comportamento simulado para esse compartimento ambiental sugere que o alumínio é preferencialmente inserido na bacia pelo resíduo de mineração, uma vez que sua concentração é baixa na nascente (P0, referência). Uma vez aportada pelo derramamento de resíduo de mineração, rico em alumínio, o metal é distribuído na bacia. No entanto, seu acúmulo pode ser concentrado na foz do rio, no distrito de Regência (Linhares/ES). Os valores médios para os termos do modelo estão apresentados na Figura 17.

A distribuição do manganês nos três termos do modelo matemático mostra maior acúmulo

Figura 16 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=5$) para alumínio (Al) e 200 realizações

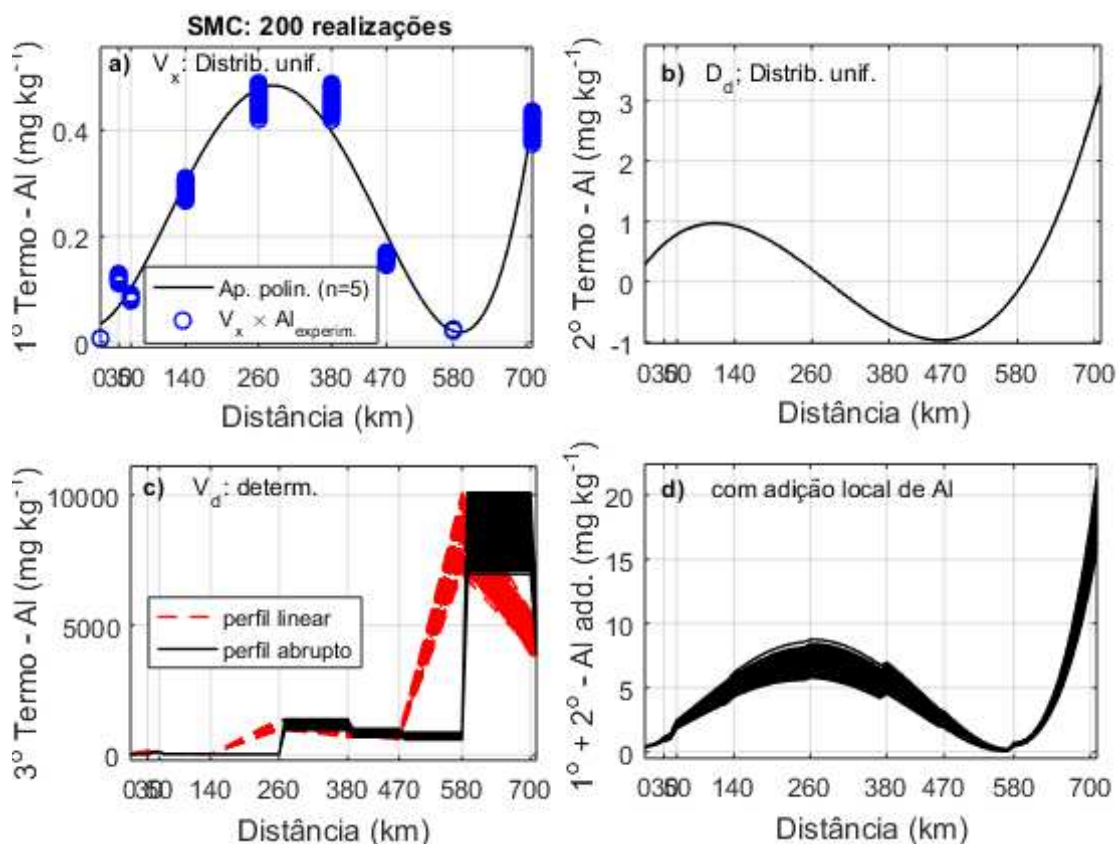
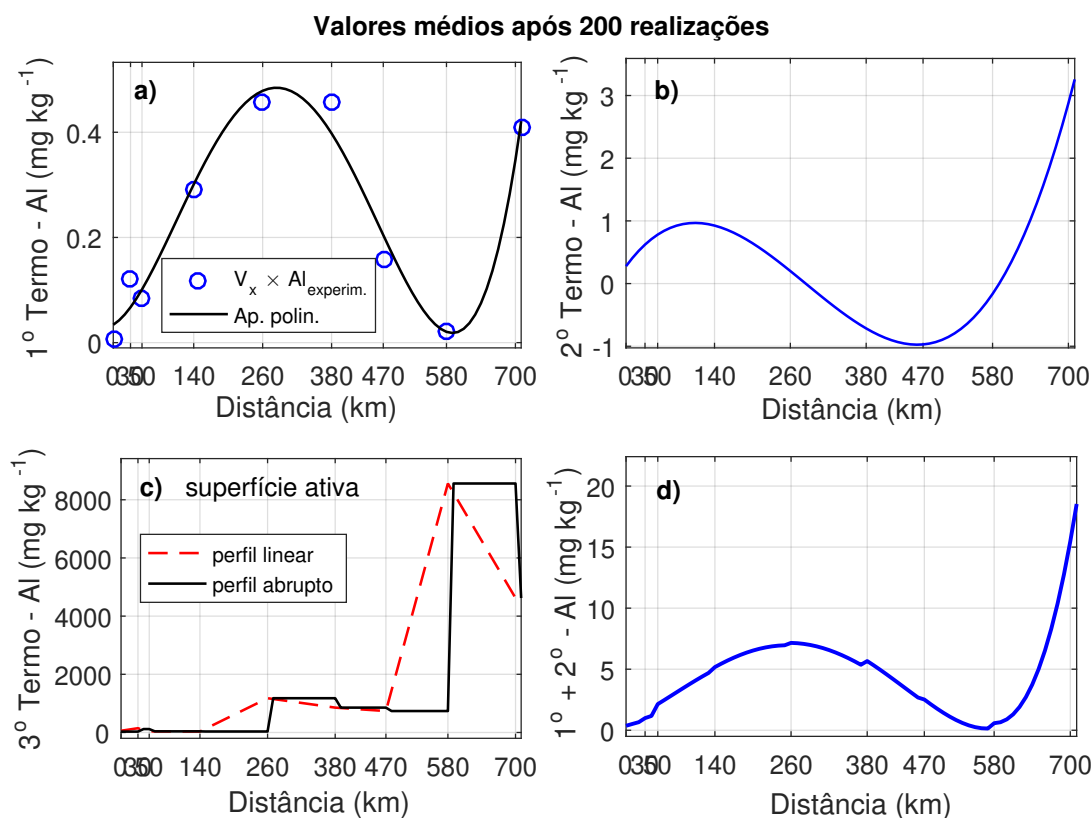
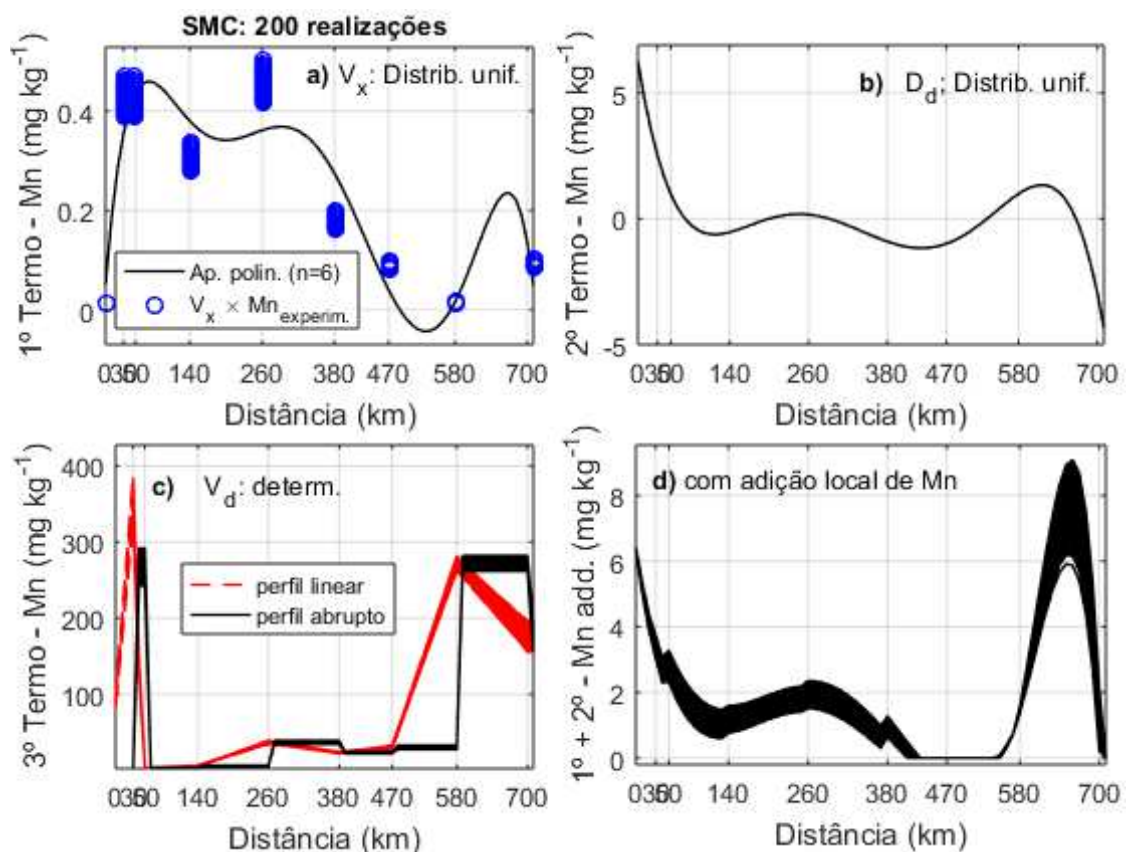


Figura 17 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=5$) para alumínio (Al)



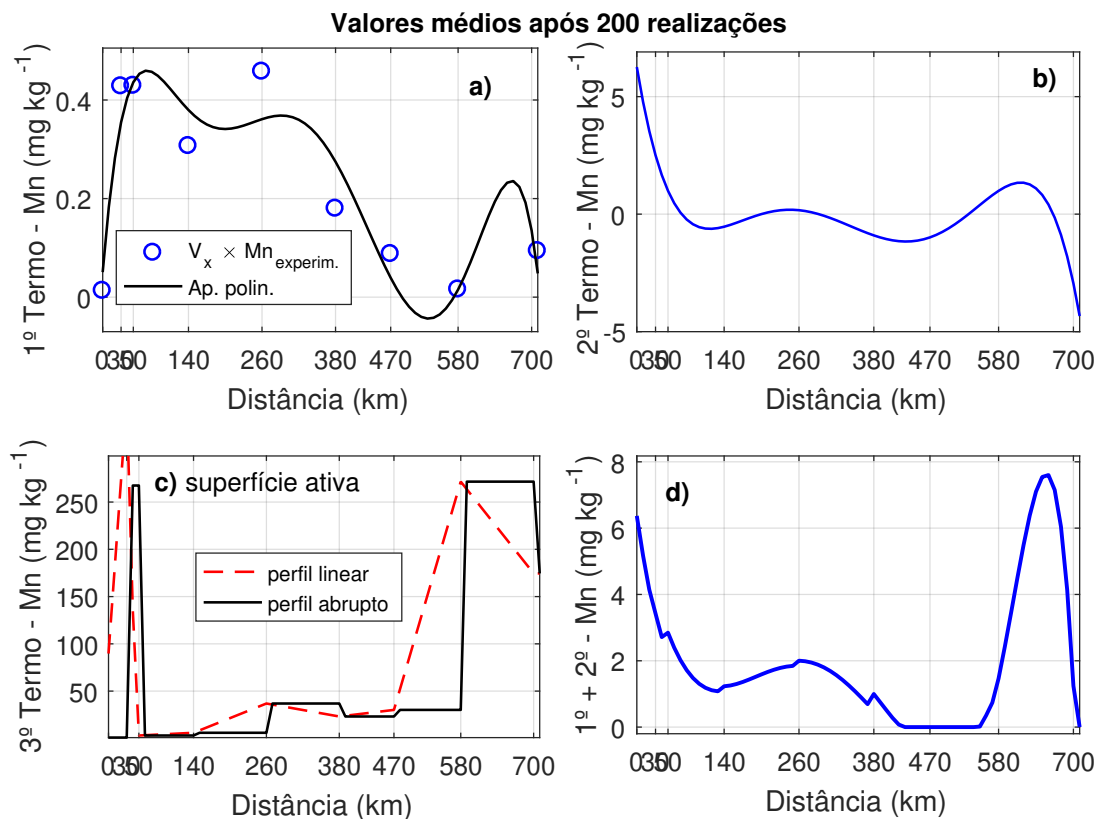
no sedimento (Figura 18). Na água, pela SMC para contribuição do fluxo longitudinal, foi possível observar maior concentração de manganês principalmente no alto curso do rio, abrangendo os pontos P1 a P4 (Figura 18a). A dispersão local é maior na nascente, podendo ser resultado do ambiente natural da região, onde não há interferência da mineração (Figura 18b). Nos demais locais, não houve variação expressiva da contribuição do manganês. A soma dos termos 1 e 2 indica maior variação da concentração simulada entre Colatina (P7) e Linhares (P8), como mostrado na Figura 18d.

Figura 18 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=6$) para manganês (Mn) e 200 realizações



No sedimento, em virtude do resíduo de mineração apresentar o manganês como um dos elementos majoritários em sua composição, o ponto P2 (Bento Rodrigues), pela SMC, tornou-se um reservatório desta espécie (Figura 18c). Concentração semelhante somente foi predita ao fim da bacia. Este resultado indica que, ao sofrer alterações, geralmente de origem antropogênica, o ponto P2 pode liberar quantidade elevada de manganês para a coluna d'água e causar contaminação das localidades a jusante de Bento Rodrigues. Os valores médios para o comportamento do manganês nos três termos, predito pelas 200 realizações da SMC, podem ser observados na Figura 19.

Figura 19 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial ($n=6$) para manganês (Mn)



A SMC mostra aumento da concentração estimada de cobre entre os pontos P2 e P4 (Figura 20a) em decorrência do fluxo longitudinal do rio. Exceto em P0 (concentração naturalmente alta), as demais localidades avaliadas ao longo do rio apresentaram, pela modelagem matemática, baixa concentração de cobre.

A dispersão local foi mais expressiva entre os pontos P2 e P3 do que no restante da bacia (Figura 20b). A soma desses dois termos do modelo permite indicar que a partir de P2 há maior variação da concentração de cobre do que no trecho inicial da bacia, onde há menor diferença nos resultados das realizações utilizadas no modelo (Figura 20d). Mais uma vez, o sedimento aparece como reservatório de MPT. Neste caso, a SMC fornece informações de aumento na concentração de cobre no sedimento ao longo da bacia, sendo observados principalmente os pontos P4 e P7, com as maiores quantidades de cobre associado à fase sólida (Figura 20c). A média das realizações está apresentada na Figura 21.

Figura 20 – Resultados da Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial (n=6) para cobre (Cu) e 200 realizações

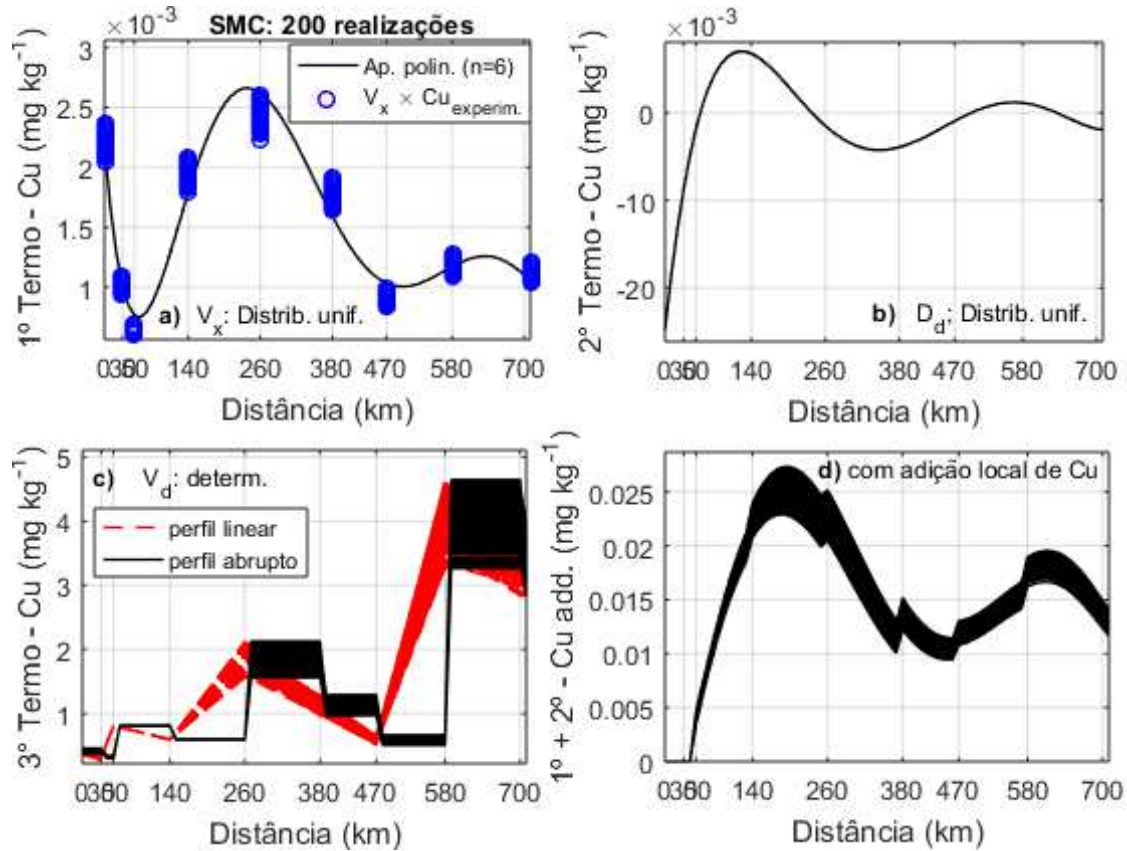
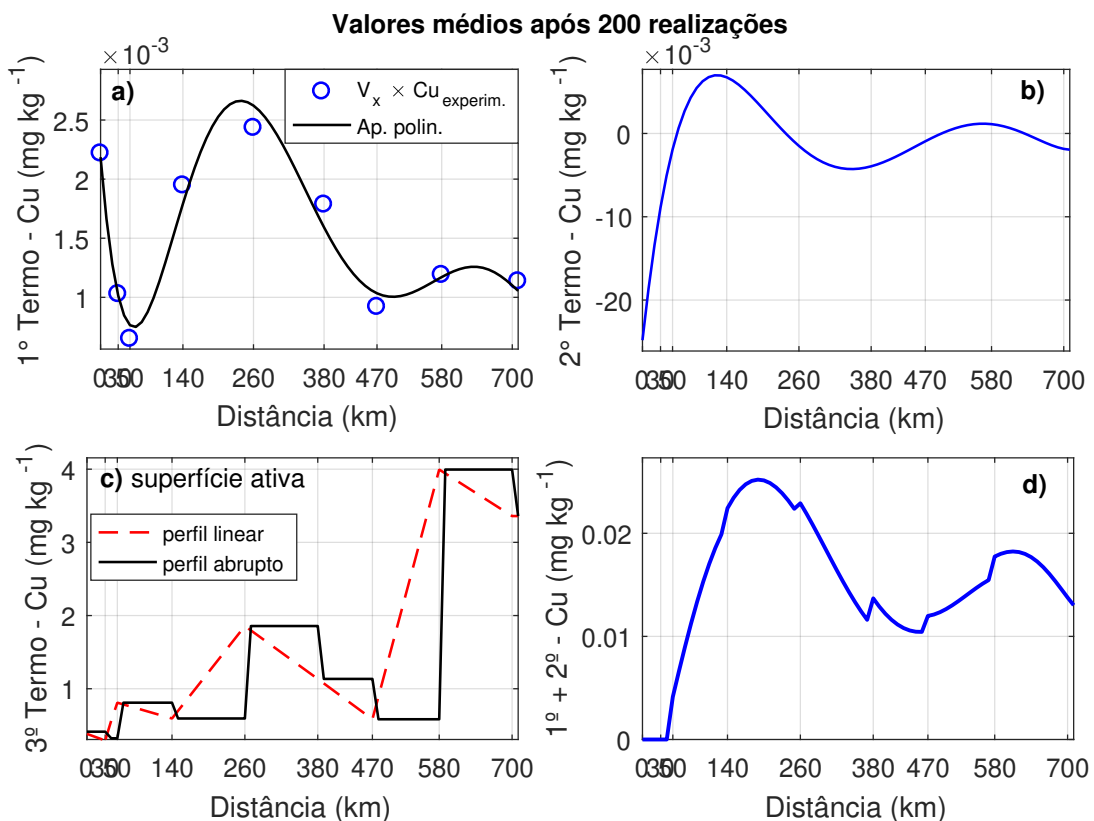


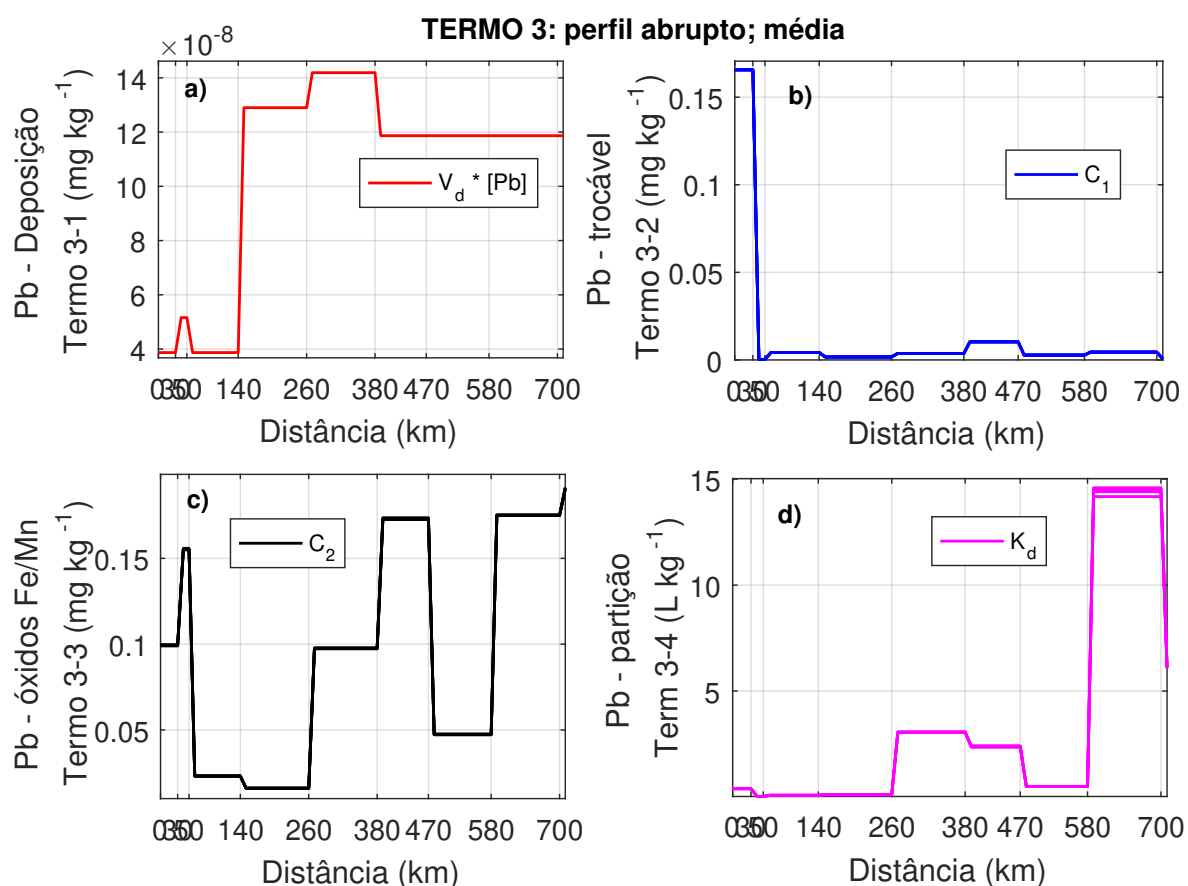
Figura 21 – Valores médios na Simulação Monte Carlo para os Termos 1, 2 e 3, considerando aproximação polinomial (n=6) para cobre (Cu)



3.2.2.1 Metais potencialmente tóxicos no sedimento do Rio Doce (Decomposição do terceiro termo do modelo)

Para compreender a dinâmica e o comportamento do chumbo no sedimento, o Termo 3 foi decomposto segundo as formas em que a espécie pode se apresentar no compartimento, sendo o Termo 3-1 a contribuição do chumbo depositado, Termo 3-2 a contribuição do chumbo trocável, Termo 3-3 a contribuição do chumbo associado aos óxidos de Fe e Mn e Termo 3-4 a contribuição do chumbo ligado à matéria orgânica, expresso como K_d (Figura 22).

Figura 22 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Pb depositado), 3-2 (Pb trocável), 3-3 (Pb ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Pb (K_d)).



A concentração de chumbo depositado (Figura 22a) foi significativamente alta a partir do P3 até a foz. Esse fato pode estar associado à liberação do resíduo de mineração (material particulado) em P2, cuja natureza pode promover a sorção de chumbo com alta eficiência. Segundo (FRACHINI et al., 2021), o resíduo de mineração é caracterizado por partículas irregulares, angulares e não esféricas com diâmetro variando de 1 a 340 μm , compostas principalmente por ferro (60%) distribuído nas formas de hematita e goetita. Estes óxidos apresentam grupos funcionais capazes de reter íons metálicos. O incremento de chumbo

depositado no P4 (em comparação ao P3) pode ser decorrente da grande quantidade de matéria orgânica na localidade de Pingo D'água.

Para chumbo trocável (Figura 22b) os maiores valores ocorreram em P0 e P1. Nestas localidades o chumbo pode ser facilmente disponibilizado, devido às fracas interações que o mantém na fração trocável do sedimento. No caso de P0, como não há atividade antrópica significativa, considera-se origem natural para a espécie química.

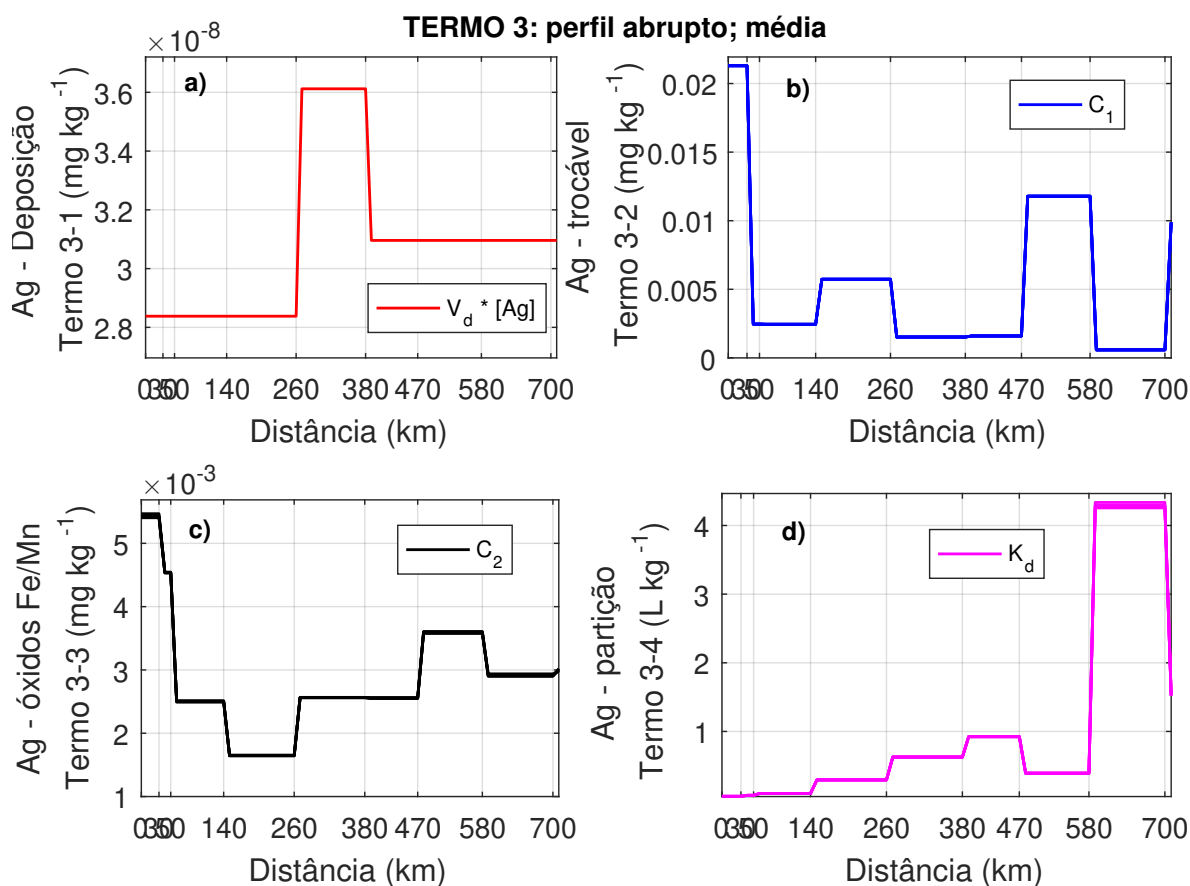
Os óxidos presentes nos sedimentos exercem papel importante na retenção de chumbo nos pontos P4, P5, P7 e P8 (Figura 22c). O sedimento no P4 tem em sua composição mineralógica hematita (5,9%) e goetita (2,5%). Embora o sedimento no P5 tenha os mesmos óxidos de ferro, a composição é 8,1% e 2,4%, respectivamente. Os pontos P7 e P8 apresentam apenas hematita (4,3 e 9,6%, respectivamente) (FRACHINI et al., 2021). Baixa contribuição da fração trocável e alta afinidade do chumbo por sítios em óxidos também foi reportada em estudo sobre mobilidade de metais no Rio Santa Bárbara, no Quadrilátero Ferrífero (MARQUES et al., 2019). Nos pontos P7 e P8, além dos óxidos, a contribuição do chumbo ligado à matéria orgânica para a concentração total (Figura 22d) também é bastante expressiva ($K_d > 15 \text{ L kg}^{-1}$). Nas demais localidades, os valores de K_d foram inferiores a $3,0 \text{ L kg}^{-1}$.

A partir de P5 até P8, estão localizados centros urbanos de maior porte (região da bacia que compreende Governador Valadares, Conselheiro Pena, Colatina e Linhares). Sabe-se que apenas 10% das cidades no entorno do Rio Doce recebem tratamento de esgoto doméstico (REIS et al., 2017) e que este tipo de efluente é uma fonte significativa de chumbo no ambiente (FRIEDLER et al., 2019). Portanto, pode-se associar o acúmulo dos íons na parte final da bacia à constante liberação de esgoto não tratado (CBH, 2020), além da descarga de chumbo decorrente do rompimento da barragem de mineração de ferro.

A decomposição do Termo 3 do modelo em Termos 3-1 a 3-4 indica variação ampla da concentração de prata depositada na bacia do Rio Doce (Figura 23a). A maior deposição de prata foi verificada entre a região do Pingo D'Água (P4) e Baguari (P5), distrito de Governador Valadares. Quantidades intermediárias foram observadas a partir de Conselheiro Pena (P6). Houve baixa influência do termo 3-1 no terço inicial da bacia (P0 a P3).

A fração trocável (Figura 23b) da prata foi maior entre P0 e P1, seguida da porção da bacia localizada entre P6 e P7 e de P3 e P4. Nas demais localidades, a contribuição da prata trocável foi próxima a zero. A variação observada para prata associada a óxidos de Fe e de Mn na Figura 23c sugere a distinta composição mineralógica dos sedimentos ao longo da bacia. As maiores concentrações de Ag ligada aos óxidos foi observada entre P0 e P1 e P6 e

Figura 23 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Ag depositado), 3-2 (Ag trocável), 3-3 (Ag ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Ag (K_d)).



P7. Entre P3 e P4, não houve relevância na contribuição dos óxidos para acúmulo de prata no sedimento.

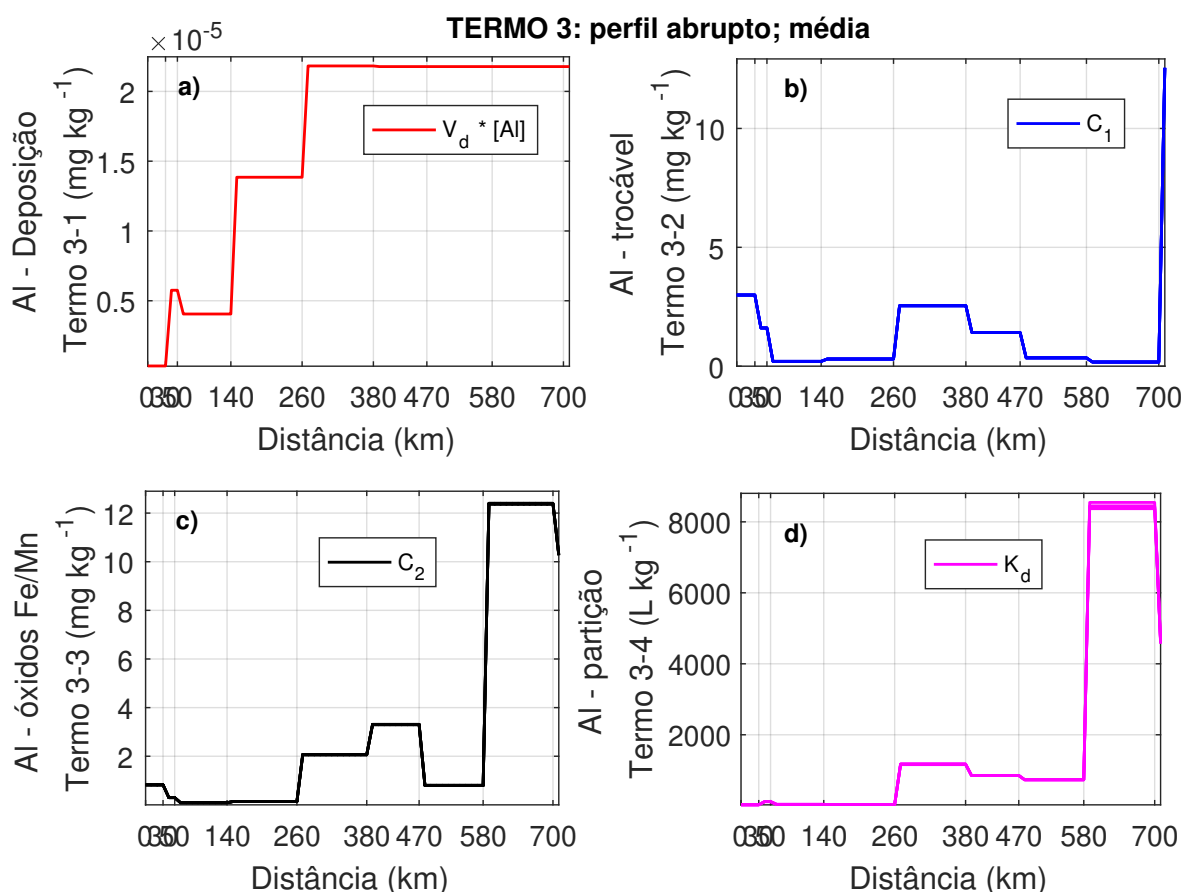
Na Figura 23d está apresentada a partição da prata entre as fases sólida e líquida (coeficiente de partição, K_d). Entre os pontos P1 e P2 e entre P7 e P8, foram observados os maiores valores para o K_d , indicando que nessas regiões a fase sólida, representada principalmente pela matéria orgânica, exerce importante papel na retenção de prata no sedimento, corroborando os baixos valores da espécie na fração trocável nesses pontos de coleta.

Pela decomposição do terceiro termo do modelo, na Figura 24 foi possível identificar que a deposição de alumínio foi mais expressiva a partir do ponto P4, mantendo-se até a foz do rio (Figura 24a).

O modelo também mostra que existe pequena quantidade de alumínio trocável na bacia do Rio Doce, sendo sua maior concentração verificada no ponto P8 (Figura 24b). A contribuição dos óxidos se destaca para os pontos P7 e P8 (Figura 24c), enquanto os valores do K_d mostram que a matéria orgânica desempenha papel importante na retenção de alumínio na bacia,

atingindo valores de 8.000 L kg^{-1} para a porção final da bacia (Figura 24d). A partir da simulação matemática, verifica-se que o alumínio tende a ficar retido na fase sólida em função de sua maior interação com os agrupamentos funcionais da matéria orgânica presente no rio.

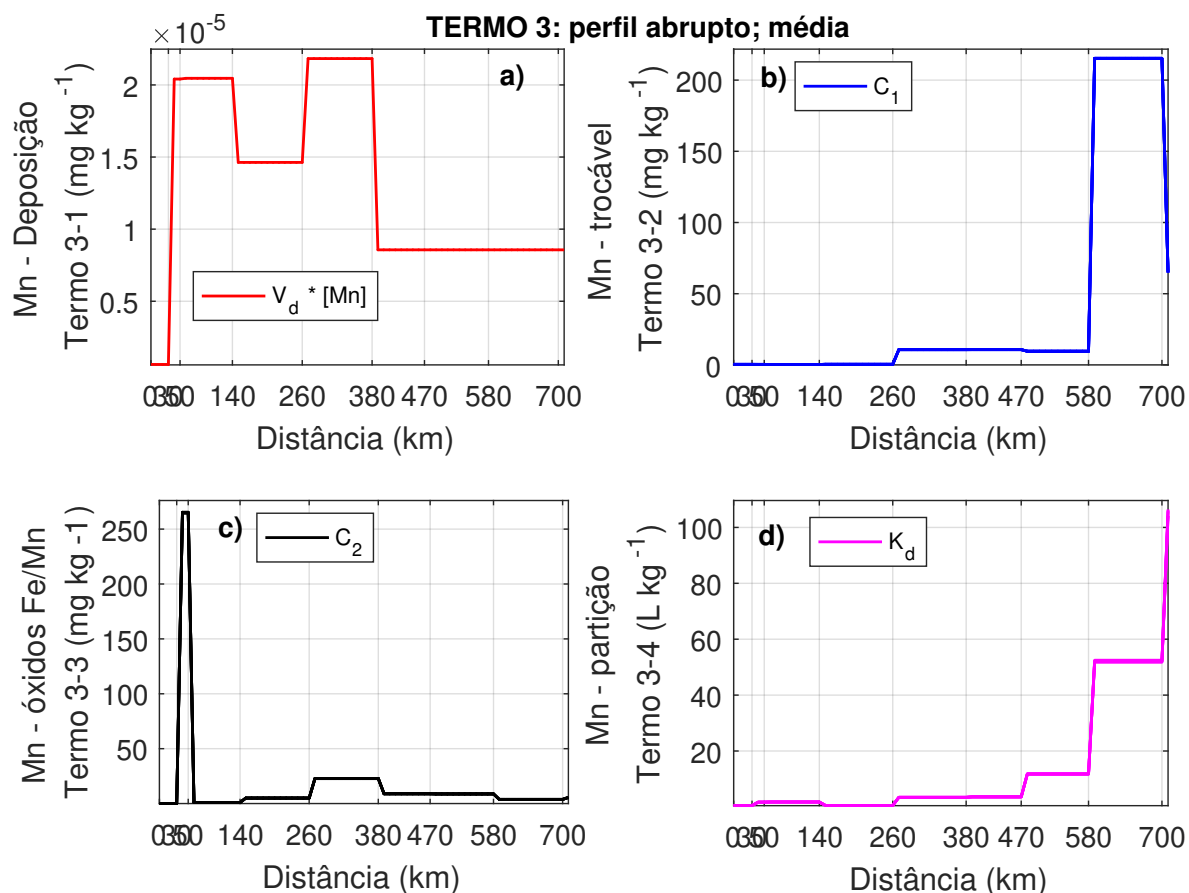
Figura 24 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Al depositado), 3-2 (Al trocável), 3-3 (Al ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Al (K_d)).



Para manganês, a decomposição do terceiro termo revela comportamento distinto (Figura 25). Embora a deposição continue a ser o fator de menor relevância para o acúmulo de um MPT (mantendo-se na ordem de 10^{-5}), entre P2 e P3 e entre P4 e P5 foram observadas suas maiores concentrações (Figura 25a).

A grande diferença com relação às outras espécies está na importância atribuída às frações trocável (Figura 25b) e associada a óxidos de Fe e Mn (Figura 25c), que indicaram maior contribuição do que a associada à matéria orgânica para acúmulo de manganês no sedimento. Entre os pontos P7 e P8, foi estimado o maior valor de manganês trocável (acima de 200 mg kg^{-1}). No ponto P2, a maior concentração de manganês ligado a óxidos (acima de 250 mg kg^{-1}) foi preconizada pelo modelo. O K_d apresentou os maiores valores na porção final da bacia, com destaque no P8 (Figura 25d).

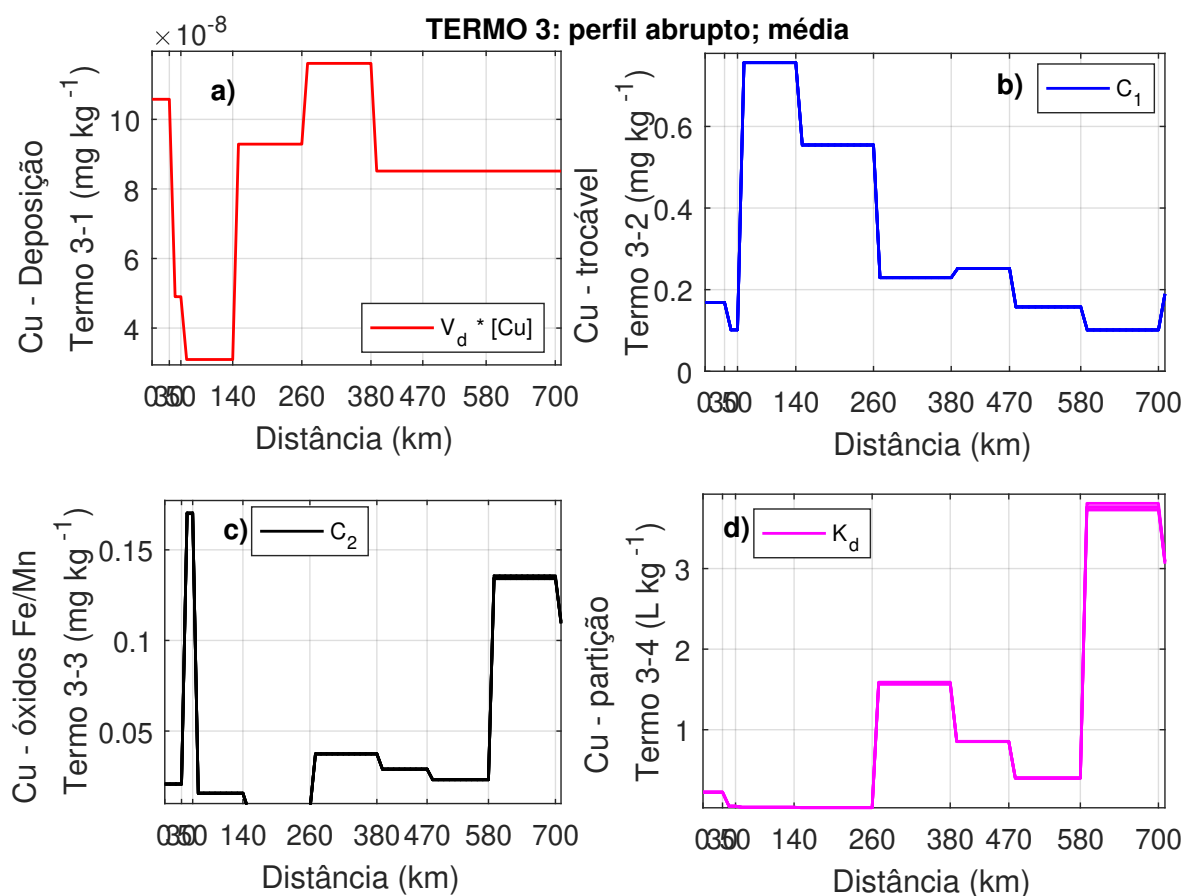
Figura 25 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Mn depositado), 3-2 (Mn trocável), 3-3 (Mn ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Mn (K_d)).



Para cobre, a simulação matemática indica aumento da contribuição da deposição entre P3 e P5, com posterior diminuição perdurando até a foz do rio (Figura 26a). O comportamento simulado mostra diminuição na concentração do cobre trocável ao longo da bacia a partir de P2 (Figura 26b).

Com valores semelhantes, a associação do cobre aos óxidos de Fe e Mn do sedimento resultou em maior concentração de cobre para o Ponto P2 e entre os pontos P7 e P8 (Figura 26c). A fração do cobre associada à matéria orgânica foi a principal forma de armazenar cobre no sedimento, principalmente entre P4 e P5 e P7 e P8, localidades que apresentaram maior concentração de MO e, portanto, maior número de sítios de sorção para interagir com o cobre (Figura 26d).

Figura 26 – Perfil abrupto para a decomposição do Termo 3 em 3-1 (Cu depositado), 3-2 (Cu trocável), 3-3 (Cu ligado a óxidos de Fe/Mn) e 3-4 (partição de Cu (K_d)).

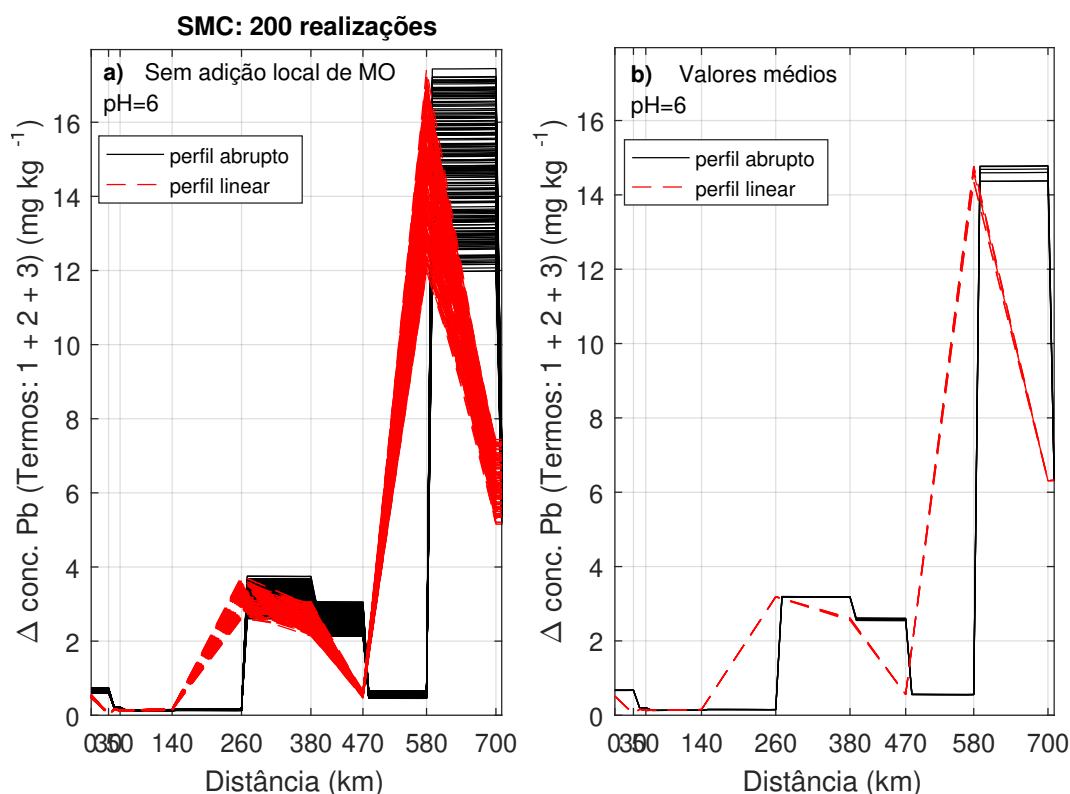


3.2.3 Concentração total das espécies potencialmente tóxicas na bacia hidrográfica do Rio Doce a partir da SMC

A Figura 27 apresenta o comportamento do chumbo total ao longo da bacia do Rio Doce a partir da SMC por 200 realizações. A concentração total de chumbo aumenta entre os pontos P1 e P2, P3 e P4, e P7 e P8, concomitantemente ao aumento da quantidade de matéria orgânica dissolvida nos mesmos pontos. O efeito mais pronunciado da liberação de resíduo de mineração sobre o comportamento da espécie química foi verificado na porção final da bacia hidrográfica do Rio Doce, entre Colatina (P7) e a foz do rio, em Regência (P8), preconizando em acúmulo da espécie química nesta região.

Considerando os três termos do modelo somados como sendo a concentração total de Ag no rio (Figura 28), observa-se que, ao longo do curso do rio, a concentração da prata foi aumentando como resultado simulado a partir do modelo. Houve leve diminuição entre P6 e P7 provavelmente devido à alteração na proporção de hematita e goetita, voltando a subir a

Figura 27 – Comportamento do chumbo (Pb) considerando o somatório dos três termos do modelo



valores de aproximadamente $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$, acima do observado em P2, ao fim da bacia, já no estado do Espírito Santo. O transporte de prata no Rio Doce sugere deslocamento gradativo da espécie na bacia, confirmando sua alta mobilidade.

A execução da SMC com 200 realizações mostra comportamento crescente para a concentração total (Termos 1, 2 e 3 somados) de alumínio na bacia (Figura 29), sendo a foz do rio um grande reservatório de alumínio, cuja concentração pode atingir valor médio de aproximadamente 8.500 mg kg^{-1} . A alta concentração de alumínio é decorrente do acúmulo das partículas do resíduo de mineração no sedimento, conferindo à fase sólida uma composição diferente da observada para a nascente do Rio Gualaxo do Norte (P0).

Quando analisada a soma do termos 1, 2 e 3 para manganês (Figura 30), a SMC expressa a diferença na composição do sedimento impactado pelo rompimento da barragem com relação ao sedimento natural (P0). A concentração de manganês em P0 é inferior a 10 mg kg^{-1} , enquanto no ponto (P2) a concentração total estimada atinge valores de 400 mg kg^{-1} . Na porção intermediária da bacia (entre P2 e P7), ocorre concentração estimada na faixa de 50 mg kg^{-1} . No trecho final do rio, entre Colatina (P7) e Regência (P8), a SMC prevê manganês

Figura 28 – Comportamento da prata (Ag) considerando o somatório dos três termos do modelo

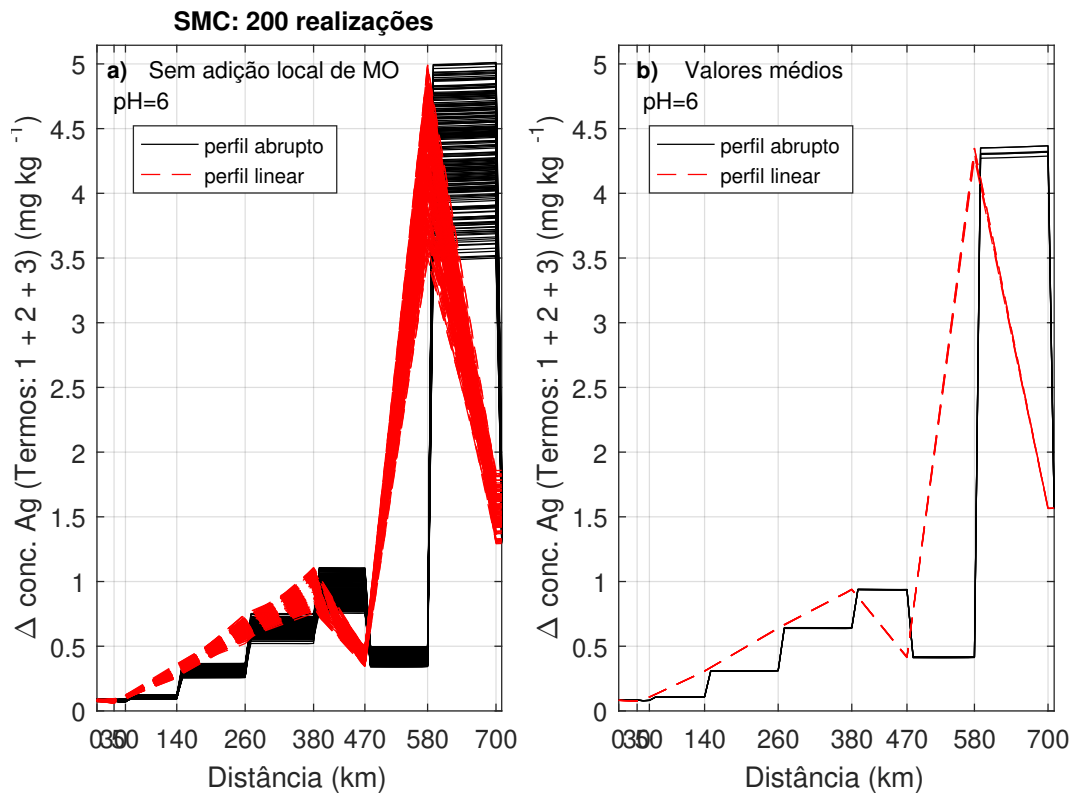
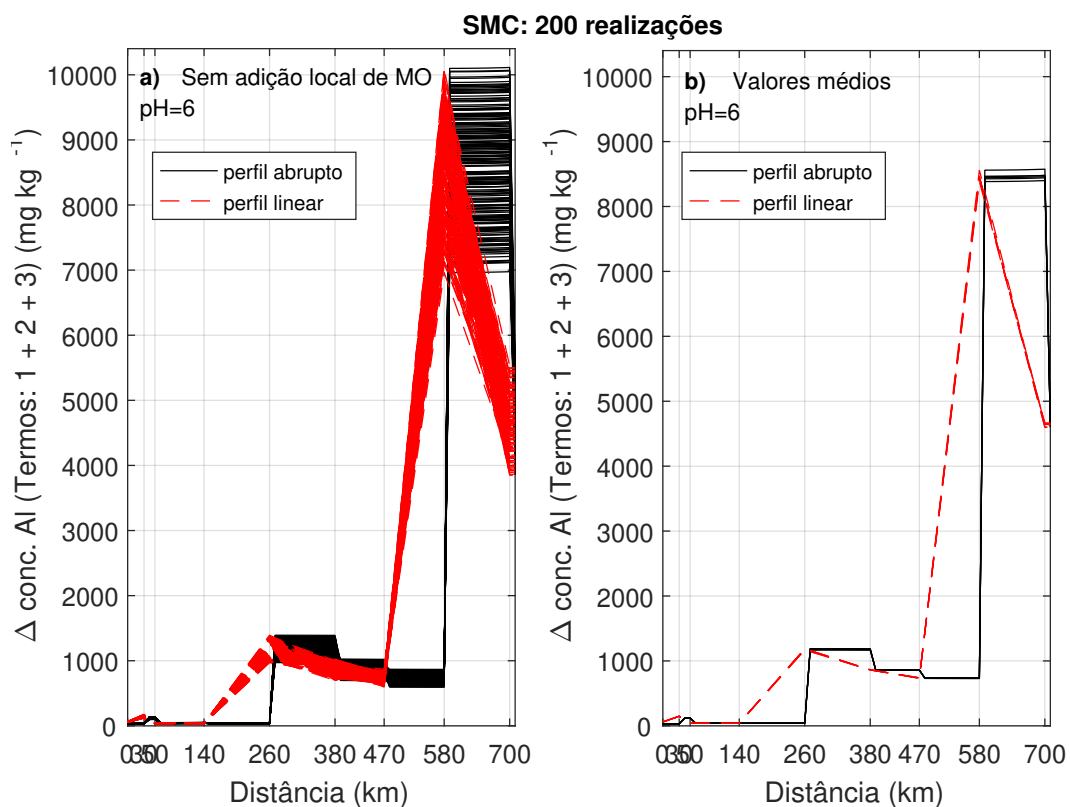
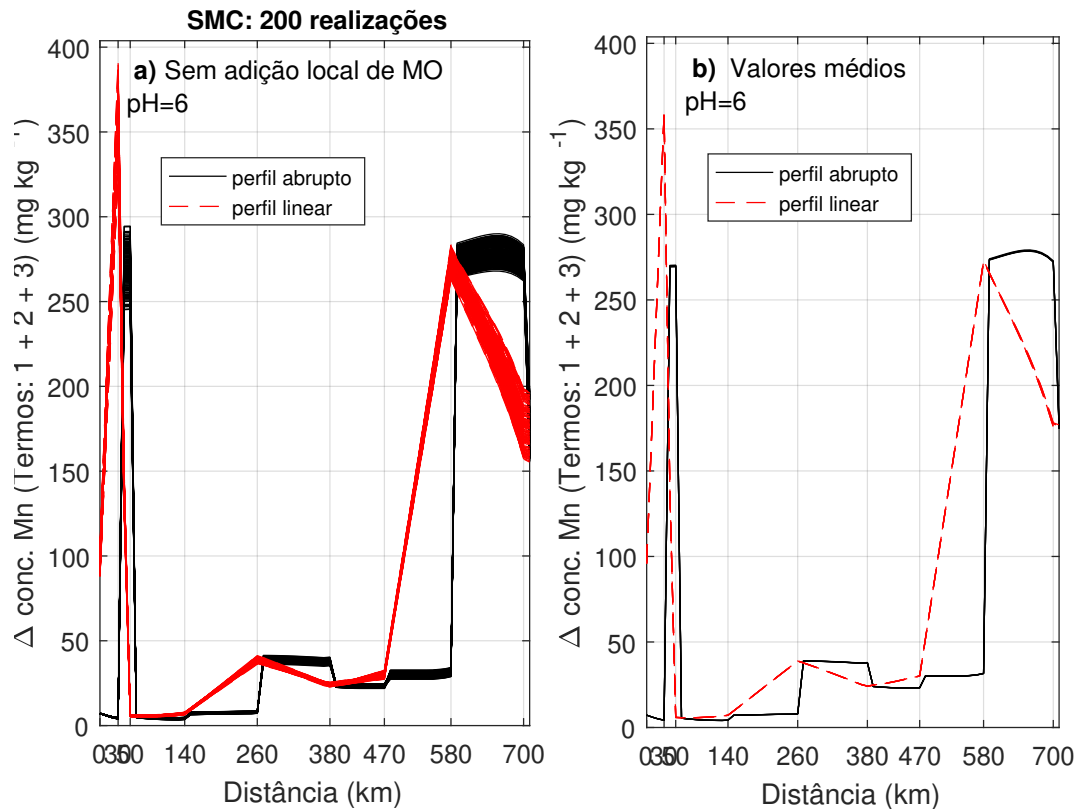


Figura 29 – Comportamento do alumínio (Al) considerando o somatório dos três termos do modelo



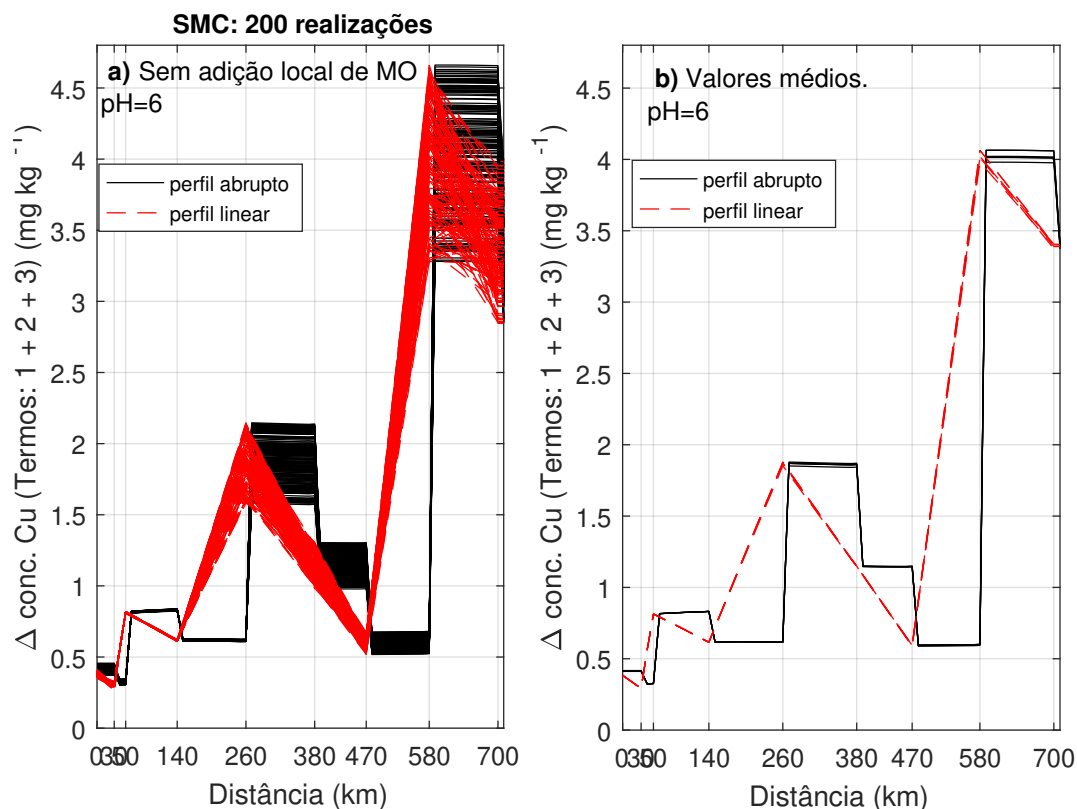
acumulado (300 mg kg^{-1}), sugerindo que esse depósito seja resultado de sua considerável mobilidade a partir da P2.

Figura 30 – Comportamento do manganês (Mn) considerando o somatório dos três termos do modelo



Para cobre, a concentração total estimada, de modo geral, aumentou no sentido da nascente para a foz (Figura 31). Imediatamente após Bento Rodrigues, a SMC estabelece um aumento da concentração correspondente a um valor de aproximadamente o dobro da concentração da espécie na nascente (P0). Outros picos de concentração são esperados nos pontos P4 e P7, sugerindo mais uma vez a importância da MO para a dinâmica da mobilização de cobre.

Figura 31 – Comportamento do cobre (Cu) considerando o somatório dos três termos do modelo



3.2.3.1 Predição da concentração total das metais potencialmente tóxicos a partir da adição local de MO

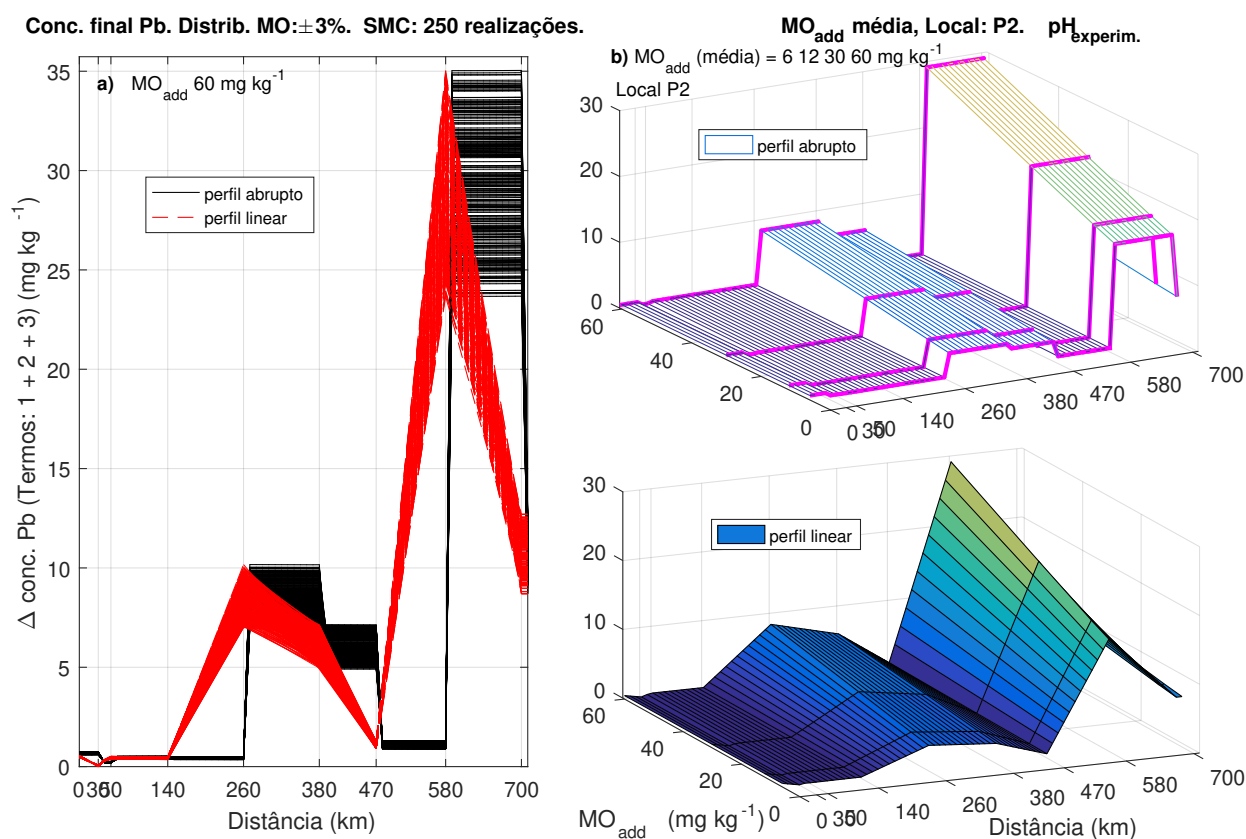
Para efeito de predição do comportamento da concentração de metais ao longo do Rio Doce, a Figura 32 mostra a concentração do chumbo determinada pelo modelo da Eq. 2.6 ao longo dos 700 km do rio quando uma crescente quantidade de matéria orgânica (6, 12, 30 e 60 mg kg^{-1}) é adicionada ao ponto P2, na localidade de Bento Rodrigues, MG ($\ell = 50$ km da nascente):

$$\text{MO}_{\text{addP}_2} = [6; 12; 30; 60] \text{ [mg/kg]}$$

A adição crescente de matéria orgânica (6, 12, 30 e 60 mg kg^{-1}) corresponde ao incremento na quantidade de sítios de sorção presentes na matriz da MO e, como resultado, a concentração de MPT, como o chumbo, apresenta comportamento também crescente. É o que se pode observar a partir da representação tridimensional na Figura 32b que estabelece a variação na concentração final em cenários de adição de MO ao longo do Rio Doce.

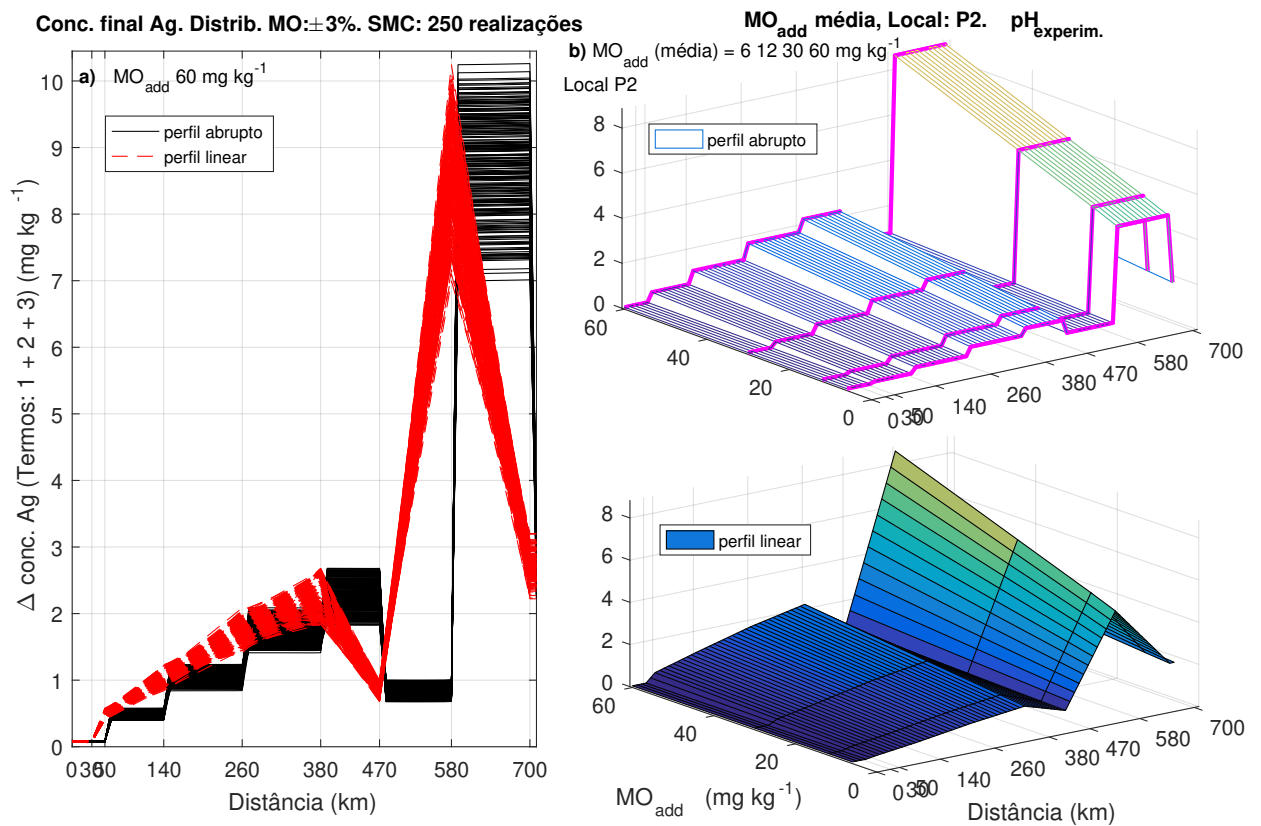
A adição de 60 mg kg^{-1} de matéria orgânica em Bento Rodrigues, segundo o modelo matemático proposto, seria responsável pelo aumento da quantidade de chumbo total na bacia hidrográfica do Rio Doce, principalmente a partir do ponto P4 até a foz (Figura 32). Nesse segmento, a concentração de chumbo, como efeito da adição simulada de MO, seria igual ao dobro da concentração para as condições atuais do rio sem adição de MO (Figura 27).

Figura 32 – Comportamento do chumbo (Pb) (somatório dos três termos) considerando **adição crescente** de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil **abrupto** e **linear**



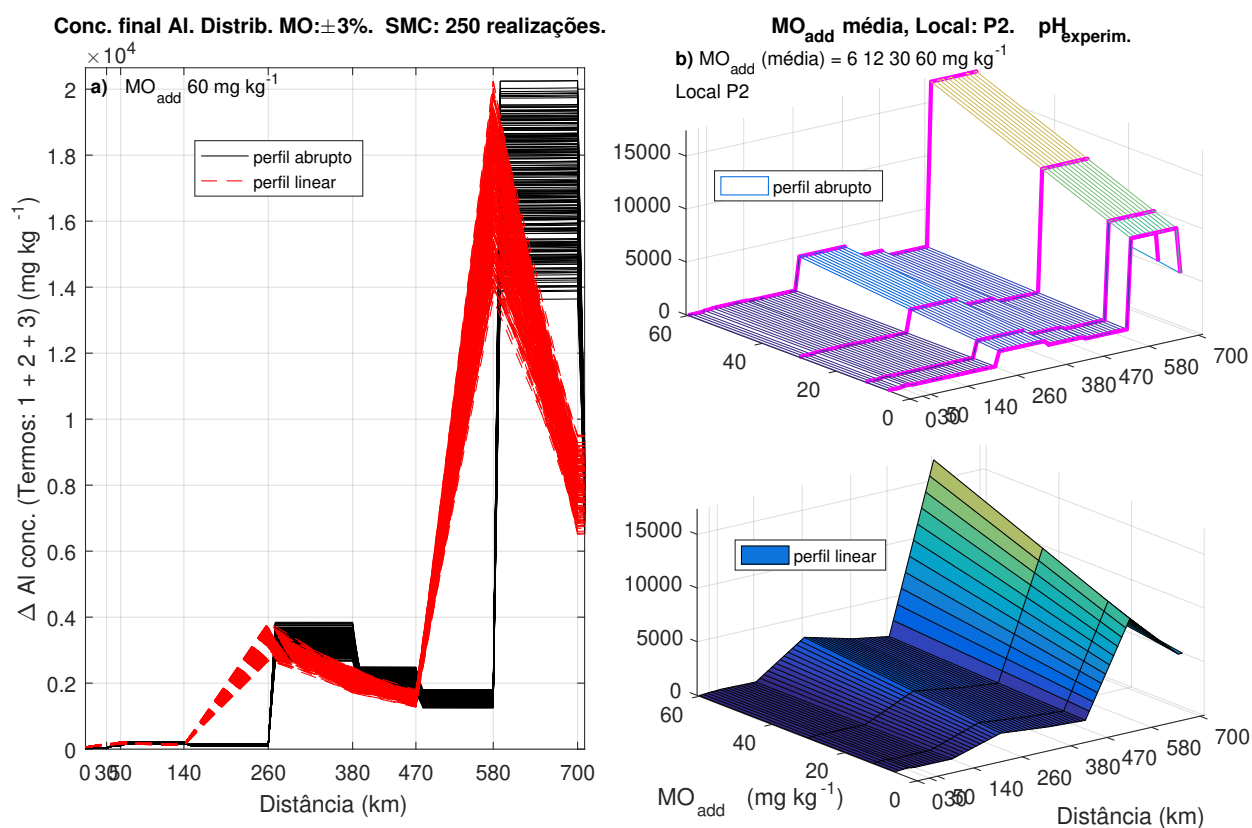
De forma semelhante ao verificado para chumbo, a predição do comportamento da prata no Rio Doce revela que a adição de matéria orgânica, quando realizada no início da bacia (P2) (Figura 33), poderia resultar em concentração de prata muito maior do que a estimada para a quantidade de matéria orgânica atualmente medida na água do rio (Figura 28). Embora com a mesma tendência no comportamento ao longo da bacia, a adição de MO poderia causar um impacto expressivamente maior na foz do rio, atingindo concentração total média de prata de 10 mg kg^{-1} , superando o dobro da concentração estimada para a condição atual do rio.

Figura 33 – Comportamento da prata (Ag) (somatório dos três termos) considerando **adição crescente** de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil **abrupto** e **linear**



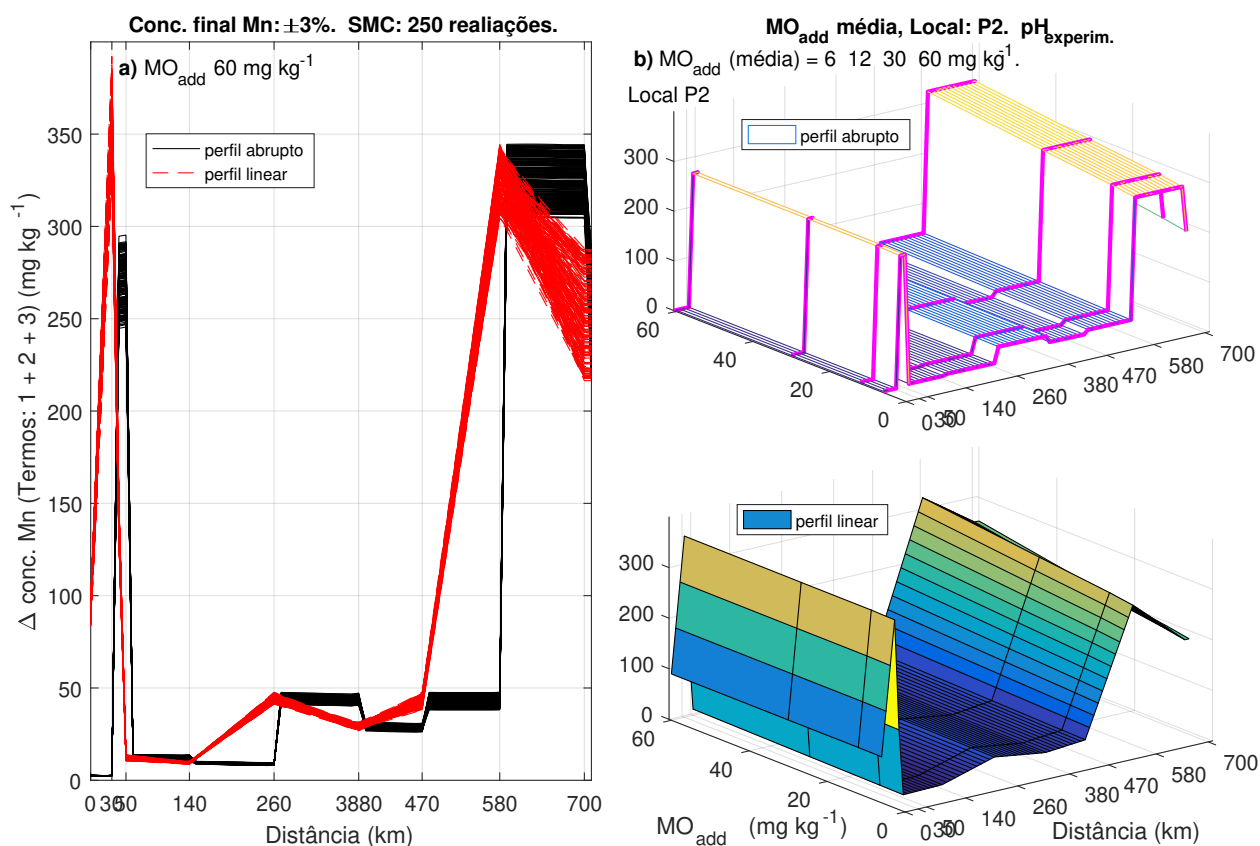
Em cenário de adição de matéria orgânica ao rio, o comportamento simulado do alumínio, na Figura 34, demonstrou o aumento do impacto gerado pelo desastre, uma vez que a concentração do metal pode atingir valores duas vezes maiores ($17.000 \text{ mg kg}^{-1}$) do que os estimados sem considerar adição de MO (Figura 29).

Figura 34 – Comportamento do alumínio (Al) (somatório dos três termos) considerando **adição crescente** de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil **abrupto** e **linear**



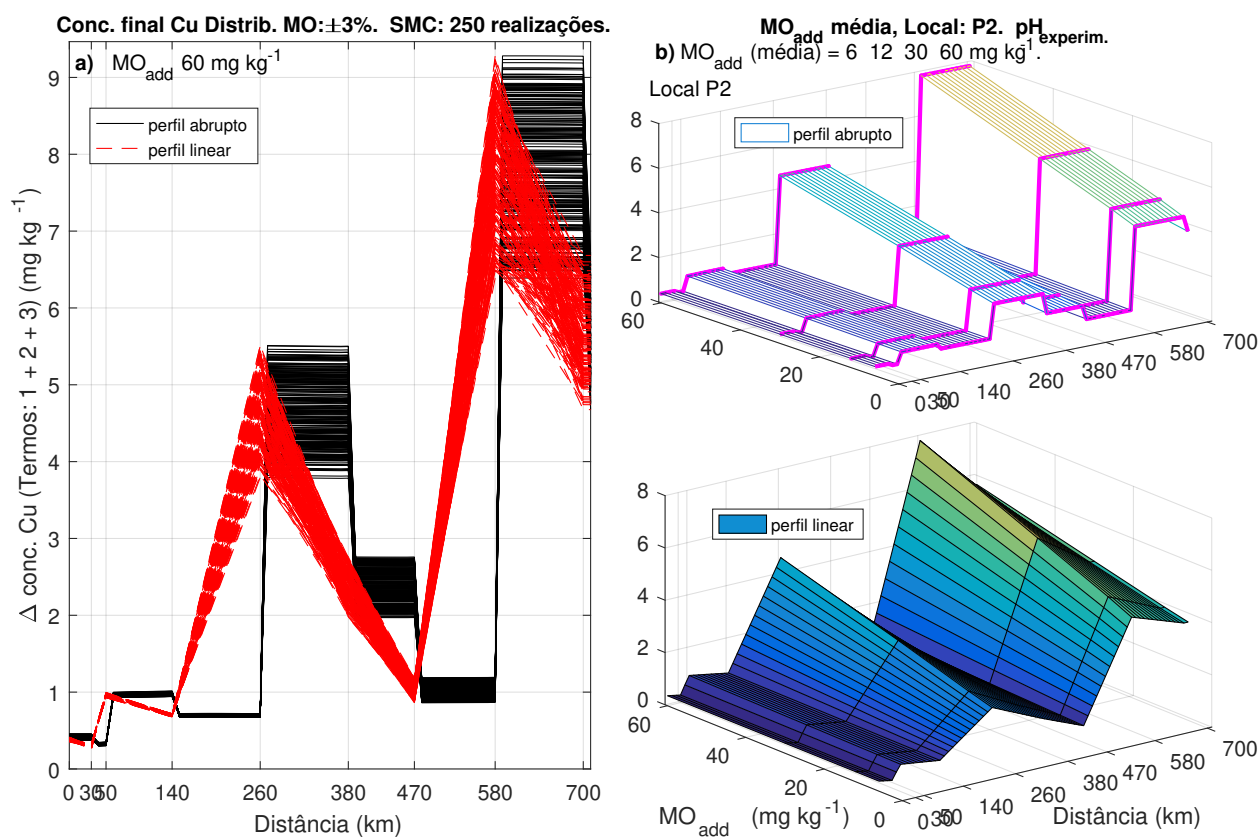
Dentre os MPT avaliados neste estudo, apenas o manganês apresentou menor sensibilidade ao cenário de adição de matéria orgânica (Figura 35). Embora tenha sido observado aumento da concentração estimada da espécie em cenário de incremento de MO na SMC, a adição máxima refletiu em acúmulo correspondente a apenas 20% da concentração total predita para a situação atual do rio (Figura 30). Estudos mostram que manganês é fracamente retido pelos sítios sortivos presentes na matéria orgânica natural (SELIM, 2012; ALLOWAY, 2013) e os complexos Mn-MO apresentam baixa estabilidade (SCHNITZER; HANSEN, 1970) quando comparados aos formados pelos demais MPT estudados.

Figura 35 – Comportamento do manganês (Mn) (somatório dos três termos) considerando **adição crescente** de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil **abrupto** e **linear**



Assim como prata, chumbo e alumínio, o cobre teve sua concentração total estimada no sedimento drasticamente aumentada em cenário de adição de MO (Figura 36). Em caso da adição máxima de MO (60 mg kg^{-1}), os valores de cobre estimados passam de $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (sem adição de MO) (Figura 31) para aproximadamente $8,0 \text{ mg kg}^{-1}$. A expressiva variação na concentração acumulada dessas espécies no sedimento quando da comparação da SMC aplicada com e sem adição de MO, sugere alta afinidade pelos grupamentos funcionais presentes na MO e que compõem seus sítios sortivos. Para Mn, é esperada interação mais fraca com tais sítios.

Figura 36 – Comportamento do cobre (Cu) (somatório dos três termos) considerando **adição crescente** de matéria orgânica no ponto P_2 , perfil **abrupto** e **linear**



3.2.4 Comparação do comportamento dos metais potencialmente tóxicos a partir da Simulação Monte Carlo

Analisando de forma conjunta a distribuição e o comportamento das espécies pela SMC pode-se inferir que a prata e o manganês são as espécies mais móveis, devido à sua alta concentração na fração trocável, enquanto, chumbo, alumínio e cobre são mais fortemente ligados à matéria orgânica e aos óxidos de Fe e Mn. Acredita-se que a menor densidade de carga da prata ($r = 115 \text{ pm}$) (ATKINS, 2010), em comparação aos demais MPT, seja determinante para o estabelecimento de interações mais fracas e, portanto, confere maior contribuição da prata na forma trocável para seu acúmulo no sedimento. Para manganês, a baixa constante de hidrólise ($pK_h = 10,6$) sugere aumento da mobilidade do íon.

Embora tenha sido observada maior importância da ligação em óxidos para o chumbo em comparação à prata, a matéria orgânica mostrou ser um depósito significativo para as duas

espécies metálicas. As maiores constantes de hidrólise de chumbo ($pK_h = 7,7$), alumínio ($pK_h = 5,0$) e cobre ($pK_h = 7,53$) indicam interações de superfície mais fortes do que a prata ($pK_h = 12,0$) e o manganês, justificando a maior retenção dos primeiros MPT pela matéria orgânica e pelos óxidos. A notável preferência de sorção de chumbo, alumínio e cobre nos óxidos pode ser explicada pela afinidade entre ácido e base estabelecida por Pearson (PEARSON, 1966). Os grupamentos dos tipos óxido e hidróxido presentes nas estruturas dos óxidos são bases duras que interagem mais fortemente com ácidos mais duros, como é o caso das espécies citadas em comparação à prata e ao manganês.

É importante destacar que tanto os óxidos de ferro, hematita e goetita, quanto a matéria orgânica no sedimento apresentam carga negativa de superfície corroborando a sorção preferencial de espécies de carga positiva (MCBRIDE, 1994). O ponto de carga zero (PCZ) relatado para os óxidos de ferro ocorre em valores de pH de 5,0 a 9,0 (DULTZ et al., 2018; SHRIMALI et al., 2016). A matéria orgânica, com cargas de superfície dependentes do pH, têm sua capacidade de sorção de cátions favorecida pelo aumento do pH do meio (MCBRIDE, 1994). A observação do perfil da concentração total dos MPT no sedimento, com ou sem adição de MO pela SMC, e do comportamento do pH do sedimento, é possível verificar a relação entre o aumento do pH e o favorecimento da retenção dos MPT. Embora os MPT estejam retidos no sedimento, pode ocorrer maior mobilização se a bacia hidrográfica for submetida a novas descargas de resíduo de mineração, alteração de pH, que solubiliza os óxidos e a matéria orgânica, bem como a entrada de esgoto doméstico.

3.3 Validação dos Resultados de Simulação Monte Carlo

O método de simulação computacional Monte Carlo (SMC) pode ser empregado quando não for possível determinar analiticamente o valor das variáveis de saída do sistema da Figura 4 para os diferentes cenários de transporte e destinação de metais e matéria orgânica na bacia hidrográfica (unidade ambiental) sob análise. Tais cenários são determinados pelos valores das variáveis de entrada do sistema. O método de SMC pode ainda ser empregado quando se estiver investigando a validade de expressões (semi-)analíticas capazes de descrever ou modelar estatisticamente o comportamento da unidade ambiental sob análise. Assim, os intervalos de confiança (IC) não paramétricos de Monte Carlo podem ser úteis quando os intervalos analíticos não estão disponíveis ou não são confiáveis. A seguir são apresentadas as fórmulas que permitem gerar um intervalo com um determinado nível de confiança e quantificar a

variação de Monte Carlo (BUCKLAND, 1985).

No contexto de v.a. discreta, o método de simulação Monte Carlo (SMC) é simplesmente um conjunto de sequências de Bernoulli nas quais são computados o número de sucessos dividido pelo número de realizações. No contexto explorado nesta seção, é definida a variável de saída y , estimada pelo método SMC, e dada por:

$$\hat{y} = \begin{cases} \frac{n_{\text{sucessos}}}{\text{TRIALS}} & \text{se } y \text{ for processo aleatório (p.a.) discreto} & \text{(a.1)} \\ \frac{1}{\text{TRIALS}} \sum_{i=1}^{\text{TRIALS}} y_i & \text{se } y \in \mathfrak{R} \text{ for p.a. contínuo, real} & \text{(b)} \end{cases} \quad (3.1)$$

sendo TRIALS o número de realizações Monte Carlo independentes¹ e n_{sucessos} números de sucessos obtidos nestas realizações, assumindo-se que parte das variáveis de entrada ou mesmo certas variáveis internas do sistema da Figura 4 possam ser modeladas por distribuições estatísticas i.i.d.. Avalia-se o efeito dos diferentes valores exercidos pelas v.a. sobre o sistema governado pelas equações que descrevem e modelam o sistema de transporte do rio, definido especialmente pela Equação (2.2), que descreve a variação da concentração dos MPT em função do tempo t e da distância longitudinal x ao longo do fluxo do rio. Em geral, ao se empregar o método SMC o interesse é estimar ou prever o valor de cada variável de saída com certa confiança. Para isso, estatisticamente, calcula-se a média de amostras em (TRIALS) realizações Monte Carlo, *i.e.*, $\hat{y} = \frac{1}{\text{TRIALS}} \sum_{i=1}^{\text{TRIALS}} y_i$. Ainda pode haver interesse em avaliar a probabilidade da variável aleatória de saída y exceder um limiar y_0 , *i.e.*, $\Pr\{y > y_0\}$.

Pode-se ainda definir o complemento da v.a. discreta do caso (a.1) da Equação (3.1):

$$\hat{z} = \frac{n_{\text{insucessos}}}{\text{TRIALS}} = 1 - \hat{y} = 1 - \frac{n_{\text{sucessos}}}{\text{TRIALS}} \quad \text{(a.2)} \quad (3.2)$$

Assim, na simulação de Monte Carlo, a distribuição de $\mathbf{y} = g(\mathbf{x})$ é obtida gerando amostras da variável aleatória \mathbf{x} usando o *gerador de números aleatórios* (RNG) apropriado, produzindo amostras de \mathbf{y} a partir da transformação de v.a. $\mathbf{y} = g(\mathbf{x})$. Assim, as estimativas dos momentos estatísticos de \mathbf{y} , bem como a distribuição de \mathbf{y} são obtidas a partir das amostras de \mathbf{y} geradas. Por exemplo, as estimativas da média e variância de \mathbf{y} , bem como a probabilidade $\Pr(y \leq a)$ podem ser obtidas de:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{\mathbf{y}} &= \frac{1}{\text{TRIALS}} \sum_{i=1}^n y_i = \frac{1}{\text{TRIALS}} \sum_{i=1}^{\text{TRIALS}} g(x_i) \\ \hat{\sigma}_{\mathbf{y}}^2 &= \frac{1}{\text{TRIALS} - 1} \sum_{i=1}^{\text{TRIALS}} (y_i - \hat{\mu}_{\mathbf{y}})^2 \\ \widehat{\Pr}(y \leq a) &= \frac{(\# \text{ amostras de } \mathbf{y} \leq a)}{\text{TRIALS}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

¹Variáveis aleatórias independentes; em geral, as variáveis não precisam ser Gaussianas, apenas independentes e identicamente distribuídas (i.i.d.).

3.3.1 Necessidade de delimitação no Número de Realizações SMC

Pela lei dos grandes números, \hat{y} converge para y verdadeiro quando $\text{TRIALS} \rightarrow \infty$. No entanto, torna-se computacionalmente inviável assumir que $\text{TRIALS} \rightarrow \infty$. Assim, escolhendo-se adequadamente o número de realizações Monte Carlo, pode-se chegar a uma razoável aproximação para:

- a) a probabilidade de sucesso verdadeira (se y é uma v.a. binária); ou
- b) primeiro momento estatístico $\mathbb{E}[y] = m_y$ (se y é uma v.a. contínua real).

Para o caso a), o método SMC apresentará uma distribuição binomial; escolhendo-se um número de realizações TRIALS finito e adequado, $n_{\text{sucessos}} \cdot \hat{y}$ terá comportamento estatístico binomial, podendo-se chegar a uma forma fechada para o *intervalo de confiança* (IC) em termos de distribuição cumulativa Beta. No entanto, como as equações devem ser resolvidas iterativamente e as faixas de valores dos parâmetros nas tabelas para a distribuição Beta disponíveis não cobrirem os casos de interesse da probabilidade de sucesso \hat{y} , pode-se adotar a aproximação de distribuição Gaussiana para cálculo do IC. Para o caso b), simplesmente escolhendo-se adequadamente um número de realizações TRIALS finito, \hat{y} terá comportamento estatístico Gaussiano (teorema Central do Limite (TCL)²), podendo-se chegar a uma forma fechada para o *intervalo de confiança* (IC) em termos de distribuição cumulativa Normal.

3.3.2 Intervalo de Confiança (IC) e a Qualidade do Estimador

Intervalo ou região de estimação: em contraste com a estimativa pontual, a *estimativa de região* usa dados de entrada amostrados $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ para estimar uma região que cobre um parâmetro populacional desconhecido $\boldsymbol{\theta} = [\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_M]$. Uma região de confiança $R_\gamma(\mathbf{x})$ é um intervalo no espaço de parâmetros que se espera incluir a estimativa $\hat{\boldsymbol{\theta}}$. Além disso, a probabilidade de que os parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ realmente estejam contidos nessa região:

$$\Pr[\boldsymbol{\theta} \in R_\gamma(\mathbf{x})] = \gamma \quad (3.4)$$

é denominada *nível de confiança* ou *coeficiente de confiança*.

Em muitos casos, os parâmetros componentes θ_i do parâmetro vetorial $\boldsymbol{\theta}$ podem ser tratados separadamente. Assim, uma região de confiança se tornará um produto cartesiano

²O Teorema Central do Limite (TCL, ou "Teorema do Limite Central") estabelece que ao aumentarmos o tamanho do conjunto de amostras $\{y_i\}, i = 1, \dots, \text{TRIALS}$, a distribuição amostral da sua média aproxima-se cada vez mais de uma distribuição Normal, i.e., $\{y_i\} \sim \mathcal{N}(m_y, \frac{\sigma_y^2}{n})$.

de M intervalos de confiança separados (independentes). No restante desta seção, portanto, vamos nos concentrar no *espaço de parâmetros unidimensional*.

Um intervalo $\mathcal{I}_\gamma = (c_1, c_2) \in \mathfrak{R}$ tal que

$$\Pr\{c_1 < \theta < c_2\} = \gamma$$

é chamado de **intervalo de confiança** associado ao nível de confiança γ em (3.4). Para se ter uma estimativa precisa, deve-se tornar o intervalo de confiança o mais estreito possível. Assim, um estimador eficiente, o estimador de variância mínima não enviesado (MVUE), pode proporcionar um bom estimador de intervalo. No entanto, para se ter um intervalo de confiança suficientemente estreito, mantendo o nível de confiança suficientemente alto³, é preciso aumentar o tamanho n do conjunto de amostras $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ que pode ser usado para a estimativa.

A qualidade de um Estimador depende principalmente se o mesmo é ou não enviesado, da variância (mínima possível) das estimativas, e do intervalo de confiança. A qualidade de um Estimador pode ser julgada pela proximidade do valor real do parâmetro estimado. Como a variável de saída de interesse do sistema é aleatória, a “proximidade” deve ser medida em um sentido probabilístico. Três medidas de qualidade de um estimador devem ser avaliadas para que o método SMC seja validado: o viés, a variância e o intervalo de confiança (IC). Os dois últimos são geralmente usados como alternativas para descrever o “*spread*” de um estimador. O intervalo de confiança é mais descritivo, mas geralmente difícil de obter, especialmente para um conjunto de amostras pequeno. Assim, quando não for viável computacionalmente gerar um número de realizações de Monte Carlo significativo (elevados TRIALS), deve-se, então, contentar-se com uma medida mais grosseira, mas ainda útil, a saber, a variância. Uma medida também útil para quantificar a qualidade do Estimador é o *produto tempo-confiabilidade*, o qual combina a variância com a medida de tempo de execução do Estimador.

3.3.3 Procedimento para a Escolha do Número TRIALS na Simulação SMC

3.3.3.1 IC considerando Aproximação Normal (Gaussiana) para as Estimativas do Estimador

Sabe-se também que para o número de amostras N (número de realizações TRIALS) grande, a distribuição do estimador é bem aproximada por uma distribuição Normal (ou Gaussiana) com média z e variância $\frac{z(l-z)}{N}$. Assim, pode-se construir um intervalo de confiança na forma

³Considerando-se estimadores assintoticamente eficientes

(JERUCHIM et al., 2002):

$$P \left\{ \frac{N}{N + d_\alpha^2} \left[\hat{z} + \frac{d_\alpha^2}{2N} - d_\alpha \left(\frac{\hat{z}(1 - \hat{z})}{N} + \left(\frac{d_\alpha}{2N} \right)^2 \right)^{1/2} \right] \leq z \leq \frac{N}{N + d_\alpha^2} \left[\hat{z} + \frac{d_\alpha^2}{2N} + d_\alpha \left(\frac{\hat{z}(1 - \hat{z})}{N} + \left(\frac{d_\alpha}{2N} \right)^2 \right)^{1/2} \right] \right\} = 1 - \alpha \quad (3.5)$$

sendo z o valor verdadeiro esperado; d_α deve ser escolhido de forma a satisfazer

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-d_\alpha}^{d_\alpha} e^{-t^2/2} dt = 1 - \alpha \quad (3.6)$$

Pode-se estabelecer uma regra prática para a escolha do número TRIALS na SMC para a v.a. $0 < z < 1$. Inicialmente, normaliza-se o intervalo de confiança em relação à própria probabilidade de z de tal forma a se ter:

$$z = 10^{-v} \quad \text{e} \quad \text{TRIALS} = \kappa \cdot 10^v, \quad \text{com} \quad \kappa \gg 1$$

e as seguintes aproximações, válidas para a maior parte dos casos práticos de interesse:

$$\frac{\text{TRIALS}}{\text{TRIALS} + d_\alpha^2} \approx 1 \quad (3.7)$$

$$\hat{z}(1 - \hat{z}) \approx \hat{z} \quad (3.8)$$

Adicionalmente, pelo teorema TCL sabe-se que para a condição $\text{TRIALS} \rightarrow \infty$, a estimativa para z tende a uma distribuição normal de média $m_z = m_{\hat{z}}$ e variância escalonada por TRIALS, i.e., $\sigma_z^2 = \frac{\sigma_{\hat{z}_i}^2}{\text{TRIALS}}$. Assim, pode-se construir o intervalo de confiança z_\pm na forma:

$$\Pr \{ z_+ \leq z \leq z_- \} = 1 - \alpha \quad (3.9)$$

$$z_\pm = \frac{\text{TRIALS}}{\text{TRIALS} + d_\alpha^2} \left[\hat{z} + \frac{d_\alpha^2}{2 \cdot \text{TRIALS}} \mp d_\alpha \sqrt{\hat{z} \frac{1 - \hat{z}}{\text{TRIALS}} + \frac{d_\alpha^2}{2 \cdot \text{TRIALS}}} \right] \quad (3.10)$$

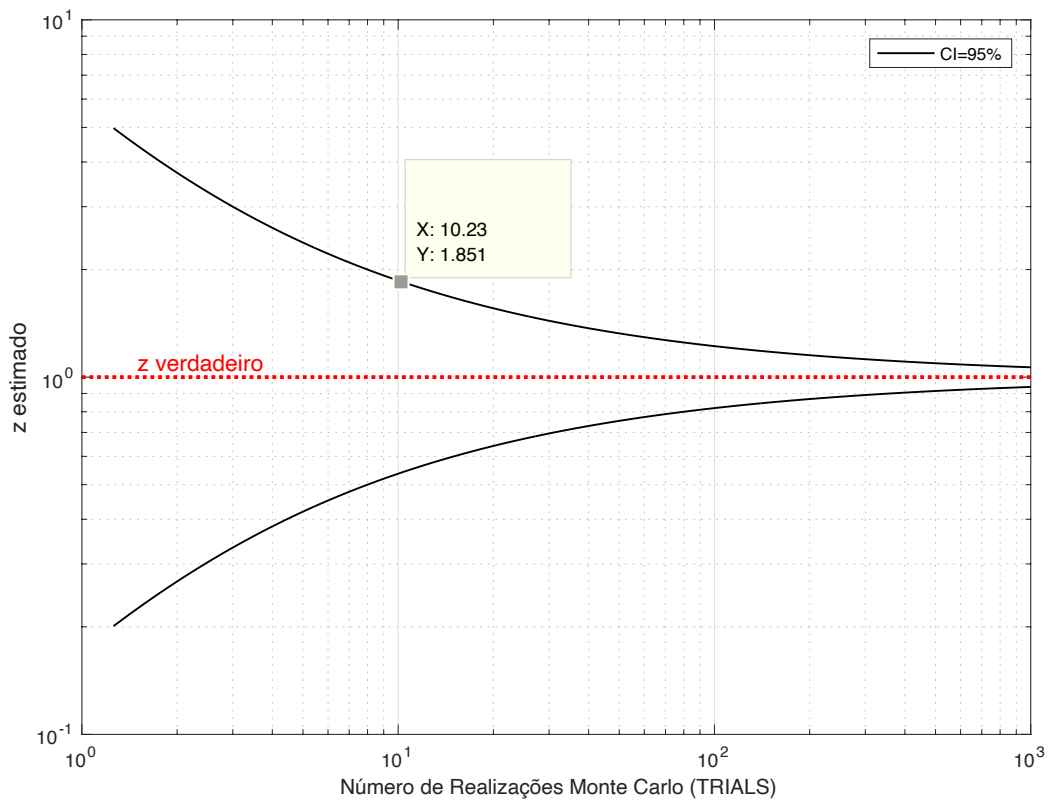
A aproximação Normal para IC será aceitável se $z \geq d_\alpha \sqrt{z \frac{1-z}{\text{TRIALS}}}$, isto é, se o desvio padrão do processo aleatório for menor que z por um fator d_α , um número inteiro pequeno; ou ainda, se a desigualdade pode ser transladada para $z \cdot \text{TRIALS} \geq d_\alpha^2$. Assim, a expressão 3.10 reduz-se a:

$$z_\pm = 10^{-v} \left[1 + \frac{d_\alpha^2}{2\kappa} \left(1 \pm \sqrt{\frac{4\kappa}{d_\alpha^2} + 1} \right) \right] \quad (3.11)$$

Exemplo – Determinação do Intervalo de Confiança. A Figura 37 mostra o intervalo de confiança normalizado de 95% para a estimativa de z . Usando-se a aproximação Normal em (3.11), conclui-se que um intervalo de confiança de 95% é equivalente a obter nas SMC um

z estimado em relação ao z verdadeiro na faixa $z \in [1, 85; 0, 55] \cdot \hat{z}$ quando $\text{TRIALS} = 10/z$. Esta faixa se aproxima lentamente do z verdadeiro quando o número de realizações TRIALS cresce. Por exemplo, a faixa de valores do IC é reduzida para $z \in [1, 21; 0, 82] \cdot \hat{z}$ quando se aumenta em 10 vezes o número de realizações Monte Carlo, *i.e.*, $\text{TRIALS} = 100/z$. Esta aproximação lenta é devido à dependência $\sqrt{\text{TRIALS}^{-1}}$ em (3.10).

Figura 37 – Bandas de Confiança sobre a v.a. z quando o valor observado for igual $z = 10^{-v}$, com $v = 0$ para SMC baseada na aproximação Normal e intervalo de confiança $\text{IC} = 95\%$.



Note-se que, ao longo desse capítulo de resultados numéricos, adotou-se $200 \leq \text{TRIALS} \leq 300$ realizações SMC. Assim, assumindo válida a aproximação Gaussiana (TCL), as respectivas bandas de confiança relativas a cada v.a. estimada encontram-se nos intervalos:

$$\text{CI}_{95\%} = [1, 15; 0, 87], \quad @\text{TRIALS} = 200$$

$$\text{CI}_{95\%} = [1, 12; 0, 89], \quad @\text{TRIALS} = 300$$

4 Conclusões

Embora a concentração dos MPT na água do Rio Doce possa estar abaixo do limite permitido, altas concentrações são encontradas no sedimento de fundo impactado pelo resíduo da mineração despejado. As espécies podem ser mobilizadas sob diferentes taxas de liberação, uma vez que se encontram associadas a ligantes de natureza distinta (óxidos de Fe-Mn e MO), estabelecendo interações de força variável com os sítios de sorção. A mobilização modifica a partição entre as fases sólida e líquida, concentrando os MPT na coluna d'água, aumentando assim o risco de contaminação ambiental ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce. O coeficiente de partição está relacionado à interação com a matéria orgânica, e tem sido estabelecido no terceiro termo do modelo de simulação do transporte do MPT, destacando parte da prata e do manganês como retida no sedimento por mais tempo, embora a maior quantidade destas espécies esteja sob forma de fração trocável e, a princípio, facilmente mobilizada para a fase líquida. Chumbo, alumínio e cobre, que estão principalmente retidos no sedimento por interações com os óxidos e com a matéria orgânica, podem expressar baixa mobilidade. No entanto, concentrações simuladas com efeito da matéria orgânica parecem crescer significativamente em locais de grande impacto antropogênico.

A avaliação da condição atual do Rio Doce, fornecida pela SMC, que considera o desvanecimento da matéria orgânica ao longo da bacia, indica que o maior impacto do rompimento da barragem, considerando os MPT, ocorre na foz do Rio Doce, no Espírito Santo. Nesta localidade, estão retidas, nos diferentes compartimentos do sedimento, as maiores quantidades das espécies químicas estudadas. As simulações a partir do incremento de matéria orgânica ao longo da bacia demonstram que, independente da quantidade adicionada de MO, mudanças ocorridas em qualquer local a montante podem ter consequências graves com relação à mobilização dos MPT.

A simulação matemática, considerando os cenários de adição crescente de matéria orgânica, mostra a baixa afinidade do manganês pelos sítios sortivos orgânicos, uma vez que o incremento máximo de MO resulta em aumento de, no máximo 20% da concentração total simulada. Além disso, a simulação com adição de MO confirma o risco de contaminação ambiental por chumbo, prata, alumínio e cobre uma vez que a concentração no sedimento pode atingir valores extremamente altos, em comparação à condição atual da bacia. Deste modo, lançamentos de resíduos orgânicos decorrentes de atividades antropogênicas potencializam o impacto

gerado por resíduos de mineração no Rio Doce. Por essa razão, ações para implementação de sistema de tratamento de esgoto nos municípios da região da Bacia do Rio Doce devem ser consideradas para remoção de matéria orgânica.

Os resultados encontrados para a dinâmica dos MPT neste estudo, bem como a observação de intervalo de confiança normalizado de 95% quando escolhido o número de realizações entre 200 e 300 TRIALS, validam a aplicabilidade do modelo matemático proposto e sua transferabilidade para situações de contaminação de outras unidades ambientais por estes ou por outros MPT.

Bibliografia

- ABDALLAH, M. A. M.; MOHAMED, A. A. Mobility and risk assessment of heavy metals by sequential extraction in coastal sediment south mediterranean sea, egypt. *Marine Systems & Ocean Technology*, v. 14, n. 1, p. 42 – 50, 2019. 21
- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (amd): causes, treatment and case studies. *J. Cleaner Prod.*, v. 14, p. 1139–1145, 2006. 19
- ALLOWAY, B. *Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soil and their bioavailability*. 3. ed. New York: Springer, 2013. 63
- ANA. *Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce. Rompimento da barragem em Mariana/MG*. Brasília, 2016. 18
- ANA. *Monitoramento da qualidade da Água*. 2017. Disponível em: <http://portal1.snirh.gov.br/ana>. 12, 17, 24
- ANA. *Indicadores de Qualidade: Índice de Qualidade das Águas (IQA)*. 2021a. Disponível em: <http://www.pnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx>. 18
- ANA. *Enquadramento - Introdução*. 2021b. Disponível em: <http://www.pnqa.ana.gov.br/enquadramento-introducao.aspx>. 18
- ATKINS, P. *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. 5. ed. Great Britain: Oxford University Press, USA, 2010. 65
- BALEEIRO, A.; FIOL, S.; NA, A. O.-F.; ANTELO, J. Surface chemistry of iron oxides formed by neutralization of acidic mine waters: Removal of trace metals. *Applied Geochemistry*, v. 89, p. 129 – 137, 2018. 20
- BANSIDHAR, S. G.; KARIMI, I. A.; RAY, M. B. Modeling and monte carlo simulation of tcdd transport in a river. *Water Res.*, v. 35, n. 5, p. 1263 – 1279, 2001. 22
- BARENYS, M.; BOIX, N.; FARRAN-CODINA, A.; PALMA-LINARES, I.; MONTSERRAT, R.; CURTO, A.; GOMEZ-CATALAN, J.; ORTIZ, P.; DEZA, N.; LLOBET, J. M. Heavy metal and metalloids intake risk assessment in the diet of a rural population living near a gold mine in the peruvian andes (Cajamarca). *Food Chem. Toxicol.*, Elsevier, v. 71, p. 254–263, 2014. 19
- BARROS, L. F. P.; JUNIOR, A. P. M. O papel da bacia do Rio Doce na configuração geomorfológica do Quadrilátero Ferrífero/ MG. *Boletim de Geografia*, v. 37, n. 1, p. 145 – 167, 2019. 18
- BITTENCOURT, C. Os dilemas do novo código da mineração. *Rio de Janeiro: Ibase, 2013.*, 2013. 19
- BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *R. Esc. Minas*, v. 57, n. 1, p. 45 – 51, 2004. 18

- BUCKLAND, S. T. Calculation of monte carlo confidence intervals. *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, v. 34, n. 3, p. 296–301, 1985. ISSN 0035-9254. 67
- CBH. *Comitês da Bacia do Rio Doce trabalham em prol de melhorias no saneamento*. [S.l.], 2020. Disponível em: <http://www.cbhdoce.org.br>. 52
- CESAR, R.; EGLER, S.; POLIVANOV, H.; CASTILHOS, Z.; RODRIGUES, A. P. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. *Environ. Earth Sci.*, Springer, v. 64, n. 1, p. 211–222, 2011. 36
- CHIBUIKE, G. U.; OBIORA, S. C. Heavy metal polluted soils: effect on plants and bioremediation meý. *Applied and Environmental Soil Science*, v. 2014, p. 1 – 12, 2014. 20
- COELHO, A. Bacia hidrográfica do Rio Doce (MG/ES): uma análise socioambiental integrada. *Geografares*, n. 7, 2009. 17
- CONAMA. *Resolução No. 357*. Brasília, 2005. 18, 38, 39
- CONAMA. *Resolution No. 454, November 1th, 2012*. [S.l.], 2012. 39
- CORAZZA, M. Z.; ABRAO, T.; LEPRI, F. G.; GIMENEZ, S. M. N.; OLIVEIRA, E.; SANTOS, M. J. Monte Carlo method applied to modeling copper transport in river sediments. *Stoch. Environ. Res. Risk Assess.*, v. 26, p. 1063 – 1079, 2012. 22
- DULTZ, S.; STEINKE, H.; MIKUTTA, R.; WOCHÉ, S. K.; GUGGENBERGER, G. Impact of organic matter types on surface charge and aggregation of goethite. *Colloids and Surfaces A*, v. 554, p. 156 – 168, 2018. 66
- ESSINGTON, M. E. *Soil and water chemistry*. 2. ed. New York: CRC press, 2015. 19, 20
- FERNANDES, G. W.; GOULART, F. F.; RANIERI, B. D.; COELHO, M. S.; DALES, K.; BOESCHE, N.; BUSTAMANTE, M.; CARVALHO, F. A.; CARVALHO, D. C.; DIRZO, R. et al. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. *Natureza & Conservação*, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 35–45, 2016. 19
- FLORES, E. M. M. *Microwave-assisted sample preparation for trace element determination*. Oxford: Elsevier, 2014. 28
- FRACHINI, E.; REIS-FERREIRA, C. S.; KROETZ, B. L.; URBANO, A.; ABRAO, T.; SANTOS, M. J. Modeling the kinetics of potentially toxic elements desorption in sediment affected by a dam breakdown disaster in doce river - brazil. *Chemosphere*, v. 283, p. 131157, 2021. 36, 38, 39, 51, 52
- FRIEDLER, E.; BUTLER, D.; ALFIYA, Y. Mobility of metals in river sediments from a watershed in the iron quadrangle, brazil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 33, n. 3, p. 273 – 285, 2019. 52
- GOMES, L. E. O.; CORREA, L. B.; Sá, F.; NETO, R. R.; BERNARDINO, A. F. The impacts of the samarco mine tailing spill on the rio doce estuary, eastern brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 120, n. 1, p. 28 – 36, 2017. 19
- GOOGLE. 2017. www.google.com.br/maps. Disponível em: www.google.com.br/maps. 12, 24

- GUERRA, M. B. B.; TEANEY, B. T.; MOUNT, B. J.; ASUNSKIS, D. J.; JORDAN, B. T.; BARKER, R. J.; SANTOS, E. E.; SCHAEFER, C. E. G. Post-catastrophe analysis of the fundão tailings dam failure in the doce river system, southeast brazil: Potentially toxic elements in affected soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, Springer, v. 228, n. 7, p. 252, 2017. 19
- HOANG, T. C.; SCHULER, L. J.; RAND, G. M. Effects of copper in flooded florida agricultural soils on hyalella azteca. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 56, p. 459 – 467, 2009. 21
- IBRAM. *The Strength of Brazilian Mining*. 1. ed. Brasília, 2012. 19
- IBRAM. *Informações sobre a economia mineral brasileira*. 2015. Disponível em: <www.ibram.org.br>. 19
- IBRAM. *Relatório Anual de Atividades - Janeiro a Dezembro de 2020*. 2020. Disponível em: <www.ibram.org.br>. 19
- IGAM. *Relatório anual de gestão e situação dos recursos hídricos de Minas Gerais*. Minas Gerais, 2015. 17
- IGAM. *Monitoramento da qualidade das águas superficiais do Rio Doce no Estado de Minas Gerais. Relatório técnico: Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues - Mariana/MG*. Minas Gerais, 2017. 36, 39
- IGAM. *Avaliação da qualidade das águas superficiais de Minas Gerais em 2019: resumo executivo anual*. Minas Gerais, 2021. 18
- JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (eh) em matrizes ambientais. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1233 – 1235, 2014. 36
- JERUCHIM, M. C.; BALABAN, P.; SHANMUGAN, K. S. *Simulation Of Communication Systems: Modeling, Methodology, and Techniques*. 2. ed. New York: Kluwer, 2002. 70
- JIANG, C.; ZHAO, Q.; ZHENG, L.; CHEN, X.; CHANG, L.; REN, M. Distribution, source and health risk assessment based on the monte carlo method of heavy metals in shallow groundwater in an area affected by mining activities, china. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 224, p. 112679, 2021. 22
- KABATA-PENDIAS, A.; SZTEKE, B. *Trace elements in abiotic and biotic environments*. [S.l.]: CRC Press, 2015. 20, 21
- KUANG, Z.; YANGGUANG, G.; YIYONG, R.; HONGHUI, H. Biological risk assessment of heavy metals in sediments and health risk assessment in marine organisms from daya bay, china. *Journal of Marine Science and Engineering*, v. 9, p. 17, 2021. 22
- LI, Z.; MA, Z.; KUIJP, T. J. Van der; YUAN, Z.; HUANG, L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Sci. Total Environ*, n. 468–469, p. 843–853, 2014. 19
- LOPES, A. C. S.; MORAIS, D. O. C. D.; BARBIERI, J. C. Caso samarco: usando a gestão de riscos e os princípios da precaução e prevenção em desastres ambientais. 2016. 19

- LOPES, G.; COSTA, E. T. S.; PENIDO, E. S.; SPARKS, D. L.; GUILHERME, L. R. G. Binding intensity and metal partitioning in soils affected by mining and smelting activities in Minas Gerais, Brazil. *Environ Sci Pollut Res*, v. 22, n. 17, p. 13442–13452, 2015. 19
- LU, Y.; ALLEN, H. E. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (dom)—link to acidic moieties of dom and competition by ca and mg. *Water Research*, v. 36, p. 5083 – 5101, 2002. 29
- LU, Y.; ALLEN, H. E. A predictive model for copper partitioning to suspended particulate matter in river waters. *Environmental Pollution*, v. 143, p. 60 – 72, 2006. 29
- MARQUES, L. S.; REIS, D. A.; NASCIMENTO, L. P.; OLIVEIRA, E. G.; SANTIAGO, A. F.; ROESER, H. M. P. Mobility of metals in river sediments from a watershed in the iron quadrangle, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 33, n. 3, p. 273 – 285, 2019. 52
- MCBRIDE, M. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford Univ. Press, 1994. 66
- NORDSTROM, D. K.; WILDE, F. D. *Reduction 6.5 oxidation potential (electrode method)*. *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data*. Twri book 9. [S.l.], 2005. 25
- PALU, M. C. *Floodwave and Sediment Transport Assessment Along The Doce River After The Fundao Tailings Dam Collapse (Brazil)*. Dissertação (Mestrado) — COLORADO STATE UNIVERSITY, 2019. 38, 43
- PEARSON, R. G. Acids and bases. *Science*, JSTOR, v. 151, n. 3707, p. 172–177, 1966. 66
- PENDIAS, A. K. *Trace elements in soils and plants*. 4. ed. New York: CRC Press, 2010. 20
- PERELOMOV, L. V.; COZZOLINO, V.; PIGNA, M.; VIOLANTE, A. Adsorption of cu e pb on goethite in the presence of low-molecular mass aliphatic acids. *Geomicrobiol. J.*, v. 28, p. 582 – 589, 2004. 21
- PIRH. *Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio doce e planos de ações para as unidades de planejamento e gestão de recursos hídricos no âmbito da bacia do Rio Doce*. 1. ed. IGAM. Instituto Mineiro de Gestão de Águas, 2010. 17, 19
- POTT, B. D.; ALBERTS, J. J.; ELZERMAN, A. W. The influence of ph on the binding capacity and conditional stability constants of aluminum and naturally-occurring organic matter. *Chemical Geology*, v. 48, p. 293 – 304, 1985. 38
- QUEIROZ, H. M.; NOBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ALMEIDA, L. S.; ROMERO, T. B.; SANTAELLA, S. T.; OTERO, X. L. The samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of Total Environment*, v. 637-638, p. 498 – 506, 2018. 20
- 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. 7456 – 7467, 2017. 52
- REIS, D. A. D. *Contaminação química e microbiológica em águas e sedimentos da bacia do Rio Gualaxo do Norte, sub-bacia do rio Doce, submetida a fatores de pressão antrópicos e ao rompimento da barragem de Fundão*. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO, Setembro 2019. 17

- REIS, D. A. dos; FONGARO, G.; LANNA, M. C. da S.; DIAS, L. C. P.; SANTIAGO, A. F. The relationship between human adenovirus and metals and semimetals in the waters of the rio doce, brazil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 77, p. 144 – 153, 2019. 39
- RUCHKYS, U. A.; MACHADO, M. M. M. Patrimônio geológico e mineiro do quadrilátero ferrífero, minas gerais - caracterização e iniciativas de uso para educação e geoturismo. *Boletim Paranaense de Geociências*, v. 70, p. 120 – 136, 2013. 18
- RYAN, A. C.; GENDEREN, E. J. V.; TOMASSO, J. R.; KLAINÉ, S. J. Influence of natural organic matter source on copper toxicity to larval fathead minnows (pimephales promelas): implications for the biotic ligand model. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 23, p. 1567 – 1574, 2004. 21
- RYAN, A. C.; TOMASSO, J. R.; KLAINÉ, S. J. Influence of ph, hardness, dissolved organic carbon concentration, and dissolved organic matter source on the acute toxicity of copper to daphnia magna in soft waters: Implications for the biotic ligand model. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 28, p. 1663 – 1670, 2009. 21
- SARATHY, V.; ALLEN, H. E. Copper complexation by dissolved organic matter from surface water and wastewater effluent. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 61, p. 337 – 344, 2005. 38
- SCHNITZER, M.; HANSEN, E. H. Organo-metallic interactions in soils: 8. an evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. *Soil Science*, v. 109, p. 333 – 340, 1970. 38, 63
- SEGURA, F. R.; NUNES, E. A.; PANIZ, F. P.; PAULELLI, A. C. C.; RODRIGUES, G. B.; BRAGA, G. U. L.; FILHO, W. dos R. P.; JR., F. B.; CERCHIARO, G.; SILVA, F. F.; BATISTA, B. L. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ. Pollut.*, v. 218, p. 813–825, 2016. 19
- SELIM, H. M. *Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and geological media*. [S.l.]: CRC Press, 2012. 63
- SHRIMALI, K.; JIN, J.; HASSAS, B. V.; WANG, X.; MILLER J, H. The surface state of hematite and its wetting characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 477, p. 16 – 24, 2016. 66
- SIKORA, F. J.; STEVENSON, F. J. Silver complexation by humic substances: conditional stability constants and nature of reactive sites. *Geoderma*, v. 42, p. 353 – 363, 1988. 38
- SILVA, A. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; JUNIOR, R. F.; BARRAL, U. M.; FARNEZI, M. M. M.; VIANA, A. J. S.; ARDISSON, J. D.; FERNANDEZ-OUTON, L. E.; LARA, L. R. S.; STUMPF, H. O.; BARBOSA, J. B. S.; SILVA, L. c. 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. 36
- SINGH, U. K.; RAMANATHAN, A. L.; SUBRAMANIAN, V. Groundwater chemistry and human health risk assessment in the mining region of east singhbhum, jharkhand, india. *Chemophere*, v. 204, p. 501 – 513, 2018. 19
- SPARKS, D. L. Sorption/metal. *New York: Elsevier*, p. 532 – 537, 2005. 19, 21

- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. 2. ed. New York: Oxford university press, 2008. 20
- TAKENO, N. *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*. [S.l.], 2005. 39
- THOMAS, R. P.; URE, A. M.; DAVIDSON, C. M.; LITTLEJOHN, D.; RAURET, 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. 21, 27, 29
- TUZEN, M. Determination of trace metals in the river yesilirmak sediments in tokat, turkey using sequential extraction procedure. *Microchem. J.*, v. 74, p. 105 – 110, 2003. 21
- URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P. H.; MUNTAU, 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. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 51, p. 135 – 152, 1993. 21, 27
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral Commodity Summaries 2015*. USA, 2015. 19

Apêndice

Figura 38 – Parque das Andorinhas na Serra do Espinhaço - Ponto P₀.



Figura 39 – Rio Gualaxo do Norte (Ponte) - Ponto P₁.



Figura 40 – Bento Rodrigues - Ponto P₂.



Figura 41 – Rio Doce (Ponte) - Ponto P₃.



Figura 42 – Pingo d'Água - Ponto P₄.



Figura 43 – Baguari - Ponto P₅.



Figura 44 – Conselheiro Pena - Ponto P₆.



Figura 45 – Colatina - Ponto P7.



Figura 46 – Regência (Linhares) - Ponto P₈.



Figura 47 – Represa construída no local da antiga Bento Rodrigues



Figura 48 – Preparo das amostras de sedimento



Anexo

Figura 49 – Diagrama de Pourbaix para chumbo

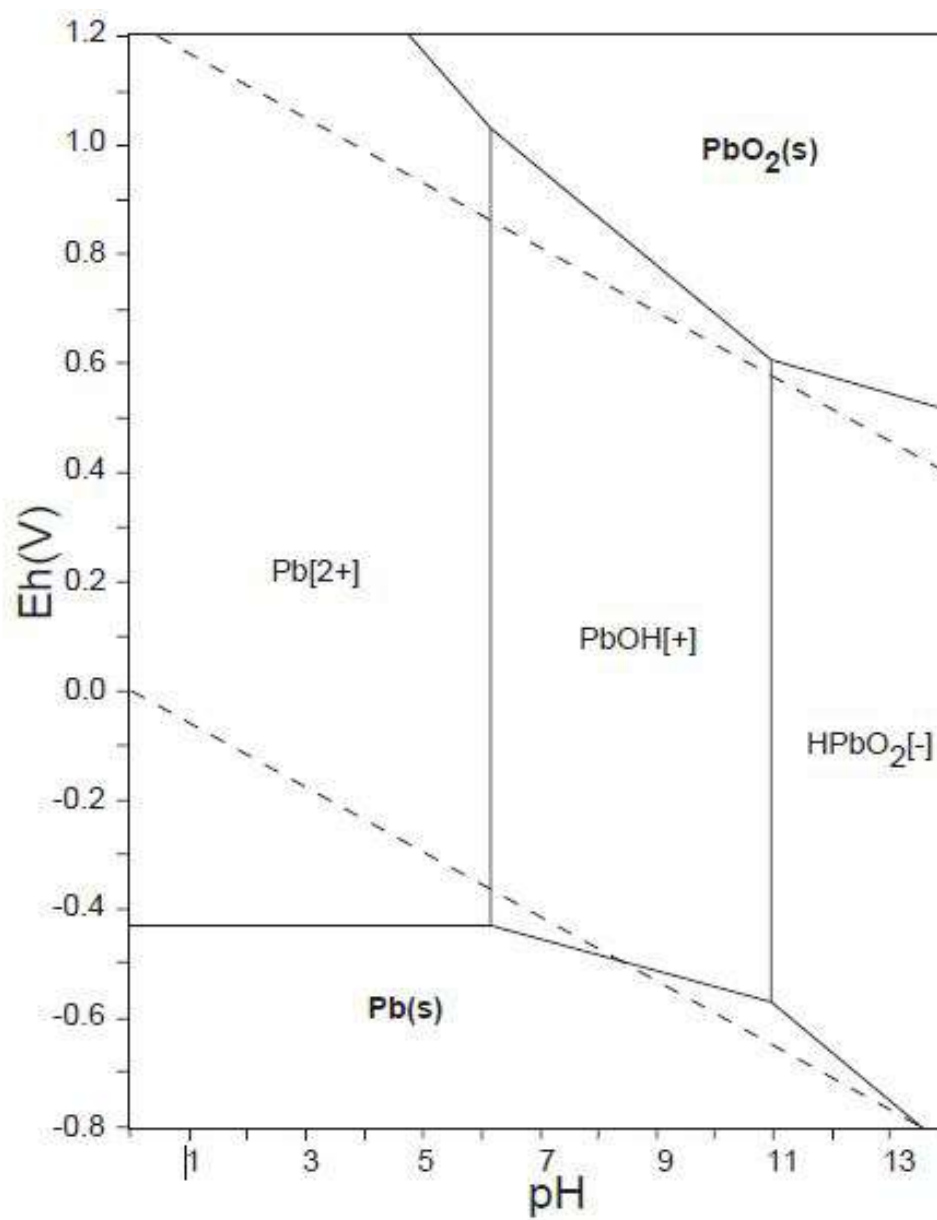


Figura 50 – Diagrama de Pourbaix para Prata

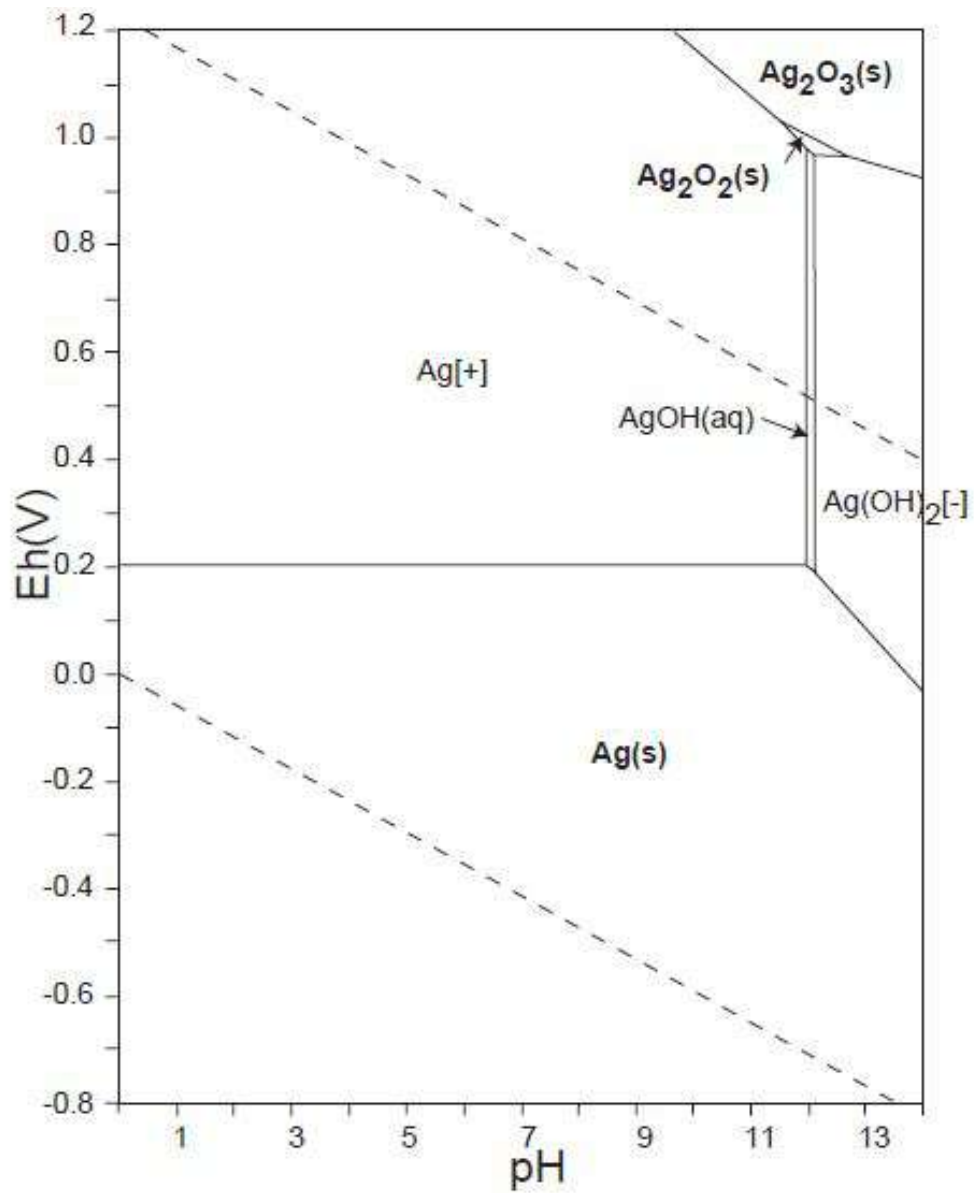


Figura 51 – Diagrama de Pourbaix para Alumínio

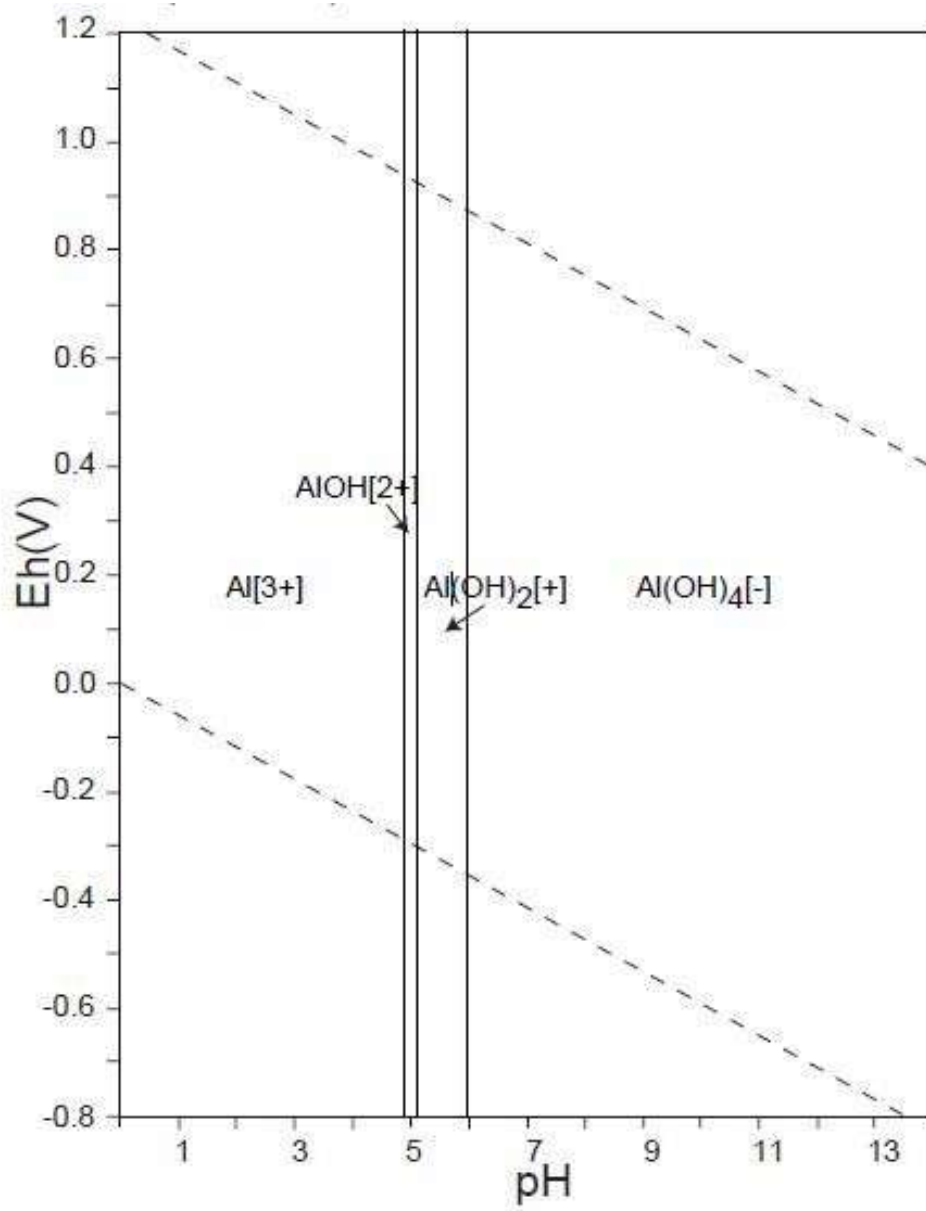


Figura 52 – Diagrama de Pourbaix para Manganês

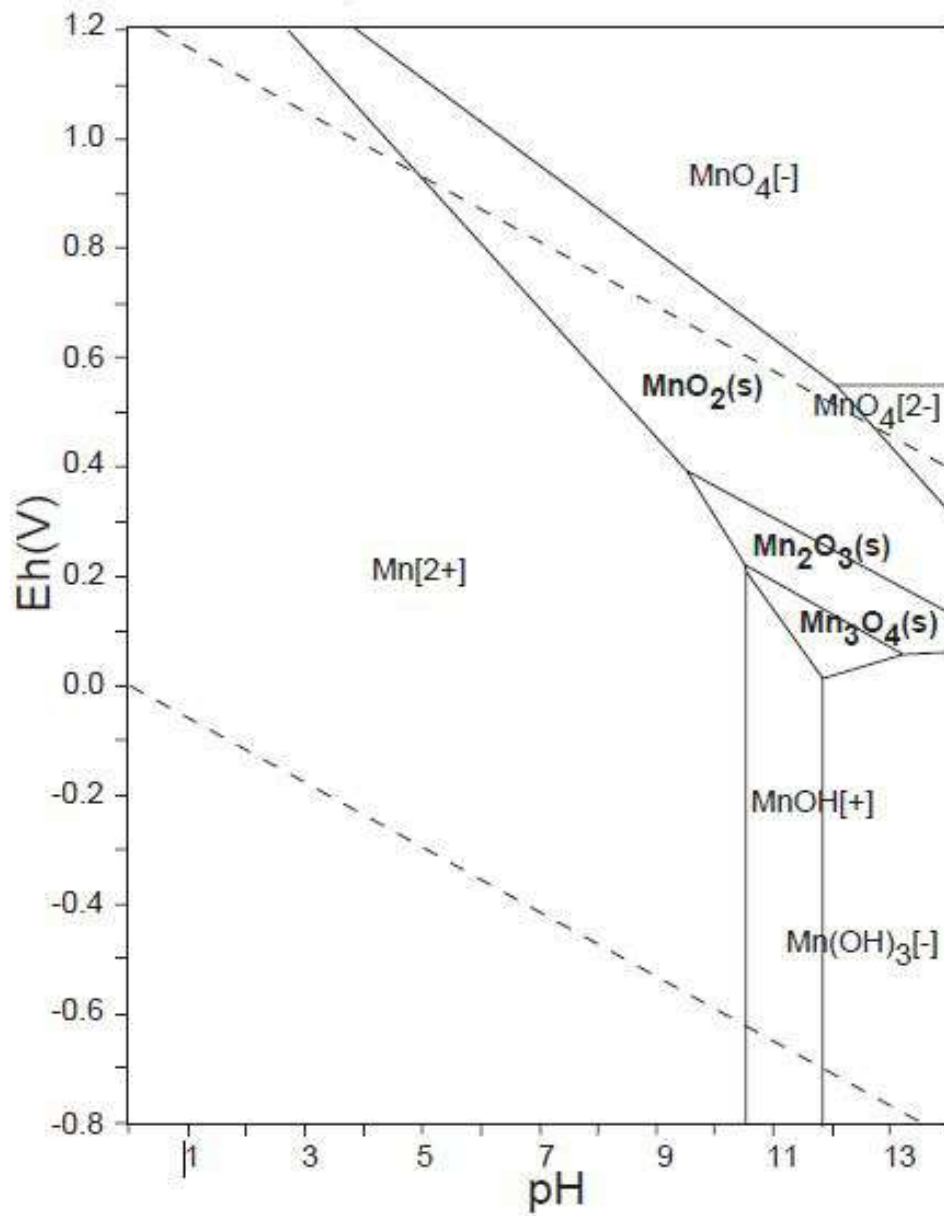


Figura 53 – Diagrama de Pourbaix para Cobre

