

FÁBIO FERNANDES MAIA

**ELEMENTOS TRAÇOS EM SEDIMENTOS E QUALIDADE DA
ÁGUA DE RIOS AFETADOS PELO ROMPIMENTO DA
BARRAGEM DE FUNDÃO, EM MARIANA, MG**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Maia, Fábio Fernandes, 1989-
M217e Elementos traços em sedimentos e qualidade da água de
2017 rios afetados pelo rompimento da barragem de Fundão, em
 Mariana, MG / Fábio Fernandes Maia. – Viçosa, MG, 2017.
 xi, 44f. : il. (algumas color) ; 29 cm.

Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.40-44.

1. Solos - Teor de elementos traços. 2. Química do solo.
3. Água - Poluição. 4. Água - Qualidade. 5. Sedimentos fluviais.
6. Doce, Rio. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Solos. Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de
Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.4

FÁBIO FERNANDES MAIA

**ELEMENTOS TRAÇOS EM SEDIMENTOS E QUALIDADE DA
ÁGUA DE RIOS AFETADOS PELO ROMPIMENTO DA
BARRAGEM DE FUNDÃO, EM MARIANA, MG**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 21 de fevereiro de 2017.




Eduardo Antônio Gomes Marques



Gumercindo Souza Lima



Márcio Rocha Francelino



Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

A você,
que teve despertado
o interesse de ler
este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José Geraldo e Helena, por incentivar e apoiar minha formação desde os tempos da pré-escola e à minha irmã Adriana por me acompanhar diversas vezes no caminho até a escola;

A todos os professores que contribuíram para minha alfabetização, profissionalização, graduação e formação acadêmica. Especialmente ao Prof. Jaime Mello por me acolher como mestrando, orientar a busca por novos conhecimentos e reconhecer os esforços despendidos para realização deste trabalho;

Aos professores Eduardo Marques, Gumercindo Lima e Márcio Francelino pelas valiosas contribuições na discussão deste trabalho;

Aos amigos que conheci durante o mestrado por terem compartilhado os momentos de lutas e alegrias tornando a jornada menos árdua e mais feliz, também aos velhos amigos por permanecerem por perto e pela cumplicidade de longo tempo;

Aos servidores da Universidade Federal de Viçosa que possuem espírito probo por ofertarem as condições para realização deste trabalho. De forma especial a Adriana, Zélia e Janilson pela presteza e pelo bom convívio;

Aos estagiários Lucas e Bruno pela ajuda oferecida durante as jornadas de coleta e laboratório;

Ao Renato, por ser estagiário nos momentos de aperto, servidor durante as madrugadas e fins de semana, co-orientador quando me perdia entremeio aos conhecimentos recém-adquiridos e, principalmente, por ser um grande amigo;

À Tatiane, pelo carinho de todos os dias;

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos por proporcionar minha formação acadêmica;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) por financiar a bolsa de mestrado.

Ao Criador, por me abençoar com a vida e o com convívio destas pessoas.

BIOGRAFIA

Fábio Fernandes Maia, filho do Sr. José Geraldo Maia e da Sra. Helena Maria Fernandes Pereira Maia, nasceu na manhã do dia 4 de agosto de 1989 na cidade de Itabira, MG.

Em 2000 concluiu a educação básica na Escola Municipal Coronel José Batista, antigo Grupo Escolar de Itabira onde o poeta Carlos Drummond de Andrade também recebeu seus primeiros ensinamentos escolares.

Mudou-se para a cidade de São João Evangelista, MG, em 2005, onde cursou o ensino médio profissionalizante, recebeu diplomação em Técnico Agrícola em dezembro de 2007 pela Escola Agrotécnica Federal de São João Evangelista.

Ingressou no curso Engenharia Florestal, em 2008, na Universidade Federal de Viçosa (UFV). Tornou-se Engenheiro Florestal em setembro de 2013.

Durante os anos de 2014 e 2015 atuou profissionalmente vinculado ao Laboratório de Conservação da Natureza da UFV, onde atuou como consultor na elaboração de planos de manejo de unidades de conservação.

Ingressou no Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas em março de 2015, obtendo o título de mestre em fevereiro de 2017.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. Bacia do Rio Doce	3
3.2. Legislação ambiental e enquadramento do Rio Doce	4
3.3. Rompimento da Barragem de Fundão.....	7
3.4. Geoquímica de solos e sedimentos	8
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	10
4.1. Obtenção das amostras	10
4.2. Avaliação da qualidade da água.....	12
4.3. Quantificação e fracionamento dos elementos químicos	13
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
5.1. Qualidade da água.....	16
5.2. Geoquímica e qualificação dos sedimentos	22
5.3. Frações e mobilidade dos elementos presentes nos sedimentos	29
5.4. Recuperação nos materiais certificados	36
6. CONCLUSÕES	39
7. REFERÊNCIAS	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores máximos de referência para parâmetros de qualidade da água para corpos de água doce enquadrados na Classe 2 (CONAMA, 2005)	5
Tabela 2 - Valores máximos de referência para concentrações de elementos químicos estabelecidos para corpos de água doce enquadrados na Classe 2 (COMANA, 2005)	6
Tabela 3 - Valores orientadores para solos do Estado de Minas Gerais (COPAM, 2011)	7
Tabela 4 - Resumo dos procedimentos adotados para o fracionamento dos elementos químicos em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga	14
Tabela 5 - Parâmetros físicos, químicos e biológicos indicadores da qualidade da água para trechos dos rios do Carmo, Doce e Piranga em Minas Gerais	16
Tabela 6 - Teores de elementos traços em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga comparados aos valores orientadores estabelecidos na Deliberação Normativa COPAM Nº166/201	28
Tabela 7 - Frações médias de alumínio (Al), arsênio (As), cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual)	30
Tabela 8 - Taxa de recuperação nos materiais certificados <i>SMR® 2711A (Montana II Soil)</i> e <i>BCR®-701</i> submetidos à extração sequencial (extração BCR + digestão ácida 3051A)	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Localização dos pontos de amostragem de água e sedimento em trechos dos rios do Carmo, Piranga e Doce.....	11
Figura 2 -	Trecho de confluência entre rios do Carmo (acima) e Piranga (abaixo) para formação do Rio Doce.	19
Figura 3 -	Concentrações de A: cálcio (Ca); B: magnésio (Mg); C: ferro (Fe); D: manganês (Mn); E: arsênio (As) e F: zinco (Zn) extraídas de amostras de água dos rios do Carmo, Doce e Piranga após serem submetidas à digestão ácida 3015A, extrator: água régia invertida (HNO ₃ + HCl 3:1).	21
Figura 4 -	Teores de A: alumínio (Al); B: zinco (Zn); C: cálcio (Ca); D: magnésio (Mg); E: ferro (Fe); F: manganês (Mn); G: arsênio (As) e H: chumbo (Pb) extraídos de amostras de sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga após serem submetidas à digestão ácida 3051A, extrator: água régia invertida (HNO ₃ + HCl 3:1).	23
Figura 5 -	Teores de A: cádmio (Cd); B: cobalto (Co); C: níquel (Ni); D: cobre (Cu); E: cromo (Cr); F: vanádio (V); G: molibdênio (Mo) e H: mercúrio (Hg) extraídos de amostras de sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga após serem submetidas à digestão ácida 3051A, extrator: água régia invertida (HNO ₃ + HCl 3:1).	24
Figura 6 -	Condições ambientais especiais verificadas em campo: (A) - Colônias de <i>geoflocs</i> no Rio do Carmo, as elipses vermelhas indicam as três colônias maiores. (B) - Película ferruginosa recobrimdo sedimentos à margem do Rio Doce.	27
Figura 7 -	Frações de alumínio (Al), zinco (Zn), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual).	31
Figura 8 -	Frações de ferro (Fe), manganês (Mn), arsênio (As) e chumbo (Pb) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual).	32
Figura 9 -	Frações de cádmio (Cd), cobalto (Co), níquel (Ni) e cobre (Cu) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual).	33
Figura 10 -	Frações de cromo (Cr), vanádio (V), molibdênio (Mo) e mercúrio (Hg) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual).	34

RESUMO

MAIA, Fábio Fernandes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Elementos traços em sedimentos e qualidade da água de rios afetados pelo rompimento da Barragem de Fundão, em Mariana, MG.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Coorientador: Walter Antônio Pereira Abrahão.

Os recursos hídricos são requeridos em quantidade e qualidade no processo de desenvolvimento econômico e social, bem como na manutenção do equilíbrio dos ecossistemas naturais. O Rio Doce é formado pela confluência dos rios do Carmo e Piranga, atravessa o leste de Minas Gerais e o estado do Espírito Santo, passando por municípios onde desempenha importantes funções na manutenção dos ecossistemas ripários e no abastecimento hídrico. Em novembro de 2015 a Barragem de Fundão, localizada no Distrito de Bento Rodrigues, município de Mariana, MG, se rompeu liberando cerca de 40 milhões de m³ de rejeitos da mineração de ferro nos rios Gualaxo do Norte, do Carmo e Doce, causando graves impactos ambientais e comprometendo o abastecimento hídrico em muitas localidades. O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade das águas, a presença de elementos traços em sedimentos e investigar a mobilidade destes elementos para as águas dos rios do Carmo, Doce e Piranga. Amostras de água e sedimentos foram coletadas em 12 trechos dos rios do Carmo, Piranga e Doce. Para as amostras de água foram obtidos os parâmetros de qualidade da água: pH, oxigênio dissolvido, cor verdadeira, turbidez, *Escherichia coli*, sólidos suspensos totais e as concentrações de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn solúveis, por meio de digestão ácida estabelecida pelo método USEPA SW-846 3015A. Nos sedimentos foram quantificados os teores totais de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn, por digestão ácida estabelecida pelo método USEPA SW-846 3051 e as frações: trocável, redutível, oxidável e residual, deste mesmos elementos químicos por extração sequencial BCR seguida por digestão ácida. O Rio Doce e seus formadores estão enquadrados na Classe 2, de acordo com legislação ambiental vigente. Para os três rios avaliados os valores obtidos para pH, cor verdadeira e sólidos suspensos totais ficaram na faixa de tolerância estabelecida para a Classe 2 e os valores obtidos para oxigênio dissolvido e *E. coli* acima dos limites estabelecidos para a classe. Apenas as águas do Rio Piranga atenderam ao valor estabelecido para turbidez. Nos rios do Carmo e Piranga as concentrações de As dissolvido ficaram acima

do limite estabelecido para a prática da pesca e da aquicultura, porém dentro da faixa de tolerância para o uso em irrigação e abastecimento hídrico. Nestes rios as concentrações de Fe solúvel excederam o valor máximo estabelecido para a Classe 2. Mn dissolvido excedeu o valor máximo em apenas dois trechos do Rio Doce e Zn dissolvido em apenas um trecho do Rio do Carmo indicando contaminações localizadas destes elementos. Os sedimentos dos rios do Carmo e Doce apresentaram composição química similar considerando os elementos analisados. Foram encontrados teores de Cd acima do valor de investigação (VI) e teores de Hg acima do valor de prevenção (VP). Para os sedimentos do Rio Piranga foram encontrados teores de Cd, Cr, Ni e Zn acima do VP e teores de Co e Mo acima do valor de referência de qualidade (VRQ). O gelfloc coletado no Rio do Carmo apresentou maiores teores de As, Al, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, V e Zn em relação ao sedimento coletado no mesmo trecho, porém o conteúdo de Hg neste material foi 4 vezes menor. Para a maior parte dos elementos analisados, exceto Ca, Mg e Mn (para os rios do Carmo e Doce) e As, Co e Mn (para o Rio Piranga), as maiores frações foram extraídas da fase residual, o que se traduz em baixa mobilidade destes elementos para a água dos rios, por consequência de estarem constituindo a rede cristalina dos minerais ou ocorrendo na forma de concreções pouco solúveis.

ABSTRACT

MAIA, Fábio Fernandes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Trace elements in sediments and water quality of rivers affected by the rupture of Fundão Dam in Mariana City, MG.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-adviser: Walter Antônio Pereira Abrahão.

The water resources are required in quantity and quality at process of economic and social development and in upkeep the balance of natural ecosystems. The Doce River is formed by the confluence of Carmo with Piranga rivers. It crosses the east of Minas Gerais state and Espírito Santo state, passing through cities where it plays important functions at the maintenance of riparian ecosystems and water supply. In November 2015, the tailing dam of Fundão, located at Mariana City, Minas Gerais, ruptured and released around 40 million m³ of iron ore tailings in North Gualaxo, Carmo and Doce rivers, which caused a serious environmental impacts and compromised water supply in many cities. The objective of this work was to evaluate the water quality, the presence of traces elements in sediments and to investigate the mobility of these elements to the waters of the rivers Carmo, Doce and Piranga. Water and sediment samples were collected in 12 sites of Carmo, Piranga and Doce rivers. For water samples was measured the parameter of water quality: pH, dissolved oxygen, true color, turbidity, *Escherichia coli*, total suspended solids and Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb and Zn concentrations by acid digestion established by USEPA method SW-846 3015A. In the sediments were quantified the contents of Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V and Zn by acid digestion established by USEPA method SW-846 3051A. The exchangeable, reducible, oxidizable and residual fractions, of these same chemical elements were also evaluated by sequential extraction BCR. Doce River and its tributaries are classified in Class 2 according to the current environmental legislation. For the three rivers evaluated, the values obtained for pH, true color and total suspended solids were within the tolerance range established for class 2. However, the values of dissolved oxygen and *E. coli* were above the established limits. Only the water from Piranga river was accomplished within the threshold of turbidity. At rivers Carmo and Piranga, the soluble As were above the established limit for fishing and aquaculture, but within the tolerance range for irrigation and water supply. Howsoever, the soluble Fe exceeded the maximum value established for Class 2, in these rivers.

Soluble Mn exceeded the maximum value in two sites collected at Doce River and Soluble Zn in only one site of Carmo River, which indicated local contaminations of these elements. The sediments of Carmo and Doce rivers presented similar chemical composition considering the analyzed elements, where were found levels of Cd above the value of investigation (VI) and Hg levels above the value of prevention (VP). For sediments of Piranga River, levels of Cd, Cr, Ni and Zn were above the VP, and Co and Mo contents were above the quality reference value (VRQ). The samples of biomaterial of iron accumulation, called *gelfloc*, which was collected at Carmo River presented higher contents of As, Al, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, V and Zn in relation to the sediments collected in the same site, but the Hg content in this material was 4 times smaller. Most of the elements in the sediments, excepted Ca, Mg and Mn (for the Carmo and Doce rivers) and As, Co and Mn (for the Piranga River), were associated to residual fraction, which indicated a lower mobility of these elements, due the association to the crystalline network of the stable minerals.

1. INTRODUÇÃO

Diversos fatores são determinantes para o desenvolvimento econômico e social. Certamente a capacidade de abastecimento hídrico da região onde estão instaladas as populações é um fator crítico.

Além do consumo direto nas atividades cotidianas dos seres humanos, a água é um recurso necessário tanto nas atividades econômicas de exploração intensiva, exemplificadas pela indústria e agronegócio, como nas de menor escala, ditas atividades extensivas ou semi-intensivas, exemplificadas pela agricultura familiar e a pesca.

O aspecto quantitativo não garante o abastecimento hídrico e, portanto, diversos indicadores qualitativos são considerados no planejamento das etapas de captação, tratamento e distribuição da água à população. Esses indicadores são, em grande parte, propriedades físicas, químicas e biológicas relacionadas ao estado bruto da água no momento de sua captação.

A princípio qualquer água pode ser beneficiada até sua potabilidade, porém os processos para remoção de alguns contaminantes consistem em procedimentos complexos e onerosos. Isto inviabiliza a utilização de recursos hídricos que apresentem alta carga orgânica ou contaminados por elementos tóxicos, tais como metais pesados e metalóides. Por este motivo a água captada em mananciais precisa atender a condições qualitativas mínimas para o tratamento pelo qual vai passar antes de ser disponibilizada às diferentes atividades nas quais este recurso é demandado.

O equilíbrio dos ecossistemas naturais também possui forte associação com a qualidade da água, uma vez que esta determina as condições ideais para a manutenção e reprodução da vida aquática, sobretudo dos organismos microscópicos que ocupam a base da rede trófica desse ecossistema.

Praticamente todos os elementos químicos podem ser encontrados naturalmente dissolvidos na água ou ainda, retidos nos sedimentos depositados no fundo dos rios ou que se encontram em suspensão por ocasião da correnteza. Muitos destes elementos são essenciais aos seres vivos e são requeridos em quantidades determinadas por sua função biológica dentro das células e tecidos.

Alguns elementos traços são requeridos em pequenas quantidades e níveis excessivos destes elementos podem ser tóxicos aos seres vivos. Desta forma, a atividade química em solução e a concentração dos elementos traços nos sedimentos são importantes indicadores da qualidade da água, seja em estudos de avaliação das condições ambientais, seja na análise da água destinada ao consumo humano.

O Rio Doce é formado pela confluência dos rios do Carmo e Piranga. Estes rios são mananciais que desempenham importantes funções na manutenção de ecossistemas e no abastecimento hídrico do leste de Minas Gerais e centro do Espírito Santo. Os níveis de elementos traços sempre foram uma preocupação ambiental nestes rios, devido, principalmente, ao histórico centenário de atividades mineradoras nos municípios que compõem a cabeceira da Bacia Hidrográfica do Rio Doce.

Os empreendimentos relacionados à mineração são fundamentais para o desenvolvimento econômico e social da bacia do Rio Doce. Contudo, tais empreendimentos geram grandes pressões e passivos ambientais sobre a região, principalmente em relação a quantidade e qualidade dos recursos hídricos. Desta forma, todas as atividades devem ser rigorosamente controladas a fim de se garantir a segurança dos processos que envolvam a extração, beneficiamento e disposição dos rejeitos gerados.

O rompimento da Barragem de Fundão, localizada no distrito de Bento Rodrigues, município de Mariana, MG e que continha rejeitos da mineração de ferro, aumenta esta preocupação ambiental. Relatórios emitidos após o rompimento indicaram alterações nos teores de elementos traços em diferentes trechos dos rios do Carmo e Doce, atingidos diretamente pelos rejeitos liberados pelo rompimento da Barragem de Fundão (ICMBio, 2016; GIAIA, 2016; SOS MATA ATLÂNTICA, 2016).

Diante disso o monitoramento do Rio Doce e seus formadores torna-se importante para a gestão do abastecimento das cidades que dependem da água deste rio e também para a recuperação ambiental dos ecossistemas aquáticos e ripários abrigados nesta bacia.

2. OBJETIVOS

Avaliar a qualidade da água e a qualidade dos sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga quanto à presença de elementos potencialmente tóxicos e/ou contaminantes (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn).

Comparar os resultados de qualidade obtidos para os rios do Carmo e Doce, afetados pelos rejeitos da Barragem de Fundão, com os obtidos para o Rio Piranga, não afetado. Estabelecer comparação dos resultados obtidos para os três rios com os limites estabelecidos nas legislações pertinentes.

Investigar a mobilidade dos elementos presentes nos sedimentos para a fase líquida considerando as condições ambientais possíveis de ocorrer na dinâmica dos rios.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Bacia do Rio Doce

O Estado de Minas Gerais é composto quase em sua totalidade por nove bacias hidrográficas: São Francisco, Pardo, Jequitinhonha, Mucuri, São Mateus, Paraíba do Sul, Grande, Paranaíba e Doce (IGAM, 2015). Destas, a Bacia do Rio Doce se destaca por estar localizada majoritariamente (86%) em Minas Gerais (CBH-DOCE, 2016).

O Rio Doce é formado pelo encontro das águas dos rios do Carmo e Piranga. O primeiro tem suas nascentes localizadas na Serra da Mantiqueira e o segundo na Serra do Espinhaço. A confluência entre os dois cursos d'água ocorre na porção norte da Zona da Mata Mineira, no município que recebe o mesmo nome do rio formado, ou seja, Rio Doce. O Rio Doce atravessa a região do Vale do Aço mineiro em direção ao município de Aimorés, na divisa com o Espírito Santo. No estado capixaba atravessa os municípios de Baixo Guandú, Colatina e Linhares. Neste último há a formação do delta e o rio desagua no Oceano Atlântico numa região de rica biodiversidade estuarina (ANA, 2006). O Rio Doce possui 879 km de extensão e área de drenagem de 86.715 km² formada por 228 municípios, sendo 202 mineiros e 26 capixabas. A população total residente na bacia é de aproximadamente 3,5 milhões de habitantes, sendo que 73% desses concentram-se em centros urbanos.

Informações disponíveis no portal do Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce indicam que a economia ao longo do território da bacia é bastante diversificada (CBH-DOCE, 2016). Na agropecuária sobressaem o cultivo de café e cana-de-açúcar, além da bovinocultura de corte extensiva e a suinocultura. No setor industrial as principais atividades são a extração mineral, a siderurgia e as beneficiadoras de celulose. Além disso a produção de laticínios, açúcar, álcool e energia elétrica é expressiva.

Inserido na Bacia do Rio Doce está o Vale do Aço, considerado o maior complexo siderúrgico da América Latina. Fazem parte deste complexo de produção as empresas mineradoras, guseiras, de reflorestamento e as de prestação de serviços voltados à indústria (RIZZO, 2008). Parte do Quadrilátero Ferrífero também está inserido na Bacia do Rio Doce. Constituem o Quadrilátero Ferrífero 23 municípios do centro-sul de Minas Gerais que juntos são responsáveis por cerca de 60% da produção nacional de minério de ferro. Além do minério de ferro também são extraídos desta região ouro e manganês (CPRM, 2014).

3.2. Legislação ambiental e enquadramento do Rio Doce

Os limites para os parâmetros físicos, químicos e biológicos da água são definidos de acordo com a classificação dos rios. A Resolução CONAMA N° 357/2005 (CONAMA, 2005) regulamenta a classificação dos corpos d'água e a qualidade requerida para os usos prioritários dos recursos hídricos.

O Rio Doce não possui classificação de acordo com os usos prioritários, pois os estudos técnicos que determinam seu enquadramento não foram concluídos. Por este motivo as águas do Rio Doce são enquadradas na Classe 2, classe destinada a corpos d'água que ainda não apresentam classificação definida, e àqueles que podem ser utilizados no abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional.

Os critérios de enquadramento, bem como os limites para os valores dos parâmetros relacionados à qualidade das águas para cada classe são estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 357/2005. Alguns destes parâmetros relacionados a rios de água doce enquadrados na Classe 2 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores máximos¹ de referência para parâmetros de qualidade da água para corpos de água doce enquadrados na Classe 2 (CONAMA, 2005)

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR MÁXIMO
pH	-	6,0 - 9,0 ⁽¹⁾
<i>E. coli</i>	NMP ⁽²⁾ / 100 mL	1.000
Turbidez	NTU ⁽³⁾	100
Clorofila <i>a</i>	µg L ⁻¹	30
Cor verdadeira	mgPt ⁽⁴⁾ . L ⁻¹	75
Sólidos Totais (ST)	mg L ⁻¹	500
Oxigênio dissolvido (OD)	mg L ⁻¹	5 ⁽¹⁾
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) - 5 dias a 20 °C	mg L ⁻¹	5

(1) - Para pH os valores apresentados correspondem aos limites inferior e superior da faixa de referência. Para oxigênio dissolvido (OD) o valor apresentado corresponde ao valor mínimo de referência estabelecido para o parâmetro; (2) - Número mais provável; (3) - Unidade nefelométrica de turbidez; (4) - Miligrama de platina.

A Resolução CONAMA N° 357/2005 determina que a adequação dos parâmetros microbiológicos dos corpos d'água deve ser verificada mediante monitoramento bimestral e define o limite máximo de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mL de água em 80% ou mais de pelo menos seis amostras coletadas durante o período de um ano. Esta resolução prevê ainda que o parâmetro *Escherichia coli* poderá ser determinado em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental de cada estado. Em Minas Gerais o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM), em deliberação conjunta com Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CERH-MG), estabelece que quando houver a substituição, devem ser observados, para *E. coli*, os mesmos limites fixados para coliformes termotolerantes (COPAM/CERH-MG, 2008).

A legislação não estabelece limites para valores de temperatura para corpos d'água. Em consequência deste parâmetro apresentar alta sazonalidade anual e diária no ambiente natural, sua normatização é restrita apenas às águas de efluentes. Os efluentes devem atender condições específicas para não alterar a temperatura do corpo d'água receptor, no limite da zona de mistura, em mais de 3 °C (CONAMA, 2011).

Os limites máximos para os teores dos elementos Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn dissolvidos em água também são regulamentados pela Resolução CONAMA N° 357/2005 (Tabela 2).

Tabela 2 - Valores máximos de referência para concentrações de elementos químicos estabelecidos para corpos de água doce enquadrados na Classe 2 (COMANA, 2005)

ELEMENTO QUÍMICO	VALOR MÁXIMO ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ELEMENTO QUÍMICO	VALOR MÁXIMO ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Alumínio (Al)	100	Ferro (Fe)	300
Arsênio (As)	0,14 ⁽¹⁾	Mercúrio (Hg)	0,2
	10 ⁽²⁾	Manganês (Mn)	100
Cádmio (Cd)	1	Níquel (Ni)	25
Cobalto (Co)	50	Chumbo (Pb)	10
Cromo (Cr)	50	Vanádio (V)	100
Cobre (Cu)	9	Zinco (Zn)	180

(1) - Valor máximo de referência para arsênio (As) aplicado a corpos d'água onde **haja** pesca ou atividade de aquicultura. (2) - Valor máximo de referência para arsênio (As) aplicado a corpos d'água onde **não haja** pesca ou atividade aquicultura.

Para solos, o COPAM e o CERH-MG, com objetivo de garantir o uso sustentável e prevenir alterações que possam resultar em perda da funcionalidade ecológica deste recurso, estabelecem três valores orientadores (VRQ, VP e VI) descritos a seguir. Esses valores indicam a ocorrência natural dos elementos químicos e a necessidade de intervenção quando estes assumem concentrações capazes de oferecer riscos ao equilíbrio ecológico ou à saúde humana (COPAM/CERH-MG, 2010).

O VRQ (Valor de Referência de Qualidade) indica o teor de determinada substância (ou elemento químico) naturalmente presente em solos considerados não contaminados. O VRQ é utilizado em ações de monitoramento da poluição do solo e como meta na gestão de áreas contaminadas. O VP (Valor de Prevenção) é a concentração de determinada substância no solo, acima da qual podem ocorrer alterações da qualidade do solo quanto às suas funções principais. O VI (Valor de Investigação) é a concentração de determinada substância no solo, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado. O VI é determinado em função dos diferentes usos do solo agrupados em atividades agrícolas, residencial e industrial.

A Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEAM), em parceria com o Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV) e a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gérias (CETEC), desenvolve o Programa Solos de Minas, que tem como objetivo obter valores orientadores para os solos do estado (FEAM, 2017). Os valores orientadores atualizados por meio de resultados parciais deste programa foram instituídos por deliberação normativa (COPAM, 2011) e são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores orientadores para solos do Estado de Minas Gerais (COPAM, 2011)

Elemento Químico	VRQ (mg . kg ⁻¹)	VP (mg . kg ⁻¹)	VI (mg . kg ⁻¹)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Prata (Ag)	< 0,45	2	25	50	100
Arsênio (As)	8	15	35	55	150
Bário (Ba)	93	150	300	500	750
Boro (B)	11,5	-	-	-	-
Cádmio (Cd)	< 0,4	1,3	3	8	20
Cobalto (Co)	6	25	35	65	90
Cromo (Cr)	75	75	150	300	400
Cobre (Cu)	49	60	200	400	600
Mercúrio (Hg)	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio (Mo)	< 0,9	30	50	100	120
Níquel (Ni)	21,5	30	70	100	130
Chumbo (Pb)	19,5	72	180	300	900
Antimônio (Sb)	0,5	2	5	10	25
Selênio (Se)	0,5	5	-	-	-
Vanádio (V)	129	-	-	-	-
Zinco (Zn)	46,5	300	450	1000	2000

No Brasil ainda não há legislação que estabeleça valores orientadores para sedimentos fluviais. Contudo, por serem majoritariamente produtos dos processos de erosão, natural ou não, tem-se adotado para sedimentos os limites fixados para solos.

3.3.Rompimento da Barragem de Fundão

Em 5 novembro de 2015 uma das barragens de rejeitos da mineradora Samarco, denominada Barragem de Fundão, localizada em Bento Rodrigues, distrito de Mariana, MG, se rompeu. Este evento liberou cerca de 40 milhões de m³ de rejeitos da mineração de ferro na bacia do Rio Doce. Primeiramente os rejeitos fluíram pela sub-bacia local até alcançarem o Rio Gualaxo do Norte e posteriormente seguiram leito abaixo sentido Rio do Carmo (CPRM, 2015).

Nos primeiros quilômetros o escoamento do grande volume de rejeitos causou sérios danos aos ecossistemas ripários. Principalmente causados pela remoção da vegetação ciliar, da serapilheira e, até, da camada superior dos solos que ocupavam as margens dos rios afetados. Houve também forte impacto sobre as populações dos

distritos situados às margens. O evento deixou centenas de pessoas desabrigadas, comprometeu a capacidade de produção de áreas ocupadas por atividades agropecuárias e fez 19 vítimas fatais.

No Rio Doce, os impactos ecológicos mais graves foram registrados na calha regular, onde houve redução imediata das populações de microrganismos e de várias espécies de peixes e outros animais aquáticos. Além dos impactos de ordem ecológica ocorreram impactos sociais e econômicos, tais como: impedimento das atividades de pesca, interrupção no funcionamento de usinas hidrelétricas e desabastecimento temporário de casas e indústrias em cidades mineiras e capixabas (MMA, 2015).

Dois anos antes do rompimento da Barragem de Fundão o monitoramento da qualidade das águas superficiais de Minas Gerais (IGAM, 2013) apontou elevados níveis de Al e Fe dissolvidos, As, Pb, P e Mn totais, sólidos em suspensão e turbidez em trechos do Rio Doce. Costa (2001) relatou que as associações minerais presentes nas minas exploradas na Bacia do Rio Doce são ricas em elementos traços.

Laudos da composição dos rejeitos da Barragem de Fundão, apresentados pela Empresa Samarco em 2014, informaram que a fração sólida era composta basicamente por óxido de ferro e sílica com adição de amidos, amins e hidróxido de sódio. No entanto, a ausência de elementos traços na composição original dos rejeitos não descarta os riscos ambientais relacionados a estes elementos potencialmente tóxicos. O volume de rejeito liberado pelo rompimento da barragem promoveu grande perturbação nos leitos dos rios afetados. As consequências desta perturbação foram a remoção ou revolvimento da camada sedimentar superior depositada nos leitos e, conseqüentemente, a ressuspensão de sedimentos que continham elementos traços acumulados ao longo dos anos de uso e ocupação da Bacia do Rio Doce (IBAMA, 2015).

3.4. Geoquímica de solos e sedimentos

A geoquímica, aplicada a solos e sedimentos, consiste no estudo da distribuição dos elementos químicos nos produtos do processo de intemperismo das rochas expostas à superfície terrestre (WALTHER, 2015). Como consequência do processo de intemperismo, há a formação de partículas de diferentes tamanhos e constituição mineralógica (FONTES, 2012) capazes de reter em sua superfície

elementos e moléculas nas formas iônicas (ALLEONI et al., 2009). As classes de tamanhos das partículas constituintes da fração fina dos solos e sedimentos são: areia (2,0 - 0,05 mm), silte (0,05 - 0,002 mm) e argila (< 0,002 mm) (EMBRAPA, 2012). Destas, a classe que apresenta maior poder de interação com os íons é a argila, devido a sua elevada superfície específica e densidade de cargas.

Os íons podem se associar às partículas de argilas por meio de interações eletrostáticas, ou ainda por ligações químicas iônicas ou covalentes. A cada tipo de associação está relacionada uma determinada energia de interação que depende, dentre outras coisas, da natureza e da valência das espécies químicas envolvidas. Quanto maior for a energia de interação entre o íon e a partícula de argila, mais difícil será a dissociação (RAIJ & PEECH 1972; BELL & GILLMAN, 1978).

A toxicidade dos elementos traços em água varia em função do pH e da concentração de carbono dissolvido e em suspensão. Alguns elementos interagem com compostos de carbono, formando complexos orgânicos. De forma geral, as formas mais tóxicas dos elementos traços não são aquelas nas quais estes estão constituindo a estrutura cristalina dos minerais, mas quando estão na forma de íons em solução ou ligados a cadeias carbônicas (BAIRD, 2002).

A presença de elementos traços dissolvidos em água utilizada para abastecimento tem sido motivo de crescente preocupação, pois íons destes elementos possuem elevada toxicidade e são passíveis de acumulação biológica e disseminação via cadeia alimentar, atingindo maiores concentrações nos organismos que ocupam os últimos níveis tróficos (BRITO, 1988), posição na qual está a espécie humana.

A mobilidade dos elementos traços pode ensaiada por extração sequencial. Extração sequencial consiste em submeter amostras de sedimento a soluções extratoras capazes de remover os íons associados às partículas de argila (TESSIER et al., 1979). Nas etapas iniciais da extração sequencial utiliza-se soluções com capacidade de remoção limitada a íons fracamente associados às argilas. De forma sucessiva, o sedimento é submetido a soluções mais fortes, capazes de vencer interações mais energéticas. Por último ocorre a dissolução total ou semitotal da amostra liberando elementos estruturais da rede cristalina (KENNEDY et al., 1997). O resíduo de uma etapa é utilizado como material para a extração subsequente (RAO et al., 2008).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Obtenção das amostras

Amostras de água e sedimentos foram coletadas em 12 pontos de amostragem nos rios Piranga, do Carmo e Doce em trechos localizados nos municípios mineiros de Ponte Nova, Barra Longa, Rio Doce, Sem Peixe e São José do Goiabal nos dias 11 e 12 de junho de 2016. Foram quatro (P1, P2, P3 e P4), três (C1, C2 e C3) e cinco pontos (D1, D2, D3, D4 e D5) amostrados nos rios Piranga, do Carmo e Doce, respectivamente (Figura 1).

Em cada ponto de amostragem, primeiramente foram coletadas amostras de água utilizando-se recipientes de polietileno com capacidade para 5 L. Nesta etapa tomou-se o cuidado de não ressuspender os sedimentos depositados no fundo rio. Em sequência, amostras compostas de sedimentos foram coletadas na camada superior (< 10 mm) da calha regular do rio, correspondente aos sedimentos recentemente depositados.

O acesso aos pontos amostrais foi realizado pela direita no Rio Piranga e no trecho de confluência (ponto D1) e pela margem esquerda nos Rio do Carmo e demais pontos do Rio Doce (D2, D3, D4 e D5), procurando sempre avançar ao máximo leito adentro. Nos pontos C3 e D2, localizados nos rios do Carmo e Doce, respectivamente, além das amostras ordinárias coletadas no leito dos rios, foram coletadas amostras que representavam condições especiais identificadas em campo.

Em C3 foi coletada uma amostra de material biológico na porção mais rasa. O material era composto de uma fina camada gelatinosa detectada como produto de atividade microbológica (*gelfloc*). Esta amostra foi composta pelo sedimento utilizado como substrato (menor quantidade possível) e pelo gel.

Em D2 foram coletados sedimentos úmidos recobertos por película de aspecto ferruginoso. Este material estava nos bordos externos de orifícios por onde escoava água a partir da drenagem natural de camalhões de rejeitos depositados à margem do Rio Doce, próximo a Barragem da Usina Hidrelétrica Risoleta Neves, a montante.

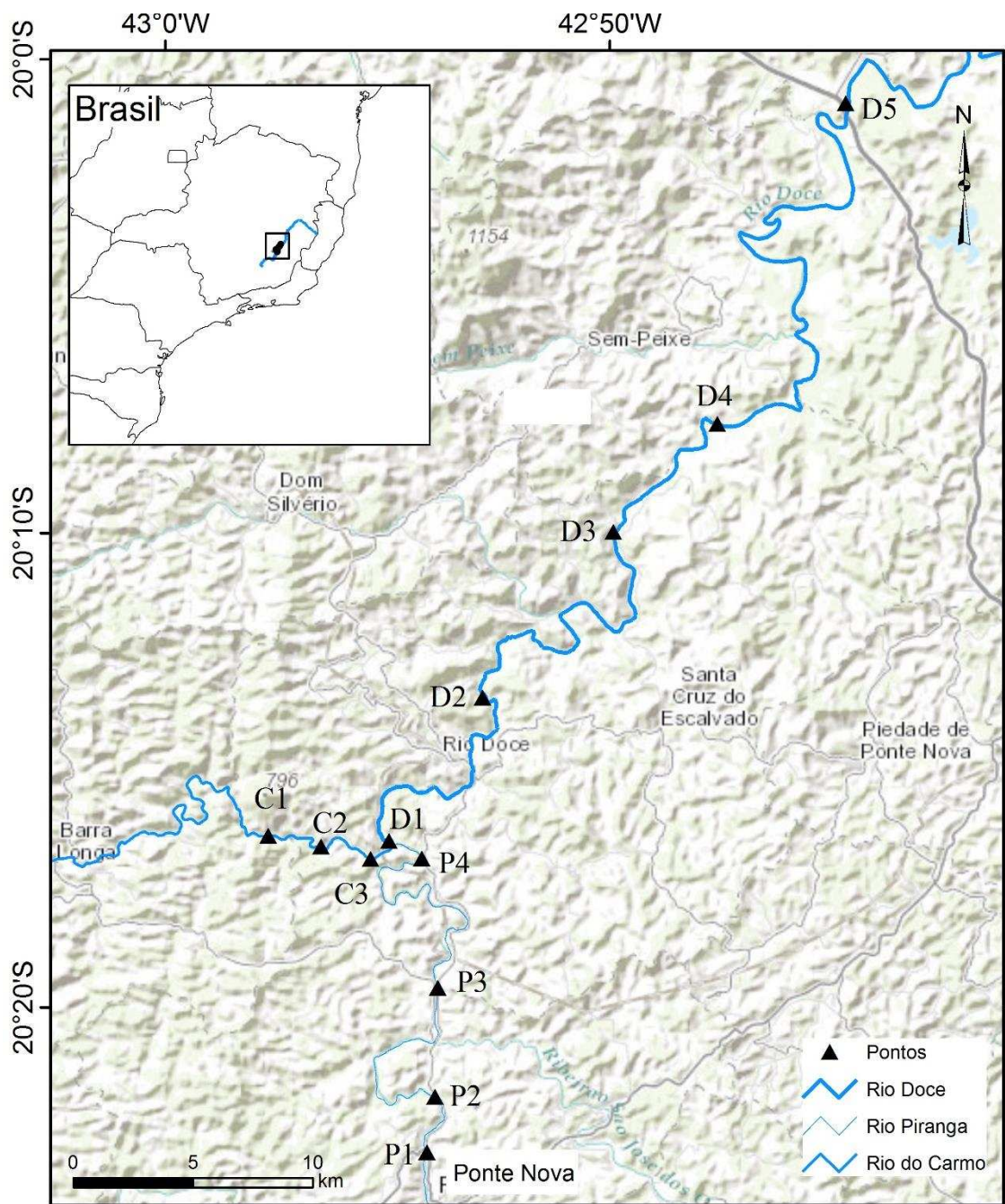


Figura 1- Localização dos pontos de amostragem de água e sedimento em trechos dos rios do Carmo, Piranga e Doce.

Durante o transporte, o material coletado (água e sedimentos) foi acondicionado na ausência de luz e sob refrigeração, a 4 °C, para evitar alterações microbiológicas e químicas. As amostras de água permaneceram armazenadas a 4°C e na ausência de luz até o processamento das análises em laboratório. As amostras de sedimentos foram liofilizadas, tamisadas em peneira de malha de 2 mm (correspondente à terra fina) e então foram armazenadas em local seco, à temperatura ambiente até o momento das análises.

4.2. Avaliação da qualidade da água

Os parâmetros pH, temperatura e oxigênio dissolvido foram obtidos em campo, no momento da coleta, utilizando-se sonda portátil de multiparâmetros modelo HI 9828 Hanna, previamente calibrada.

Em laboratório foram determinados os parâmetros cor verdadeira e turbidez por leitura em colorímetro (Nessler Quanti 200) e turbidímetro (Hach 2100AN Turbidimeter) respectivamente. A quantificação de *Escherichia coli* foi determinada por teste cromogênico em cartelas plásticas de contagem (GEISSLER et al., 2000). Os sólidos suspensos totais foram determinados por gravimetria filtrando-se 500 mL de amostra de água em membrana de éster de celulose ($< 0,45 \mu\text{m}$) (GIBBS, 1967).

Para determinação dos elementos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn) solúveis em água as amostras foram submetidas à digestão ácida em forno de micro-ondas conforme o método USEPA SW-846 3015A desenvolvido pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2007a) descrito a seguir.

Alíquotas de $5,000 \pm 0,001$ mL das amostras de água foram filtradas através de membrana de éster de celulose ($< 0,45 \mu\text{m}$) e foram transferidas para tubos de teflon equipados com mecanismo de alívio de pressão. Foram adicionados $0,400 \pm 0,001$ mL de solução ácido nítrico 68% (v/v) e $0,100 \pm 0,001$ mL de ácido clorídrico 37% (v/v).

As amostras foram conduzidas ao forno de micro-ondas programado para atingir e manter temperatura igual a 170 ± 2 °C por 10 min, passando antes por rampa linear de aquecimento de 10 min, totalizando 20 min de digestão. Finalizada a execução do programa de digestão os tubos permaneceram por mais 10 min dentro do forno de micro-ondas com sistema de exaustão ainda ativo para resfriamento inicial dos tubos e remoção de gases eventualmente liberados pelo processo de digestão das amostras.

Os tubos foram retirados do forno de micro-ondas e ainda fechados ficaram em resfriamento à temperatura ambiente por 1h. O produto da digestão foi transferido para frascos de polietileno e armazenado a 4 °C até a determinação dos elementos.

A determinação dos elementos extraídos foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), em equipamento modelo Optima 7300DV, Perkin Elmer.

4.3. Quantificação e fracionamento dos elementos químicos

Subamostras de aproximadamente 10 g de sedimento foram extraídas de cada amostra e foram trituradas em almofariz de ágata até passarem integralmente em peneira de malha de 0,074 mm (200 mesh).

Para determinação dos elementos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn) associados ao sedimento, as amostras foram submetidas à digestão ácida estabelecida pelo método USEPA SW-846 3051A da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2007b) e indicada como referência pela Resolução N° 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009).

Foi pesado, em triplicata, $0,5000 \pm 0,0001$ g do sedimento triturado. O material foi transferido para tubos de teflon equipados com mecanismo de alívio de pressão. Foram adicionados 12 mL de solução ácida obtida por meio da mistura de ácido nítrico 68% (v/v) e ácido clorídrico 37% (v/v) na proporção volumétrica de 3:1 (água régia invertida).

As amostras foram deixadas em pré-digestão por 15 min e então os tubos foram fechados e levados ao forno de micro-ondas. O forno foi programado para atingir e manter temperatura igual a 175 ± 2 °C por 4,5 min passando antes por rampa linear de aquecimento de 5,5 min, totalizando 10 min de digestão. Finalizada a execução do programa de digestão os tubos permaneceram por 5 min dentro do forno micro-ondas com sistema de exaustão ainda ativo para resfriamento inicial e remoção de gases eventualmente liberados pelo processo de digestão das amostras.

Os tubos foram retirados do forno de micro-ondas e, ainda fechados, ficaram em resfriamento à temperatura ambiente por 1h. Após este período, a suspensão foi filtrada para balão volumétrico de 50,0 mL e o volume foi completado com água ultrapura. O extrato foi transferido para frascos de polietileno e armazenado.

Com o objetivo de se estudar como e em quais proporções os elementos químicos estavam associados aos sedimentos, outra porção da amostra triturada foi submetida à extração sequencial BCR desenvolvida pela *European Community Bureau of Reference* (URE et al., 1993) utilizando-se adaptações propostas por Rauret et al. (1999) e Sahuquillo et al. (1999). A extração sequencial BCR foi seguida por digestão ácida 3051A, constituindo fracionamento de quatro etapas.

As etapas da extração sequencial BCR foram realizadas em triplicata utilizando-se tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL. A agitação dos tubos foi em mesa de oscilação horizontal a 40 rpm. Após cada etapa as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 25 min e os sobrenadantes foram filtrados através de membrana de éster de celulose (< 0,45 µm) lavadas com solução de HNO₃ 10 % (v/v). Os extratos foram acidificados a 2% (v/v) com HNO₃ e armazenados em frascos de polietileno a 4 °C até a determinação dos elementos.

Os procedimentos adotados para o fracionamento dos elementos químicos estão resumidos na Tabela 4 e são descritos a seguir.

Tabela 4 - Resumo dos procedimentos adotados para o fracionamento dos elementos químicos em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga

Fração	Fase Extraível	Reagentes	Volume (mL)	Temperat. (°C)	Método de extração
1. Trocável	cátions trocáveis e carbonatos	CH ₃ COOH (0,11 mol L ⁻¹)	40	ambiente (22 ± 2)	Agitação mecânica por 16 h
2. Redutível	óxidos e hidróxidos de Mn e Fe amorfo	NH ₂ OH.HCl (0,5 mol L ⁻¹) + HNO ₃ (2,0 mol L ⁻¹)	40	ambiente (22 ± 2)	Agitação mecânica por 16 h
3. Oxidável	Matéria orgânica e sulfetos	H ₂ O ₂ (8,8 mol L ⁻¹)	10	ambiente (22 ± 2)	Digestão por 1 h com agitação ocasional
		CH ₃ COONH ₄ (1,0 mol L ⁻¹)	45	85 ± 2	Digestão por 1 h
4. Residual	óxidos e hidróxidos de Fe e Al	água régia invertida HNO ₃ /HCl (3:1)	12	175 ± 2	Rampa de 5,5 min Manutenção em temperatura de digestão por 4,5 min

Etapa 1: foram pesados, em tubos de centrífuga, $1,5000 \pm 0,0001$ g de sedimento triturado e adicionados 40 mL de ácido acético (CH_3COOH) $0,11 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão obtida foi submetida a agitação por 16 h, centrifugada e filtrada. O extrato foi armazenado e o resíduo lavado com 10 mL de água deionizada, submetido a agitação por 15 min e centrifugado.

Etapa 2: foram adicionados ao resíduo da etapa anterior 40 mL de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com HNO_3 em pH igual a 2,0. A suspensão foi submetida a agitação por 16 h. Após a agitação a suspensão foi centrifugada, filtrada e o extrato foi armazenado. O resíduo foi lavado da mesma forma que na etapa anterior.

Etapa 3: Ao resíduo da etapa 2 foram adicionados 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) $8,8 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão foi mantida em temperatura ambiente por 1 h, com agitação manual ocasional. Em seguida, foi conduzida ao banho termostático à temperatura de 85 ± 2 °C até a quase secura das amostras, com agitação ocasional nos primeiros 30 min. Após o resfriamento em temperatura ambiente foram adicionados 45 mL de acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a suspensão foi submetida a agitação por 16 h. Após a centrifugação e filtragem o extrato foi armazenado. O resíduo foi lavado da mesma forma que nas etapas anteriores.

Etapa Residual: O resíduo da extração sequencial foi submetido à digestão ácida USEPA SW-846 3051A conforme metodologia descrita anteriormente, para obter-se a fração dos elementos que constituem a rede cristalina do sedimento, com exceção daqueles estabilizados nas lâminas silicatadas.

Soluções sem o analito (brancos) foram utilizadas em todas as etapas do fracionamento. Os materiais certificados *SMR*[®] 2711A (*Montana II Soil*) e *BCR*[®]-701 foram utilizados para validação dos métodos utilizados na digestão ácida USEPA SW-846 3051A e na extração sequencial BCR, respectivamente, constituindo parte dos procedimentos de controle de qualidade.

Os teores dos elementos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn) dissolvidos nos extratos foram determinados por ICP-OES.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Qualidade da água

O Rio Doce e seus formadores estão enquadrados na Classe 2 de acordo com a classificação normatizada pela legislação ambiental vigente (CONAMA, 2005). Desta forma suas águas podem ser destinadas: (i) à proteção das comunidades aquáticas, (ii) à recreação de contato primário, (iii) à irrigação de hortaliças, frutíferas e de parques, jardins e campos, (iv) à aquicultura e à pesca e (v) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional.

Os valores de pH nos trechos amostrados apresentaram-se dentro da faixa de tolerância (6,0 - 9,0) estabelecida para a Classe 2. Os valores de pH variaram entre 7,88 - 8,06; 7,67 - 8,30 e 7,74 e 8,02 nos rios do Carmo, Doce e Piranga, respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5 - Parâmetros físicos, químicos e biológicos indicadores da qualidade da água para trechos dos rios do Carmo, Doce e Piranga em Minas Gerais

RIO	PONTO	pH	T (°C)	OD (mg L ⁻¹)	<i>E. coli</i> (NMP)	COR (mg.Pt.L ⁻¹)	TURBIDEZ (NTU)	SST (mg L ⁻¹)
CARMO	C1	7,88	21,2	2,89	3.110	47,9	288,0	-
	C2	8,06	21,6	2,60	4.570	75,1	256,0	-
	C3	7,97	21,4	2,41	4.480	22,3	261,0	114,3
DOCE	D1	7,67	22,4	0,81	2.280	25,9	103,0	51,1
	D2	8,30	20,4	2,69	3.450	34,4	165,0	38,7
	D3	8,19	19,4	2,51	1.553	52,6	119,0	22,3
	D4	7,92	19,6	2,45	2.420	36,8	298,0	72,0
	D5	7,74	19,9	1,72	921	61,6	199,0	58,9
PIRANGA	P1	7,83	21,1	1,06	4.350	34,9	38,4	-
	P2	7,94	22,5	1,15	2.880	38,2	28,0	-
	P3	7,74	23,0	1,30	1.733	69,8	34,8	-
	P4	8,02	22,6	1,17	1.733	12,3	56,6	11,4
VR ⁽¹⁾		6,0 - 9,0	-	> 5,00	< 1.000	< 75,0	< 100,0	< 500,0

(1) - Valores de Referência (ou, para pH, faixa de tolerância) segundo critérios estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 357/2005.

Os valores de oxigênio dissolvido (OD) ficaram abaixo do valor mínimo de referência ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) em todos os trechos amostrados. Dos três rios estudados o Rio Piranga foi onde este parâmetro apresentou menor valor médio ($1,17 \text{ mg L}^{-1}$). Para o Rio do Carmo o valor foi médio foi de $2,63 \text{ mg L}^{-1}$.

Os valores de OD obtidos nos trechos amostrados no Rio Doce foram os que apresentaram maior variação, sendo o menor valor ($0,81 \text{ mg L}^{-1}$) registrado no ponto D1, localizado na confluência de formação do rio. O valor de OD apresentou acréscimo abrupto no ponto D2, localizado a jusante de D1, alcançando $2,69 \text{ mg L}^{-1}$. Os próximos dois pontos amostrados no curso rio (D3 e D4) apresentam decréscimos moderados na quantidade de oxigênio dissolvido na água. Os valores de OD para esses pontos foram $2,51$ e $2,45 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. No último ponto observado no Rio Doce (D5) o valor para OD decresce de forma mais relevante e assume o valor de $1,72 \text{ mg L}^{-1}$.

O parâmetro *E. coli* apresentou valores que excedem o limite estabelecido para a Classe 2 (1.000 NMP) em todos os trechos amostrados, exceto no ponto D5 onde o valor foi de 921 NMP (Tabela 5). O rio no qual houve maior valor para *E. coli* foi o Rio do Carmo, média de 4.053 NMP, seguido pelos rios Piranga e Doce que apresentaram valores médios de 2.674 e 2.125 NMP, respectivamente.

No Rio do Carmo os maiores valores para *E. coli* foram verificadas nos trechos imediatamente a montante da confluência (pontos C3 e C2), região na qual o rio é margeado por instalações destinadas ao semi-confinamento e à ordenha de gado de leite. Nestes trechos o rio fica propenso a receber efluentes ricos em dejetos das atividades de bovinocultura que escoam das instalações, além do que, na época das chuvas, quando o rio corre em seu leito maior, o risco de carreamento do material orgânico depositado às margens aumenta consideravelmente. De forma contrária, o maior valor para *E. coli* no Rio Piranga ocorreu no ponto amostrado mais distante da confluência (P1), localizado na divisa com o perímetro urbano da cidade de Ponte Nova. Nos trechos a jusante de P1 a quantificação de *E. coli* decresceu sucessivamente em P2 e P3 e manteve-se estável em P4, que foi o último trecho amostrado no Rio Piranga antes da confluência.

Ponte Nova é uma das cidades com maior densidade demográfica urbana da Zona da Mata mineira e apresenta atividade industrial considerável. Em 2013 o volume de esgoto coletado foi de aproximadamente $4,9$ milhões m^3 (SNSA, 2014). Contudo, o município não possui estação de tratamento de esgoto (ETE) e a maior parte dos

efluentes domésticos e industriais são lançados no Rio Piranga ou em seus afluentes sem passar antes por qualquer tipo de beneficiamento.

Dessa maneira o maior valor para *E. coli* próximo à cidade de Ponte Nova pode ser relacionada com a alta carga orgânica recebida pelo Rio Piranga dentro do perímetro urbano. À medida que o rio segue seu curso a capacidade de autodepuração do rio fica evidenciada pela redução na quantificação de *E. coli*.

Para o Rio Doce houve flutuação quantificação de *E. coli* entre os trechos amostrados. Os pontos D2 e D4, onde foram registrados os maiores valores para *E. coli*, estão localizados próximo a áreas urbanas (Figura 1). D2 a jusante da cidade de Rio Doce e D4 adjacente a uma vila rural do município de Sem Peixe. O ponto D5, onde foi obtido o único valor para *E. coli* abaixo do limite estabelecido para a Classe 2, está localizado entre os municípios de Sem Peixe e São José do Goiabal e foi o ponto de amostragem mais distante de áreas urbanas.

Em relação ao parâmetro cor apenas o trecho representado por C2 apresentou valor ligeiramente acima do limite estabelecido para a Classe 2. O valor de cor registrado em C2 foi igual a 75,1; sendo o limite para a classe igual a 75,0 mgPt L⁻¹.

O parâmetro sólidos suspensos totais (SST) foi obtido para todos os trechos amostrados do Rio Doce e apenas para os últimos pontos de coleta antes da confluência nos rios do Carmo (C3) e Piranga (P4). No Rio Doce os valores para SST variaram entre 22,3 e 72,0 mg L⁻¹, com valor médio igual a 48,6 mg L⁻¹. No Rio Piranga o valor obtido foi 11,4 mg L⁻¹ e no Rio do Carmo, 114,3 mg L⁻¹. Apesar de o Rio do Carmo apresentar, no trecho amostrado, 10 vezes mais sólidos em suspensão, o valor registrado está abaixo de 500 mg L⁻¹, que é o limite para Classe 2.

Durante a expedição de campo (junho de 2016), sete meses após o rompimento da Barragem de Fundão, foi possível constatar nitidamente o transporte de material argiloso nos leitos dos rios do Carmo e Doce. No Rio Piranga, este processo de transporte não pôde ser notado visualmente. Na formação do Rio Doce, trecho de confluência, foi possível observar o movimento de uma pluma avermelhada composta por partículas em suspensão avançando da margem esquerda, formada pela foz do Rio do Carmo, para a margem direita, formada pela foz do Rio Piranga, (Figura 2).



Figura 2 - Trecho de confluência entre rios do Carmo (acima) e Piranga (abaixo) para formação do Rio Doce.

A turbidez está relacionada com a presença de sólidos em suspensão na água. Todos os trechos amostrados nos rios do Carmo e Doce apresentaram valores acima do limite de 100 NTU estabelecido para a Classe 2, ao passo que todos os trechos amostrados no Rio Piranga apresentaram valores abaixo deste limite. Os maiores valores de turbidez foram encontrados no Rio do Carmo, seguido pelo Rio Doce e os menores valores observados no Rio Piranga. Os valores médios de turbidez para cada rio foram 268,3; 176,8 e 39,5 NTU, respectivamente.

No Rio Doce, houve aumento nos valores de turbidez e de SST nos pontos D4 e D5. Estes pontos estavam localizados em trechos próximos à locais utilizados para a extração de areia.

Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA, 2016) a média para os valores de turbidez registrada no Rio Doce antes do rompimento da Barragem de Fundão foi de 59,4 NTU. De acordo com a mesma publicação, a turbidez no Rio Doce alcançou o valor médio de 242.995,8 NTU durante os primeiros dias de passagem da frente de rejeitos (em novembro) e em dezembro de 2015 a média registrada foi de 453,9 NTU.

Embora os valores para turbidez obtidos neste trabalho demonstrem claramente os efeitos do rompimento da Barragem de Fundão na qualidade das águas dos rios do Carmo e Doce, também sugerem atenuação natural relativamente rápida, seja por sedimentação, seja por arraste dos sólidos em suspensão.

As concentrações de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni e Pb dissolvidos em água apresentaram valores abaixo do limite de detecção (LD). Os LDs destes elementos foram 33,3; 0,43; 0,32; 0,15; 0,38; 0,45; 3,18 e 11,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Portanto, os LDs obtidos para Hg e Pb ficaram acima dos valores máximos ($0,45 > 0,20$ e $11,6 > 10,0 \mu\text{g L}^{-1}$) estabelecidos para corpos de água doce enquadrados na Classe 2. Desta forma, não foi possível descartar a contaminação por Hg e Pb nos trechos amostrados para os três rios.

Foram detectados Ca, Mg e Fe (LDs iguais a 113; 5,34 e 8,60 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) em todos os trechos amostrados nos rios do Carmo, Doce e Piranga. Mn (LD = 0,29 $\mu\text{g L}^{-1}$) e As (LD = 0,26 $\mu\text{g L}^{-1}$) nos três pontos amostrados no Rio do Carmo (C1, C2 e C3) e em quatro (D2, D3, D4 e D5) dos cinco pontos amostrados no Rio Doce. E Zn (LD = 11, 3 $\mu\text{g L}^{-1}$) no trecho representado por C2 (Figura 3).

Os valores obtidos para Ca e Mg dissolvidos nos pontos amostrados mostram tendência de proporção fixa entre os dois elementos, sendo a relação média Ca : Mg igual a 2,35 ($\pm 0,11$) : 1,00.

Os elementos Ca e Mg não possuem limites estabelecidos para o controle de qualidade da água, pois apresentam faixa de toxicidade elevadas e são demandados em altas quantidades pelos organismos vivos, sendo considerados macronutrientes para animais e vegetais.

As concentrações de Fe excederam o limite (300 $\mu\text{g L}^{-1}$) estabelecido para a Classe 2 nos trechos dos rios do Carmo e Doce representados pelos pontos C1, C2, D2, D3, D4 e D5. Para o Rio Piranga os valores de Fe dissolvido se apresentaram dentro do limite de qualidade.

Foram observados dois trechos do Rio Doce (D3 e D5) nos quais as concentrações de Mn excederam em mais de 10 vezes o limite (100 $\mu\text{g L}^{-1}$), indicando contaminações localizadas deste elemento. As concentrações de Mn obtidas para os trechos amostrados no Rio do Carmo, bem como nos outros trechos do Rio Doce ficaram dentro da faixa considerado normal.

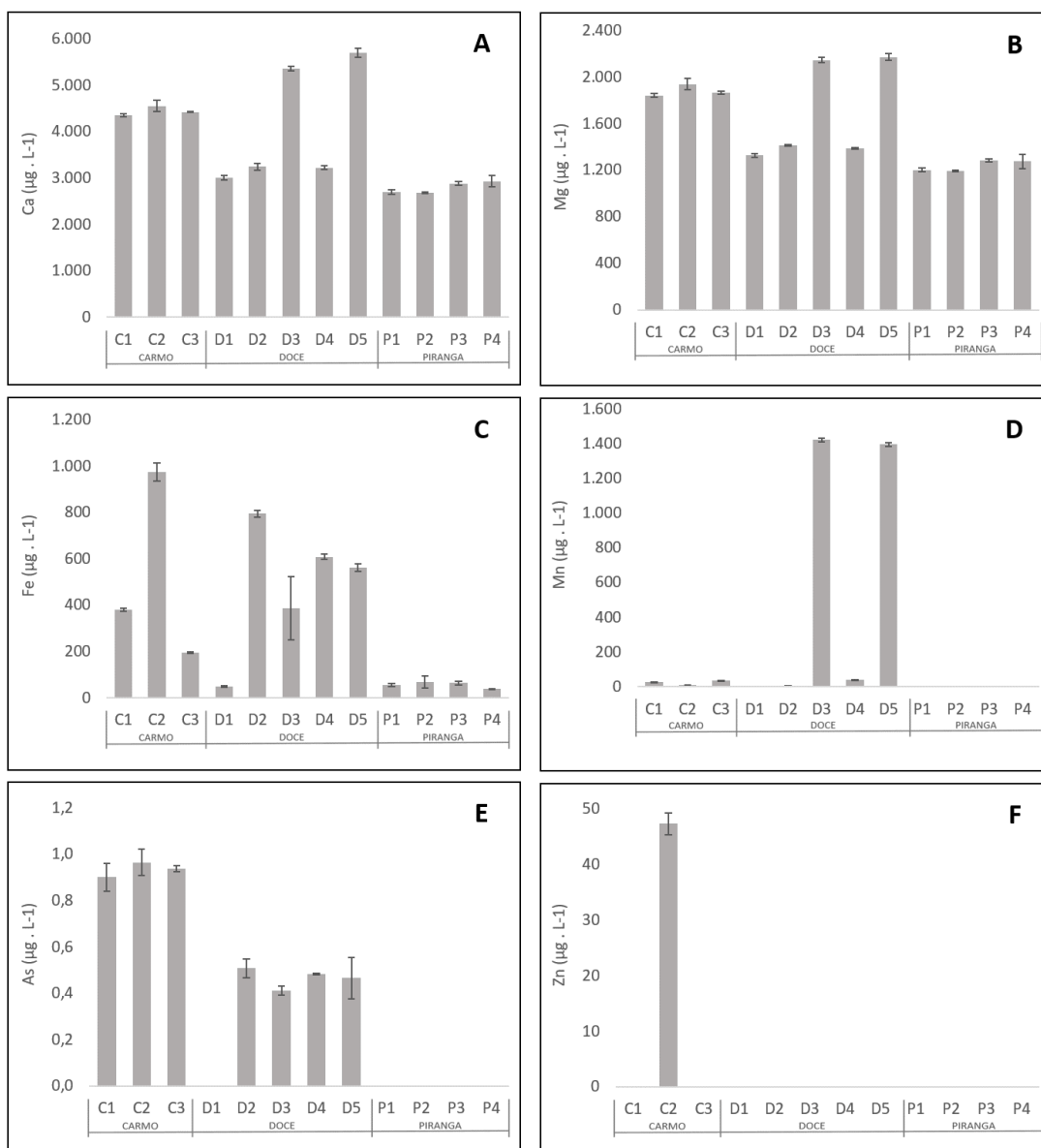


Figura 3 - Concentrações de **A:** cálcio (Ca); **B:** magnésio (Mg); **C:** ferro (Fe); **D:** manganês (Mn); **E:** arsênio (As) e **F:** zinco (Zn) extraídas de amostras de água dos rios do Carmo, Doce e Piranga após serem submetidas à digestão ácida 3015A, extrator: água régia invertida ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 3:1).

A ocupação do Quadrilátero Ferrífero se deu principalmente pela busca do ouro no século XVIII. O minério de ouro geralmente ocorre em associação com as piratas. A pirita mais comum é o sulfeto de ferro (FeS_2), contudo é frequente a presença da arsenopirita (FeAsS) nas minas de ouro brasileiras. Em condições atmosféricas a arsenopirita é rapidamente transformada pelo intemperismo químico, primeiramente sendo oxidada à escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com posterior dissolução deste mineral formando goethita (FeOOH) e liberando As para a solução. Por este motivo os teores de As nas águas do Rio do Carmo são elevados, podendo chegar a $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Os registros de As são verificados em toda extensão do Rio do Carmo, mesmo a montante da foz do

Rio Gualaxo do Norte neste rio. Borba et al. (2000) estimam que em três séculos de mineração na região do Quadrilátero Ferrífero houve o lançamento de cerca de 300 mil toneladas de As em tributários dos rios das Velhas e Doce.

O teor médio de As dissolvido obtido nos trechos amostrados no Rio do Carmo foi de $0,93 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$, ao passo que nas águas do Rio Piranga não houve detecção deste elemento ($\text{LD} = 0,26 \mu\text{g L}^{-1}$). Os teores de As verificados nas águas do Rio Doce, valor médio de $0,47 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$, são claramente o resultado da diluição do As pelas águas Rio Piranga, pois são aproximadamente a metade do valor encontrado nas águas do Rio do Carmo.

A Resolução CONAMA Nº 357/2005 estabelece dois limites para concentrações de As em corpos de água doce enquadrados na Classe 2 (0,14 e $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$). O valor mais restritivo é aplicado a corpos d'água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo, enquanto o valor maior é aplicado à corpos d'água onde esses usos não são observados. Considerando os três pontos amostrados no Rio do Carmo e os trechos amostrados no Rio Doce após a confluência (D2, D3, D4 e D5), estes rios não atenderam as condições para a prática da pesca destinada ao consumo ou para as atividades de aquicultura, visto que as concentrações de As ficaram acima do limite mais restritivo. Contudo, as concentrações de As verificadas não impossibilitam as demais atividades como, por exemplo, a captação de água para abastecimento residencial ou irrigação, pois estas foram menores que o limite menos restritivo para o As.

Houve apenas um ponto (C2) com detecção de Zn. A concentração registrada ($47,3 \pm 2,0 \mu\text{g L}^{-1}$) foi menor que o valor estabelecido para a Classe 2 ($180 \mu\text{g L}^{-1}$).

5.2. Geoquímica e qualificação dos sedimentos

Os teores de elementos apresentados a seguir (Figura 4 e Figura 5) foram obtidos a partir de digestão ácida dos sedimentos pelo método 3051A e serão utilizados na determinação da qualidade dos sedimentos considerando o que estabelece a Deliberação Normativa COPAM nº 166 (COPAM, 2011). Para fim de discussão dos foram considerados os valores de investigação (VI) estabelecidos para as atividades agrícolas visto que os trechos amostrados estão localizados em área rural.

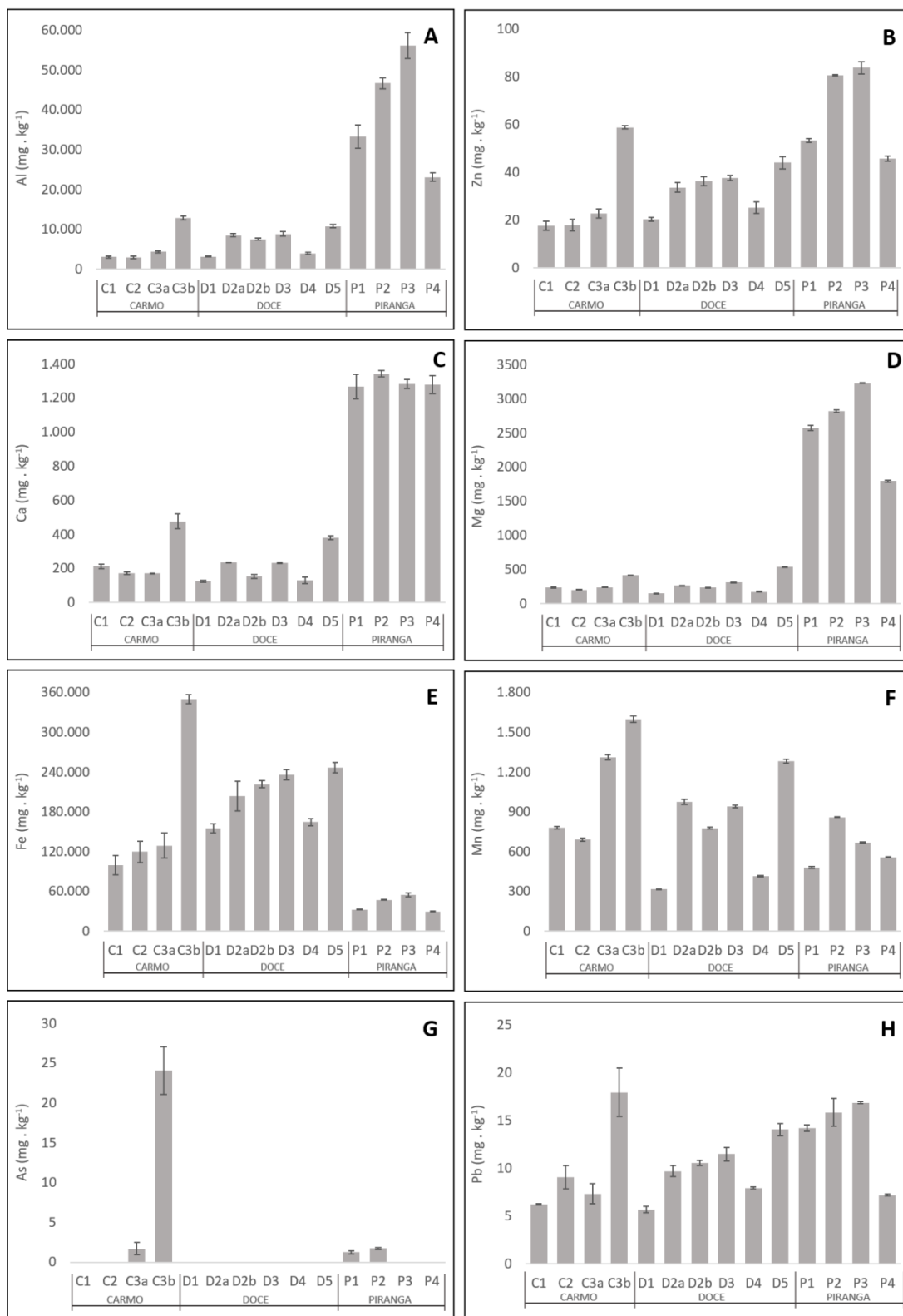


Figura 4 - Teores de **A:** alumínio (Al); **B:** zinco (Zn); **C:** cálcio (Ca); **D:** magnésio (Mg); **E:** ferro (Fe); **F:** manganês (Mn); **G:** arsênio (As) e **H:** chumbo (Pb) extraídos de amostras de sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga após serem submetidas à digestão ácida 3051A, extrator: água régia invertida (HNO₃ + HCl 3:1).

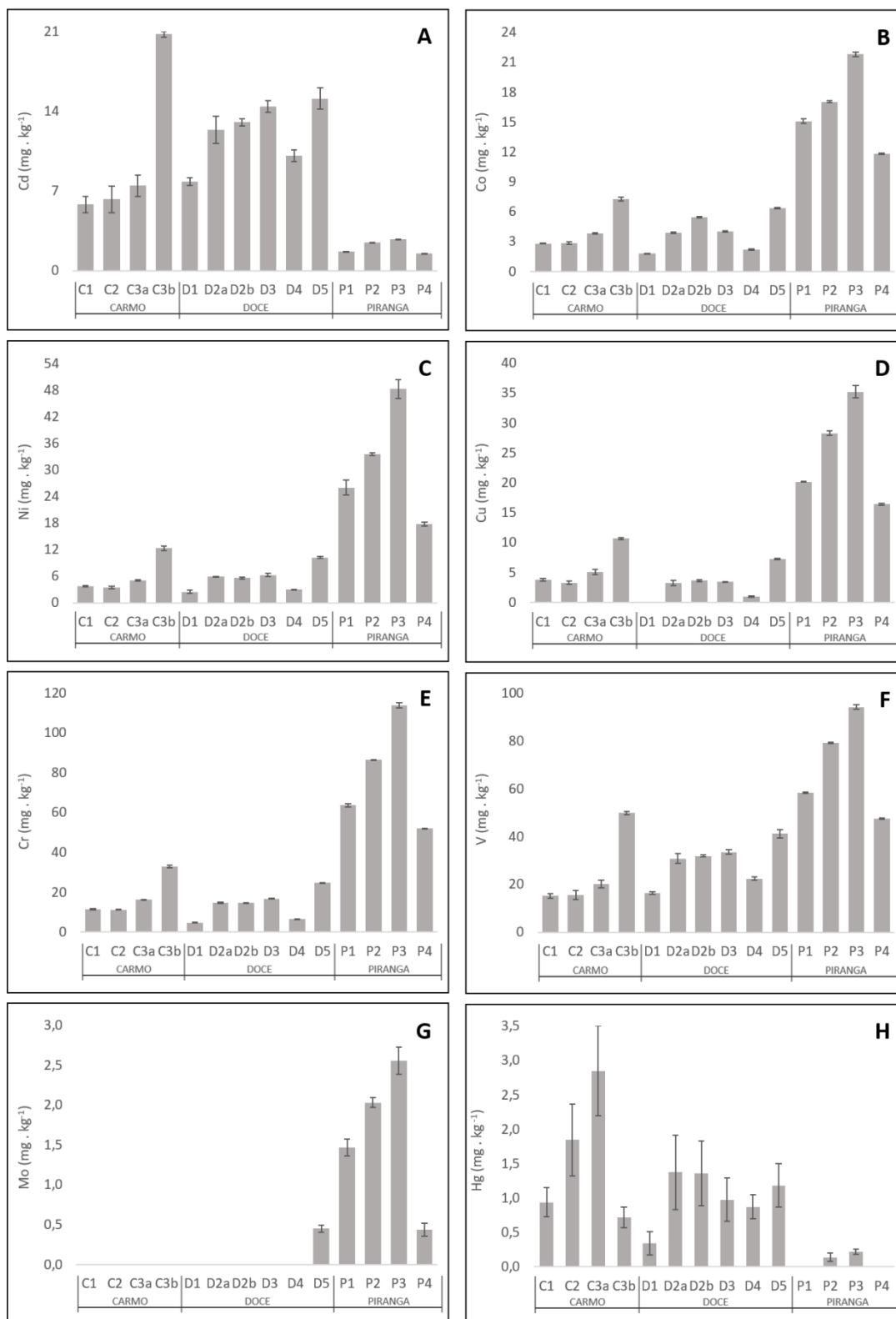


Figura 5 - Teores de **A:** cádmio (Cd); **B:** cobalto (Co); **C:** níquel (Ni); **D:** cobre (Cu); **E:** cromo (Cr); **F:** vanádio (V); **G:** molibdênio (Mo) e **H:** mercúrio (Hg) extraídos de amostras de sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga após serem submetidas à digestão ácida 3051A, extrator: água régia invertida (HNO₃ + HCl 3:1).

Os teores de elementos extraídos dos sedimentos dos rios do Carmo e Doce foram semelhantes. As exceções foram Cd e Zn, elementos que apresentaram teores mais elevados no Rio Doce quando comparados ao Rio do Carmo. Esta constatação pode ser explicada pelo fato de Rio Doce ter passado a receber maior quantidade de sedimentos do Rio do Carmo após o rompimento da Barragem de Fundão. Dessa forma, os sedimentos que compõem as camadas mais superficiais da calha do Rio Doce têm maior contribuição do Rio do Carmo do que do Rio Piranga e seus outros afluentes.

De forma geral o Rio Piranga apresentou teores mais elevados de Al, Ca, Mg, Co, Cr, Cu, Ni, Mo, Pb, V e Zn em comparação com os rios do Carmo e Doce. Os rios do Carmo e Doce apresentaram teores mais elevados de Cd, Hg e Fe em comparação com o Rio Piranga.

Foram extraídos elevados teores de Al dos sedimentos, principalmente nos sedimentos do Rio Piranga (Figura 4). Apesar disso não houve detecção de Al dissolvido nas águas dos rios amostrados, pois a faixa de solubilidade do Al é baixa entre os valores de pH 6 e 7 e os valores de pH registrados em campo ficaram entre 7,67 e 8,30 (Tabela 5).

Os rios do Carmo e Doce apresentaram teores de Cd acima do VI em todos os trechos amostrados (Tabela 6). No Rio Piranga os teores de Cd apresentaram valores entre o VP e o VI, em todos os trechos amostrados. Estes resultados indicam contaminação por este elemento na Bacia do Rio Doce em níveis capazes de oferecer riscos à saúde humana.

Os teores obtidos para Hg também despertaram alerta nos três rios, apresentando valores entre VP e VI em todos os trechos do Rio do Carmo e na maioria dos pontos do Rio Doce, exceto no trecho de confluência (D1) onde o teor de Hg ficou abaixo do VP, porém acima do VRQ, indicando que o elemento está presente em concentrações acima da ocorrência natural. No Rio Piranga, os teores de Hg também ficaram entre o VRQ nos trechos P2 e P3. Em P1 e P4 os teores de Hg ficaram abaixo do limite de detecção (Tabela 6).

O Hg está presente no Quadrilátero Ferrífero desde o início das atividades de mineração, pois este metal é capaz de formar liga metálica com o ouro, amalgama, facilitando sua extração. Por apresentar baixa solubilidade em água à temperatura

ambiente, o Hg tem mobilidade reduzida nos cursos d'água e pode ficar acumulado nos sedimentos da calha por longo período de tempo.

Aparentemente os três rios estudados já apresentavam teores elevados de Cd e Hg nos sedimentos, porém a situação pode ter sido agravada em decorrência do rompimento da Barragem de Fundão que promoveu a ressuspensão de sedimentos contaminados anteriormente depositados no leito dos rios ou até mesmo encobertos pelo assoreamento promovido por camadas de sedimentos não contaminados.

Nos sedimentos do Rio Piranga detectou-se Co e Mo em concentrações acima do VRQ em todos os trechos amostrados. O Cr ocorreu em concentrações entre o VP e o VI nos pontos P2, P3 e P4. O Zn estava presente em concentrações entre VP e VI nos pontos P1, P3 e P4. O Ni também foi detectado em concentrações acima do VRQ no ponto P1 e entre VP e VI nos pontos P2 e P3 (Tabela 6).

Houve ainda constatação de Co em concentrações acima do VRQ no trecho D5 no Rio Doce e de As e Zn entre VP e VI no *gelfloc* (C3b).

Vicq et al. (2015) observaram concentrações anômalas para As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em cursos d'água na região do Quadrilátero Ferrífero. Segundo os autores este fato está associado à interferência antrópica e sugerem o monitoramento dos rios como forma de detectar alterações que possam favorecer a mobilidade e disponibilidade biológica dos elementos potencialmente tóxicos na água.

Amostras que representavam condições especiais observadas em campo foram coletadas nos rios do Carmo e Doce, C3b e D2b, respectivamente (Figura 6).

As amostras especiais coletadas no Rio do Carmo foram identificadas como colônias de bactérias redutoras de Fe e outros metais, denominadas *gelflocs* (VELOSO, 2014). Bactérias gram-negativas possuem uma densa matriz gelatinosa preenchendo o espaço periplasmático, localizado entre a parede celular e a membrana plasmática. Essa matriz é composta por proteínas, secretadas pelas bactérias, que estão envolvidas nos processos de transporte de substâncias e aquisição de nutrientes (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006). Nas espécies de bactérias anaeróbicas facultativas parte das proteínas presente no espaço periplasmático são enzimas catalizadoras dos processos de redução de nitrato, sulfato e metais, como o Fe e Mn (VAN CAPPELLEN & WANG, 1996 ; THUMDRUP, 2000).

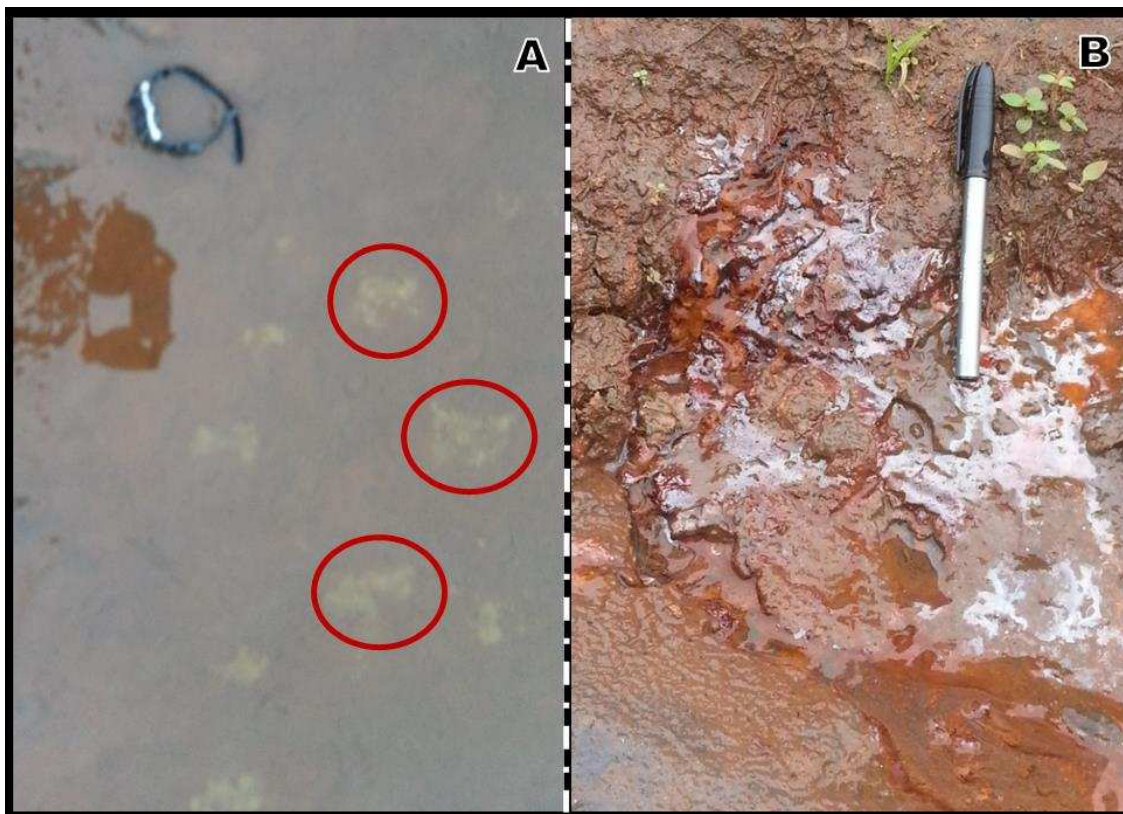


Figura 6 - Condições ambientais especiais verificadas em campo: (A) - Colônias de *geoflocs* no Rio do Carmo, as elipses vermelhas indicam as três colônias maiores. (B) - Película ferruginosa recobrendo sedimentos à margem do Rio Doce.

O *geofloc* coletado no Rio do Carmo (C3b) apresentou 14 vezes mais As em sua composição quando comparado com o sedimento coletado no mesmo trecho (C3a). Esta amostra apresentou ainda cerca de 3 vezes mais Al, Ca e Cd; cerca de 2,5 vezes mais Fe, Ni, Pb, V e Zn e 2 vezes mais Cr e Co em relação ao sedimento coletado no mesmo ponto de amostragem (C3a). Os teores encontrados para Cu, Mg e Mn também foram maiores no *geofloc*, porém em menores proporções (1,90; 1,74 e 1,22 vezes respectivamente). O teor de Hg foi 4 vezes menor no *geofloc* quando comparado com o sedimento sem colonização bacteriana coletado no mesmo local (C3a).

O local onde foram coletados os sedimentos recobertos por película ferruginosa, no Rio Doce (D2b) foi identificado como sítio onde a água drenada da pilha de rejeitos se acumulava, ficando sujeita à evaporação. Como consequência da evaporação, íons de Fe em altas concentrações, ficam expostos à atmosfera rica em gás oxigênio na interface água-ar, gerando condições propícias para a precipitação do Fe na forma de óxidos. A composição química deste sedimento (D2b) não difere da composição do sedimento coletado no mesmo trecho (D2a).

Tabela 6 - Teores de elementos traços em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga comparados aos valores orientadores estabelecidos na Deliberação Normativa COPAM N°166/2011

RIO	PONTO	TEOR (mg . kg ⁻¹)										
		As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	V	Zn
CARMO	C1	< LD	● 5,8	2,8	11,5	3,8	● 0,94	< LD	3,8	6,2	15,2	17,5
	C2	< LD	● 6,3	2,9	11,3	3,3	● 1,85	< LD	3,5	9,1	15,5	17,8
	C3a	1,7	● 7,5	3,8	16,4	5,0	● 2,85	< LD	5,0	7,3	20,2	22,6
	C3b	● 24,1	● 20,8	7,3	32,9	10,7	● 0,72	< LD	12,3	18,0	50,0	● 58,7
DOCE	D1	< LD	● 7,8	1,8	4,8	< LD	● 0,34	< LD	2,5	5,7	16,4	20,3
	D2a	< LD	● 12,4	3,9	14,8	3,2	● 1,37	< LD	5,9	9,7	30,8	33,6
	D2b	< LD	● 13,0	5,5	14,6	3,6	● 1,36	< LD	5,6	10,5	31,9	36,1
	D3	< LD	● 14,4	4,0	16,8	3,4	● 0,98	< LD	6,3	11,5	33,5	37,5
	D4	< LD	● 10,1	2,2	6,6	1,0	● 0,87	< LD	3,0	8,0	22,4	25,1
	D5	< LD	● 15,1	● 6,3	24,8	7,2	● 1,18	< LD	10,2	14,1	41,2	44,0
PIRANGA	P1	1,2	● 1,7	● 15,1	63,7	20,2	< LD	● 1,47	● 26,0	14,2	58,4	● 53,2
	P2	1,7	● 2,5	● 17,0	● 86,4	28,3	● 0,14	● 2,03	● 33,6	15,9	79,1	● 80,6
	P3	< LD	● 2,7	● 21,8	● 113,8	35,2	● 0,22	● 2,56	● 48,3	16,9	94,2	● 83,8
	P4	< LD	● 1,5	● 11,8	● 52,0	16,4	< LD	● 0,44	17,8	7,2	47,6	45,7
VALOR ORIENTADOR	VRQ	8,0	< 0,4	6,0	75,0	49,0	0,05	< 0,9	21,5	19,5	129,0	46,5
	VP	15,0	1,3	25,0	75,0	60,0	0,50	30,0	30,0	72,0	-	300,0
	VI	35,0	3,0	35,0	150,0	200,0	12,00	50,0	70,0	180,0	-	450,0

Valores sem indicação estão abaixo do VRQ estabelecido para o elemento;

Valores indicados com (●) estão na faixa entre o VRQ e VP estabelecidos para o elemento;

Valores indicados com (●) estão na faixa entre o VP e VI estabelecidos para o elemento;

Valores indicados com (●) estão acima do VI estabelecido para o elemento.

5.3. Frações e mobilidade dos elementos presentes nos sedimentos

O estudo de fracionamento tem o objetivo de determinar em quais condições os elementos associados às partículas dos solos e sedimentos ficarão disponíveis, ou seja, passíveis de serem mobilizados para a fase líquida ou serem adsorvidos pelos organismos vivos.

Segundo Tessier et al. (1979), a definição das fases a serem obtidas depende da análise de mecanismos físico-químicos que atuam sobre as partículas podendo alterar a dinâmica de cargas ou a estrutura molecular das fases que retêm os elementos de interesse. Para estudos de mobilidade, em condições de campo esses autores sugerem cinco principais frações de acordo com mecanismos possíveis de ocorrer em condições frequentemente observadas no ambiente, são elas (i) fração trocável, (ii) fração ligada à carbonatos, (iii) fração ligada à óxidos de Mn e Fe amorfo, (iv) fração ligada à matéria orgânica e (v) fração residual.

As frações (i) e (ii) são extraídas simultaneamente quando o fracionamento é realizado pelo método de extração sequencial BCR, pois os carbonatos são altamente solúveis na presença de acetato a valores de pH < 7,0 (CHAPMAN, 1965). Ácido acético é o extrator utilizado para deslocamento dos cátions ligados ao complexo de troca no método BCR.

As frações percentuais dos elementos extraídos em cada fase da extração sequencial são apresentadas a seguir na Tabela 7 e nas Figura 7 (Al, Zn, Ca e Mg), Figura 8 (Fe, Mn, As e Pb), Figura 9 (Cd, Co, Ni e Cu) e Figura 10 (Cr, V, Mo e Hg).

Dos elementos analisados, Ca foi o único que apresentou interação majoritária com o complexo de troca e com carbonatos. Em média 87% do Ca encontrado nos sedimentos do Rio do Carmo foram extraídos na primeira etapa da extração sequencial. Para os outros rios as frações foram em média de 83% (Rio Doce) e 58% (Rio Piranga). No *gelfloc* 85% do Ca estava associado à fase trocável.

Outros elementos que apresentaram associação expressiva com a fase trocável foram Mg e Mn para os rios do Carmo e Doce e Mn, As e Co para o Rio Piranga. No *gelfloc* 53% do Mn extraído estava associado à fase trocável.

Tabela 7 - Frações médias de alumínio (Al), arsênio (As), cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual)

RIO	FASE	FRAÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO (%)															
		Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Carmo	Trocável	5,8	13,5	87,3	12,6	9,3	3,0	18,7	0,02	-	40,5	33,4	-	13,5	3,7	5,4	2,5
	Redutível	3,5	-	10,8	-	17,5	-	-	0,5	-	7,6	41,6	-	-	39,5	1,3	-
	Oxidável	3,4	-	1,9	-	-	6,2	-	0,01	-	4,3	2,2	8,4	-	-	-	-
	Residual	87,3	86,5	-	87,4	73,1	90,8	81,3	99,5	-	47,6	22,9	91,6	86,5	56,8	93,3	97,5
Doce	Trocável	11,3	21,5	83,1	13,0	16,7	3,9	25,4	0,10	-	40,7	47,5	-	14,7	5,8	5,8	5,7
	Redutível	4,9	-	13,5	-	7,0	-	-	0,93	-	9,0	22,3	-	-	18,2	2,0	-
	Oxidável	5,4	-	3,3	-	-	6,2	-	0,14	-	7,1	2,7	19,9	0,27	-	0,13	-
	Residual	78,4	78,5	-	87,0	76,4	89,9	74,6	98,8	100	43,2	27,5	80,1	85,1	76,0	92,1	94,3
Piranga	Trocável	2,6	42,2	58,0	22,3	26,7	1,2	12,6	0,78	-	7,9	57,7	-	8,4	2,8	1,6	21,7
	Redutível	3,1	-	16,2	-	15,0	-	0,7	9,6	-	2,1	14,7	-	0,71	37,9	3,7	9,7
	Oxidável	3,5	-	3,7	-	-	5,9	14,5	1,6	-	4,1	3,5	7,4	2,8	4,1	-	3,6
	Residual	90,7	57,8	22,1	77,7	58,3	92,9	72,2	88,0	-	85,9	24,2	92,6	88,2	55,3	94,7	65,1
gelftoc	Trocável	8,3	7,6	84,7	21,3	22,2	4,0	29,2	0,21	-	36,2	53,3	-	22,3	-	8,4	4,9
	Redutível	3,5	-	12,6	-	-	-	-	3,3	-	4,9	15,8	-	-	28,0	2,1	-
	Oxidável	3,1	-	2,7	-	-	6,0	-	0,13	-	-	2,0	30,0	-	-	-	-
	Residual	85,2	92,4	-	78,7	77,8	90,0	70,8	96,4	100	58,9	28,9	70,0	77,7	72,0	89,6	95,1

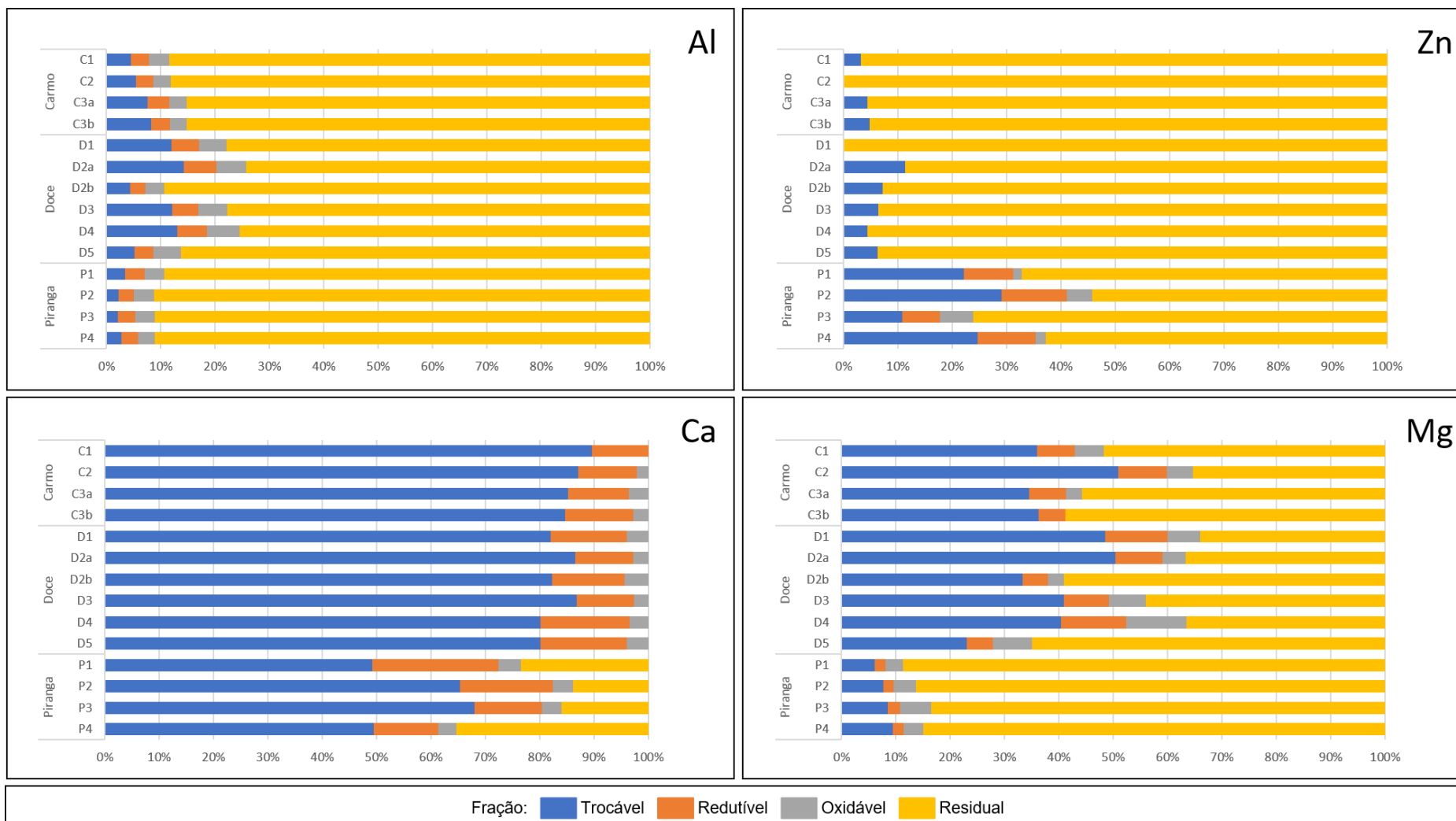


FIGURA 7 - Frações de alumínio (Al), zinco (Zn), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual).

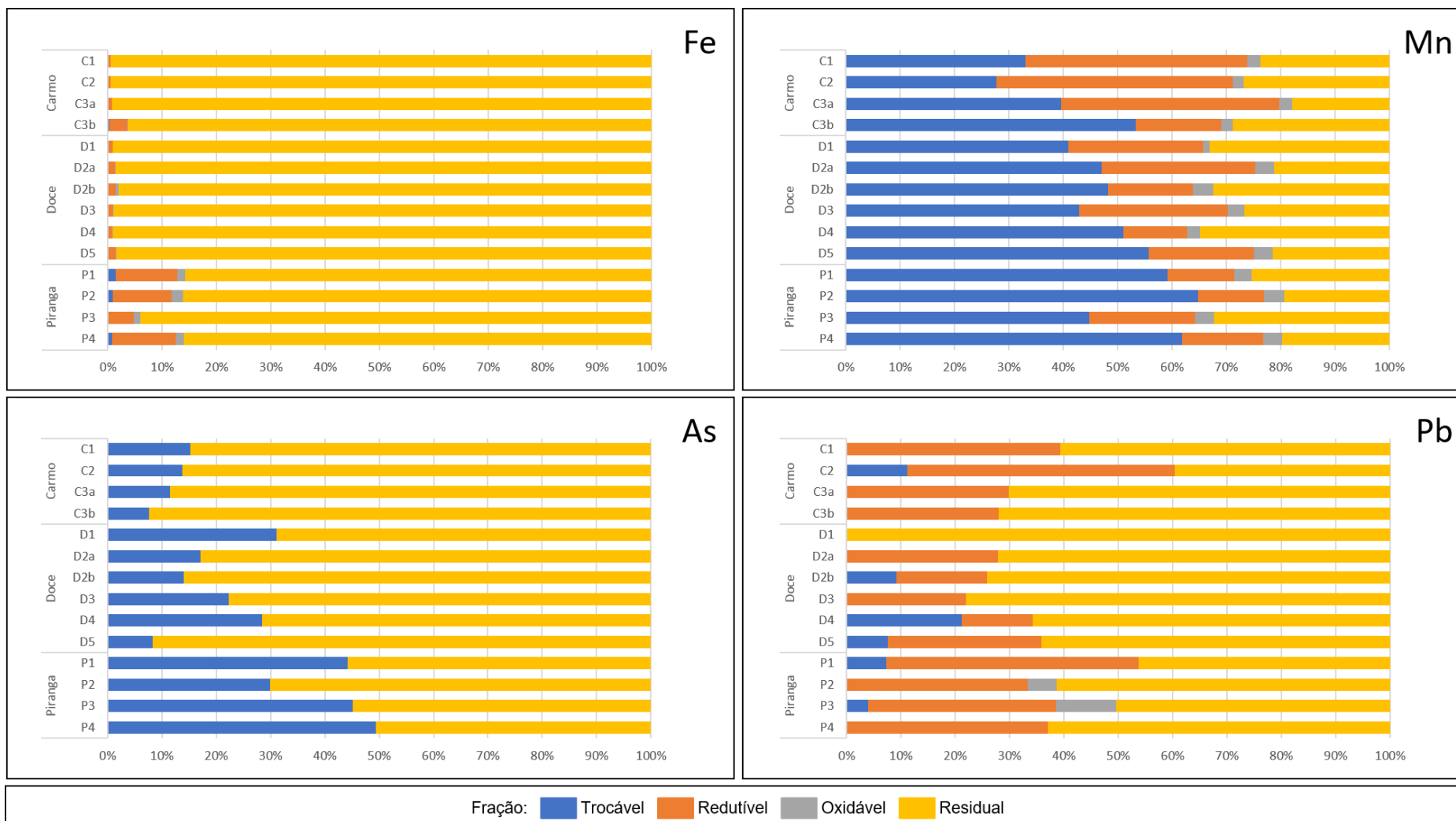


FIGURA 8 - Frações de ferro (Fe), manganês (Mn), arsênio (As) e chumbo (Pb) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual).

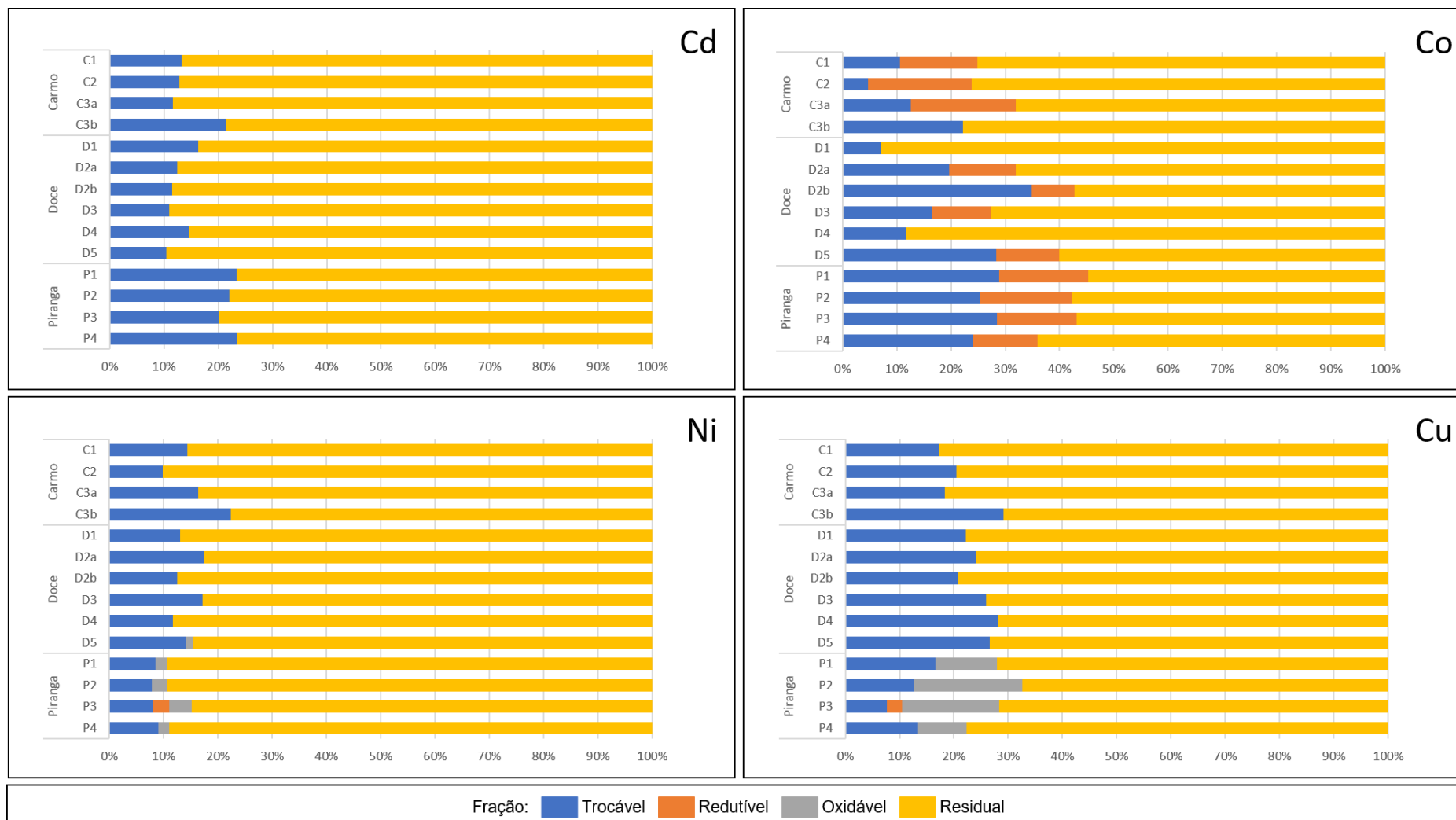


FIGURA 9 - Frações de cádmio (Cd), cobalto (Co), níquel (Ni) e cobre (Cu) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual).

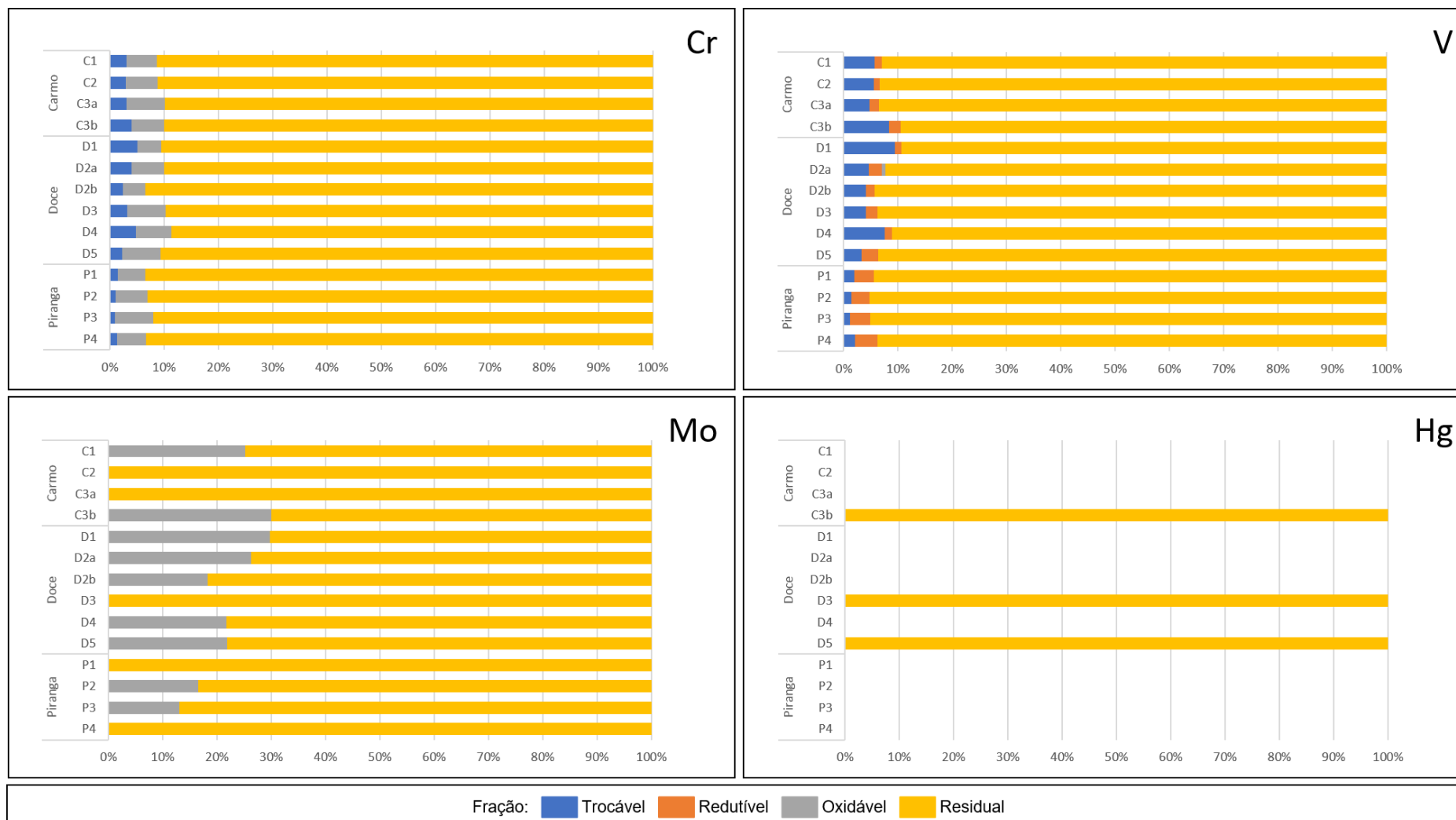


FIGURA 10 - Frações de cromo (Cr), vanádio (V), molibdênio (Mo) e mercúrio (Hg) em sedimentos dos rios do Carmo, Doce e Piranga obtidas pelo método BRC (frações trocável, redutível e oxidável) seguindo por extração ácida 3051A (fração residual).

Fe e Mo não foram extraídos na fase trocável nos sedimentos dos rios do Carmo e Doce. No Rio Piranga apenas Mo não foi extraído e a fração de Fe foi de apenas 1% nesta fase. Para o *gelfloc* além de Fe e Mo, não houve extração de Pb na fase trocável.

Os elementos adsorvidos no complexo de troca podem ser liberados por alterações na composição iônica das soluções (TESSIER et al., 1979). Dessa forma parte dos elementos são desorvidos quando os sedimentos alcançam as regiões estuarinas e oceânicas, onde a concentração salina na água é maior.

Por se tratar de sedimentos submersos em água, ambiente naturalmente redutor, a maioria dos elementos apresentou fração inferior a 15% na fase redutível. As principais exceções foram Mn, Pb e Co. Sendo o teor de Co expressivo apenas nos rios do Carmo e Doce. No *gelfloc* 28% do Pb estava retida na fração redutível.

A fase redutível é composta principalmente por óxidos de Mn e Fe de baixa cristalinidade, que podem ocorrer na forma de concreções ou revestindo as partículas dos sedimentos (BAKER, 1968). Estes óxidos podem reter elementos traços de forma bastante eficiente, porém são instáveis em condições de ausência ou restrição de oxigênio (TESSIER et al., 1979). Dessa forma elementos retidos nos óxidos de Fe e Mn podem ser remobilizados para a água em condições de anóxia ou hipóxia.

O estudo de fracionamento, via extração sequencial de elementos traços, realizado por Santolin et al. (2015) em sedimentos do Rio Doce, ressaltou a importância dos óxidos de Fe e Mn na retenção dos elementos Hg, Pb e Zn.

Em média 20% do Mo presente nos sedimentos do Rio Doce foi extraído na fase oxidável. Para os rios do Carmo e Piranga as frações foram em média 8 e 7% respectivamente.

Apenas nos sedimentos do Rio Piranga foi encontrado Cu associado à fase oxidável. Ni também somente foi encontrado associado a esta fase no Rio Piranga e trecho representado pelo ponto D5 no Rio Doce. Em média 15% do Cu presente nos sedimentos estavam associados à fase oxidável, a fração para Ni foi em média 2,8% no Rio Piranga e 0,3% no ponto D5.

A fase oxidável é composta principalmente pela matéria orgânica. A matéria orgânica tem sido descrita como o principal agente imobilizador de elementos traços (SENESI et al., 1986; SPARKS, 2003; BEZERRA et al., 2009) sendo capaz de imobilizar por complexação e peptização mais de 50% dos íons metálicos ocorrente no solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1985).

Nos primeiros dias após o rompimento da Barragem de Fundão, a frente de rejeitos escoou violentamente pelo leito dos rios do Carmo e Doce, removendo os sedimentos ricos em matéria orgânica que originalmente compunham a calha destes rios. Após a passagem da frente de rejeitos, houve diminuição na velocidade da correnteza e o processo de sedimentação foi retomado. A ausência de Cu e Ni na fase oxidável reflete a redução no teor de matéria orgânica nos sedimentos recentes dos rios do Carmo e Doce, uma vez que a barragem de rejeitos de Fundão não recebia aporte de material orgânico.

As maiores frações de Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V e Zn (excluído Ca, Mg e Mn) foram encontrados compondo a fase residual. A fração residual corresponde aos constituintes não silicatados dos minerais primários e secundários e aos óxidos de Fe e Al bem cristalizados. Estes minerais podem conter vestígios de elementos traços dentro de sua estrutura cristalina (TESSIER et al., 1979). Porém, elementos que constituem a estrutura cristalina de um mineral são liberados a taxas muito baixas sob as condições ambientais encontradas nas águas fluviais.

Considerado apenas as frações associadas às fases trocável, redutível e oxidável como prontamente disponível para mobilização para a fase líquida, tem-se a amenização do efeito contaminante dos elementos traços associados aos sedimentos dos rios amostrados.

5.4. Recuperação nos materiais certificados

Os materiais certificados *SMR® 2711A (Montana II Soil)* e *BCR®-701* foram desenvolvidos como referência para solos e sedimentos de regiões temperadas, em pesquisas conduzidas na Europa e EUA, respectivamente. Solos de regiões temperadas são mais desenvolvidos pedogeneticamente e geralmente apresentam teores de Al e Fe mais baixos e teores de elementos traços mais elevados que os solos tropicais

brasileiros. Por este motivo houve a necessidade de diluir os extratos obtidos na extração sequencial destes materiais. Esta diluição teve como objetivo enquadrar as concentrações de elementos traços nas soluções de leitura dentro dos limites das curvas de calibração elaboradas para determinação dos elementos analisados.

SMR® 2711A (Montana II Soil) possui certificação para os teores totais de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V, Zn em sedimentos submetidos a digestão ácida pelo método 3051A e *BCR®-701* possui certificação para os teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para cada etapa uma das três etapas (fases trocável, redutível e oxidável) da extração sequencial BCR.

As taxas de recuperação obtidas para os dois materiais são apresentadas na Tabela 8. Foram consideradas taxas de recuperação satisfatórias aquelas compreendidas no intervalo entre 80 e 120%.

Tabela 8 - Taxa de recuperação nos materiais certificados *SMR® 2711A (Montana II Soil)* e *BCR®-701* submetidos à extração sequencial (extração BCR + digestão ácida 3051A)

ELEMENTO QUÍMICO	DIGESTÃO ÁCIDA	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL				
		ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3	$\Sigma_{1,2,3}^{(1)}$	RESIDUAL
Al	189%	-	-	-	-	180%
As	105%	-	-	-	-	119%
Ca	107%	-	-	-	-	118%
Cd	96%	130%	124%	0%	125%	109%
Co	106%	-	-	-	-	509%
Cr	157%	136%	31%	126%	104%	138%
Cu	96%	98%	39%	283%	111%	128%
Fe	120%	-	-	-	-	112%
Mg	110%	-	-	-	-	117%
Mn	99%	-	-	-	-	96%
Ni	99%	120%	73%	130%	101%	164%
Pb	90%	53%	71%	297%	86%	107%
V	183%	-	-	-	-	253%
Zn	94%	118%	109%	131%	117%	113%

(1) - Recuperação acumulada obtida pela razão entre a soma dos teores obtidos em amostras do material *BCR®-701* até a etapa 3 e a soma dos valores certificados para o material de certificado.

Foram obtidas recuperações abaixo da estabelecida como satisfatória para Pb na etapa 1 da extração sequencial e para Cr, Cu, Ni e Pb na etapa 2. Não houve recuperação de Cd na etapa 3.

Foram obtidas recuperações acima da faixa estabelecida como satisfatória para Al, Cr e V no processo de digestão ácida, para Cd e Cr na etapa 1 da extração sequencial, para Cd na etapa 2, para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na etapa 3 e para Al, Co, Ni e Fe na etapa residual.

Os resultados obtidos para a recuperação acumulada até a terceira etapa da extração sequencial mostram que as sub-recuperações ocorridas na etapa 2 foram compensadas na etapa 3, indicando possível ineficiência ou desgaste da solução extratora de hidroxilamina utilizada.

Contudo prevalece o fato de os materiais certificados apresentarem composição quantitativa distinta do material coletado. O que pode ter contribuído para as recuperações não satisfatórias, tendo em vista que as configurações de calibração e controle de qualidade do ICP-EOS foram otimizadas para atender às características das amostras de campo.

Ainda não há materiais certificados para sedimentos formados em condições tropicais e a utilização de materiais de referência com propriedade químicas distintas das amostras pode implicar em perda significativa na sensibilidade dos processos utilizados no controle de qualidade.

6. CONCLUSÕES

As águas dos rios do Carmo e Doce não atenderam as condições de qualidade estabelecidas para corpos de água doce da Classe 2 quanto aos parâmetros oxigênio dissolvido (OD), *E. coli*, turbidez e Fe dissolvido, em pelo menos um dos trechos amostrados. Para o Rio Piranga, as condições de qualidade da água não foram atendidas para os parâmetros oxigênio dissolvido (OD) e *E. coli*, em todos os trechos amostrados.

O Rio Doce apresentou elevado teor de Mn dissolvido em dois trechos não consecutivos (D3 e D5), indicando a ocorrência de fontes pontuais de contaminação para este elemento ou de variações em condições específicas que controlam a solubilidade do Mn ao longo do leito do rio.

Os Rios Carmo e Doce não estavam aptos à pesca ou a aquicultura, pois excederam a concentração de As máxima estabelecida para essas atividades. Contudo, isto não impossibilita a captação de água para abastecimento residencial e para irrigação.

Para os sedimentos desses dos rios do Carmo e Doce foram encontrados teores de Cd acima do valor de investigação (VI), em quantidades que podem comprometer a saúde humana, e teores de Hg acima do valor de prevenção (VP), em quantidades que podem comprometer o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos.

O *gelfloc* coletado no Rio do Carmo apresentou maior conteúdo de As, Al, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, V e Zn em relação ao sedimento coletado no mesmo trecho. Porém o conteúdo de Hg neste material foi 4 vezes menor.

Para os sedimentos do Rio Piranga foram encontrados teores de Cd, Cr, Ni e Zn acima do valor de prevenção (VP) e teores de Co e Mo acima do valor de referência de qualidade (VRQ), em quantidades superiores às consideradas como de ocorrência natural.

De forma geral, a qualidade das águas do Rio Piranga é superior à das águas dos rios do Carmo e Doce. Contudo, comparativamente os sedimentos do Rio Piranga apresentaram concentrações mais elevadas para maioria dos elementos traços analisados (todos com exceção de Cd e Hg).

A maioria dos elementos analisados, exceto Ca, Mg e Mn (para os rios do Carmo e Doce) e As, Co e Mn (para o Rio Piranga), foram extraídos na fase residual, indicando que esses elementos estão majoritariamente imobilizados na rede cristalina dos minerais ou na forma de concreções pouco solúveis.

7. REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004: **Presíduos sólidos - Classificação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil. 2004. 71p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10005: **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil. 2004. 16p.

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, Adsorção e Troca Iônica no Solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. 1. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2009. v. 2, cap. 12, p.69-130.

ANA - Agência Nacional das Águas. Brasil. **Região Hidrográfica Atlântico Sudeste**. 2006. Escala 1:1.200.000.

ANA - Agência Nacional das Águas. Brasil. **Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce: Rompimento da barragem em Mariana/MG**. Brasília, DF. 2016.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Trad. M.A.L. Recio e L.C.M. Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAKER, R. A. **Trace Inorganics in Water**. American Chemical Society, 1968.

BELL, L.C.; GILLMAN, G.P. Surface charge characteristics and soil solution composition of highly weathered soils. In: C.S. ANDREW & E.J. KAMPRATH (ed.). **Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils**. Melbourne. CSIRO. 1978. p.37-57.

BERRY, L.G. **Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS: Selected powder diffraction data for minerals**. Park Lane, 1974. 833p.

BEZERRA, P. S. S.; TAKIYAMA, L. R.; BEZERRA, C. W. B. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 39, n. 3, p. 639-648, 2009.

BORBA, R.P., FIGUEIREDO, B.R., RAWLLINS, B.G., MATSCHULLAT, J. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v.30, n.3, p.554-557, 2000.

BRITO, F. D. **Toxicologia Humana**. 2º ed. Rio de Janeiro, Atheneu: 1988.

CBH-DOCE - Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce. **A Bacia**. 2016. Disponível em: <<http://www.cbhdoce.org.br/a-bacia/>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

CHAPMAN, H. D. Methods of Soil analysis - Chemical and microbiological properties. **Agronomy**, v. 9, p. 891-901, 1965.

CHEN, P.Y. **Table of key-lines in X-ray power diffraction patterns of minerals in clay and associated rocks**. Bloomington, Department of Natural Resources, 1977. 67p.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasil. Publicado no DOU n.053, de 18/03/2005, pags. 58-63.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 30 de dezembro de 2009**. Brasil. Publicado no DOU n.249, de 30/12/2009, pags. 81-84.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Brasil. Publicado no DOU n.249, de 16/05/2011, pag. 89.

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental; CERH-MG - Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. **Deliberação Normativa Conjunta nº 01, de 05 de maio de 2008**. Minas Gerais. Publicado no Diário do Executivo de Minas Gerais, de 13/05/2008. Retificado em 20/05/2008.

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental; CERH-MG - Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. **Deliberação Normativa Conjunta nº 02, de 08 de setembro de 2010**. Minas Gerais. Publicado no Diário do Executivo de Minas Gerais, de 16/09/2010. Republicado em 29/12/2010.

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental. **Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011**. Minas Gerais. Publicado no Diário do Executivo de Minas Gerais, de 27/07/2011.

COSTA, A. T. **Geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do Rio Gualaxo do Norte, Leste-Sudeste do quadrilátero ferrífero (MG): Estudo de uma área afetada por atividades de extração mineral**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais. Universidade Federal de Ouro Preto, 2001.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. **Relatório Anual**. Brasília, 2014.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. **Monitoramento Especial do Rio Doce**. 2015. Disponível em: < <http://www.cprm.gov.br/publique/Hidrologia/Eventos-Criticos/Monitoramento-Especial-do-Rio-Doce-4057.html>>. Acesso em: 24 fev. 2016.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Padronização de Métodos para Análise Granulométrica no Brasil**. Comunicado Técnico 66. Rio de Janeiro. 2012.

FEAM - Fundação Estadual de Meio Ambiente. **Valores Orientadores**. Disponível em: <<http://www.feam.br/noticias/1/1356-valores-orientadores>>. Acesso em: 29 jan. 2017.

FONTES, M.P.F. Intemperismo de rochas e minerais. In: KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; TORRADO, P. V. (Org.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa, M.G.: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2012. p.171-206.

GEISSLER, K.; MANAFI, M.; AMOROS, I.; ALONSO, J. L. Quantitative determination of total coliforms and *Escherichia coli* in marine waters with chromogenic and fluorogenic media. **Journal of Applied Microbiology**, v.88, n.2, p. 280-285, 2000.

GIBBS, Ronald J. The geochemistry of the Amazon River system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. **Geological Society of America Bulletin**, v.78, n.10, p. 1203-1232, 1967.

GIAIA - Grupo Independente para Análise do Impacto Ambiental. **Relatório parcial: Expedição Rio Doce**. Disponível em: <http://giaia.eco.br/wp-content/uploads/2015/12/Resultados-11_12-Agua-GIAIA.pdf>. Acesso em: 6 abr. 2016.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Laudo técnico preliminar: impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais**. Brasília. 2015.

ICMBio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. Resultados preliminares da avaliação do impacto do acidente da Samarco no ambiente marinho. **Ofício nº 225/2016 - GABI/PRESI/ICMBio**. Brasília, 22 de março de 2016. Disponível em <http://www.mpf.mp.br/es/sala-de-imprensa/docs/doc-3_20160036149-1-ibama.pdf>. Acesso em: 06 abr. 2016.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Monitoramento da qualidade das águas superficiais no estado de Minas Gerais**. Relatórios 1º, 2º e 3º trimestres. Belo Horizonte. IGAM. 2013.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Monitoramento Hidrológico de Minas Gerais**. Belo Horizonte. IGAM. 2015.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Vol. 315. Boca Raton: CRC press, 1984.

KENNEDY, V. H.; SANCHEZ, A. L.; OUGHTON, D. H.; ROWLAND, A. P. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. **Analyst**, v. 122, p. 89R-100R, 1997.

MMA - Ministério do Meio Ambiente, Brasil. **Rio Doce: acompanhe as ações ambientais do Governo Federal**. 2015. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/component/k2/item/10586-mariana>>. Acesso em: 19 fev. 2016.

MOREIRA, F. D. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: Editora UFLA. 2006. 729p.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water Air soil Pollut**, v. 189, p. 291 - 333, 2008.

RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.** Madison, n.36: 587-593, 1972.

RAURET, G.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F.; SAHUQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, P. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **J. Environ. Monitoring**, 1:57-61, 1999.

RAURET, G.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F. New sediment and soil CRMs for extractable trace metal content. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 81-95, 2001.

RIZZO, F. **Estudo prospectivo do setor siderúrgico**. In: Congresso Brasileiro de Metalurgia, Materiais e Mineração, 63., 2008, Santos: ABM, 2008.

SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SANCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R.P.; DAVIDSON C.M. & URE, A.M. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. **Anal. Chim. Acta**, 382:317-237, 1999.

SANTOLIN, C. V. A.; CIMINELLI, V. S. T.; NASCENTES, C. C.; WINDMOLLER, C. C. Distribution and environmental impact evaluation of metals in sediments from the Doce River Basin, Brazil. **Environ. Earth Sci.** Publicação online. DOI 10.1007/s12665-015-4115-2. 2015.

SENESI, N.; SPOSITO, G.; MARTIN, J. P. Copper (II) and iron (III) complexation by soil humic acids: An IR and ESR study. **Science of the Total Environment**, v. 55, p. 351-362, 1986.

SNSA – Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. **Relação de indicadores de água e esgoto por ano de referência: diagnóstico de água e esgoto ano base 2014**. 2014. Disponível em: < <http://app.cidades.gov.br/serieHistorica/>>. Acesso em: 07 jan. 2017.

SOS MATA ATLÂNTICA, Fundação. **Laudo técnico parcial - Expedição Bacia do Rio Doce**. 2016. Disponível em: <https://drive.google.com/folderview?id=0B-WoskHwwEXCbEtrdlh6MFIxSFk&usp=drive_web>. Acesso em: 06 abr. 2016.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. Academic press, 2003.

THAMDRUP, B. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. **Advances in microbial ecology**. Springer US, p. 41-84, 2000.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n 7, p. 844 - 851, 1979.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3015A: microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts**. v.1. Fevereiro de 2007a.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.** v.1. Fevereiro de 2007b.

URE, A. M.; QUEUVALLIER, Ph. 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 Chemistry**, v. 51, p. 135-151, 1993.

VAN CAPPELLEN, P; WANG, Y. Cycling of iron and manganese in surface sediments; a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. **American Journal of Science**, v.296, n.3, p. 197-243, 1996.

VELOSO, R. W. **Arsenic mobility and speciation in stream waters in southeast, Brazil.** Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2014.

VICQ, R.; MATSCHULLAT, J.; LEITE, M. G. P.; NALINI JUNIOR, H. A.; MENDONÇA, F. C. M. Iron Quadrangle stream sediments, Brazil: geochemical maps and reference values. **Environ. Earth Sci.**, n.74, p.4407 - 4417, 2015.

WALTHER, J. V. **Essentials of geochemistry.** USA: Jones and Bartlett publishers, 2005.