

DANILO DE CASTRO SILVA

**ELEMENTOS TRAÇO E TERRAS RARAS EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DE  
RIOS DA REGIÃO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2018

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

T

S586e  
2018  
Silva, Danilo de Castro, 1988-  
Elementos traço e terras raras em águas e sedimentos de rios da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais / Danilo de Castro Silva. – Viçosa, MG, 2018.  
xvii, 105 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Extração (Química). 2. Desastres ambientais - Mariana (MG). 3. Carmo, Rio do (MG). 4. Sedimentos fluviais. 5. Biodisponibilidade. 6. Água - Teor de elementos traços. 7. Metais de terras-raras. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 543

DANILO DE CASTRO SILVA

**ELEMENTOS TRAÇO E TERRAS RARAS EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DE  
RIOS DA REGIÃO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 9 de julho de 2018.

  
Thiago Vinícius Toledo

  
César Reis

  
Raphael Bragança Alves Fernandes

  
Maurício Paulo Ferreira Fontes  
(Coorientador)

  
Carlos Roberto Bellato  
(Orientador)

*Dedico este trabalho à  
minha esposa Elaine  
Cristina dos Reis e aos meus  
pais José Antônio da Silva e  
Maria dos Anjos de Castro  
Silva pelo amor, incentivo e  
apoio incondicional.*

*“Não deixe ninguém destruir seus sonhos, mas não os realize pisando nas  
pessoas”.*

*Katy Perry*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo seu grande amor por mim, pela proteção e benção em todos os momentos e por estar sempre presente na minha vida.

Aos meus pais José Antônio da Silva e Maria dos Anjos de Castro Silva, pelo exemplo de vida, apoio e amor incondicional necessário em tudo que tenho realizado e conquistado.

À minha esposa Elaine, pelo carinho, paciência, amor e apoio em todos os momentos.

Ao Professor Carlos Roberto Bellato, pela amizade, orientação competente na realização deste trabalho e pela oportunidade de poder me ingressar em seu grupo de pesquisa e tornar possível minha formação acadêmica.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica e profissional, em todos os momentos de minha formação vocês foram peças importantíssimas na construção do meu conhecimento.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pelas condições materiais para realização do trabalho.

Aos amigos(as) do Laboratório de Química Ambiental: José Neto, Jaderson, Carlos Henrique, Lucas Gusmão, Fernanda Raquel, Thaís, Jeferson, Rogério, pelas boas conversas e momentos felizes, pelas contribuições importantes para o aprimoramento deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos os amigos e familiares, a presença de vocês em minha vida fortalece sempre o desejo da conquista e superação, tornando todo e qualquer obstáculo transponível.

## BIOGRAFIA

Danilo de Castro Silva, filho de José Antônio da Silva e Maria dos Anjos de Castro Silva, nasceu em 7 de novembro de 1988, na cidade de Viçosa, Minas Gerais.

Em março de 2007 ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com o título de Licenciado em julho de 2011.

Foi tutor nível 1 pelo Programa de Apoio às Ciências Básicas da UFV no período de agosto de 2009 a agosto de 2011, sob a orientação dos professores Dr. César Reis e Dr. Reinaldo Francisco Teófilo, atuando nas disciplinas de Tutoria em Química Analítica Aplicada (QUI 097) e Tutoria em Química Geral (QUI 096).

Foi bolsista da FAPEMIG no período de agosto de 2010 a julho de 2011, desenvolvendo trabalhos sob a orientação do professor Raimundo Santos Barros do Departamento de Biologia Vegetal da UFV.

Em agosto de 2011, iniciou o curso de Pós-Graduação em Agroquímica em nível de mestrado na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2013 e diplomando-se com o grau de Mestre.

Em agosto de 2013, ingressou no curso de Pós-Graduação Agroquímica em nível de doutorado na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em julho de 2018 e diplomando-se com o grau de Doutor.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	xii
LISTA DE TABELAS .....	xiii
RESUMO .....	xvi
ABSTRACT .....	xvii
INTRODUÇÃO GERAL .....	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	4
<b>CAPÍTULO I: ELEMENTOS TRAÇO EM ÁGUAS DE RIOS E SEDIMENTOS ANTES E APÓS A RUPTURA DE BARRAGEM DE MINERAÇÃO (BENTO RODRIGUES, BRASIL) .....</b>	<b>7</b>
RESUMO .....	7
1. INTRODUÇÃO .....	8
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	10
2.1 Área sobre estudo .....	10
2.2 Coleta e preparação das amostras .....	11
2.3 Reagentes e vidrarias .....	12
2.4 Instrumentação .....	12
2.5 Procedimento analítico .....	13
2.5.1. Caracterização físico-química e mineralógica das amostras .....	13
2.6 Procedimento de extração sequencial BCR .....	14
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	15
3.1. Análise dos sedimentos .....	15
3.1.1. Caracterização físico-química e mineralógica .....	15
3.1.2. Elementos traço totais .....	19
3.1.3. Fracionamento .....	21
3.2. Análise das amostras de águas .....	27
4. CONCLUSÕES .....	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	32
<b>CAPÍTULO II: ARSÊNIO E METAIS TRAÇO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DO RIO DAS VELHAS, SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS .....</b>	<b>37</b>
RESUMO .....	37
1. INTRODUÇÃO .....	38
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	40
2.1. Área sobre estudo .....	40

2.2. Coleta e preparação das amostras .....	41
2.3. Reagentes e vidrarias.....	42
2.4. Instrumentação .....	43
2.5. Procedimento analítico.....	43
2.5.1. Caracterização físico-química e mineralógica das amostras.....	43
2.6. Procedimento de extração sequencial BCR .....	44
2.7. Controle de qualidade da análise do arsênio e dos metais traço .....	45
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	46
3.1. Análise do sedimento .....	46
3.1.1. Caracterização físico-química e mineralógica .....	46
3.1.2. Concentrações totais de arsênio e metais traço .....	49
3.1.3. Fracionamento.....	51
3.1.4. Disponibilidade de As e dos metais traço .....	53
3.1.5. Avaliação da capacidade de recuperação do Método BCR .....	56
3.2. Análise da água .....	56
4. CONCLUSÕES .....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
<b>CAPÍTULO III: ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁGUAS DE RIOS E SEDIMENTOS DA REGIÃO SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS .....</b>	<b>65</b>
RESUMO .....	65
1. INTRODUÇÃO .....	66
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	67
2.1. Área sobre estudo.....	68
2.2. Coleta e preparação das amostras .....	68
2.3. Reagentes e vidrarias.....	69
2.4. Instrumentação .....	69
2.5. Procedimento Analítico.....	70
2.5.1. Caracterização físico-química e mineralógica das amostras.....	70
2.6. Procedimento de extração sequencial BCR .....	71
2.7. Controle de qualidade da análise dos elementos terras raras .....	71
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	72
3.1. Análise do Sedimento .....	72
3.1.1. Caracterização físico-química e mineralógica .....	73
3.1.2. Elementos terras raras totais.....	76
3.1.3. Fracionamento.....	79

3.1.4. Disponibilidade dos ETR.....	82
3.2. Análise da água.....	85
4. CONCLUSÕES.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	93
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	94
ANEXO A – Capítulo I.....	95
ANEXO B – Capítulo II.....	97
ANEXO C – Capítulo III.....	103

## LISTA DE ABREVIATURAS

**As** – Arsênio

**AOAC** – Association of Analytical Communities

**BCR** – European Community Bureau of Reference

**Ca(OAc)<sub>2</sub>** – Acetato de cálcio

**CCME** – Canadian Council of Ministers of the Environment

**Cd** – Cádmiio

**Ce** – Cério

**Co** – Cobalto

**CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente

**Copasa** – Companhia de Saneamento de Minas Gerais

**Cr** – Cromo

**CTC** – Capacidade de Troca Catiônica

**Cu** – Cobre

**Dy** – Disprósio

**Eu** – Európio

**Eh** – Potencial Redox

**Er** – Érbio

**ETR** – Elementos Terras Raras

**Fe** – Ferro

**F1** – Fração 1 (ácido solúvel)

**F2** – Fração 2 (reduzível)

**F3** – Fração 3 (oxidável)

**Gd** – Gadolínio

**He** – Hélio

**HETR** – Elementos Terras Raras Pesados

**Ho** – Hólmio

**H + Al** – Hidrogênio + Alumínio

**ICP – MS** – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

**KCl** – Cloreto de Potássio

**K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** – Dicromato de Potássio

**KED** – Kinetic Energy Discrimination  
**La** – Lantânio  
**LD** – Limite de Detecção  
**LETR** – Elementos Terras Raras Leves  
**Lu** – Lutécio  
**Mn** – Manganês  
**MO** – Matéria Orgânica  
**NaOH** – Hidróxido de sódio  
**Nd** – Neodímio  
**Ni** – Níquel  
**NIST** - Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia  
**PAB** - Padrões Ambientais Brasileiro  
**Pb** – Chumbo  
**PEL** – Nível de efeitos provável  
**Pr** – Praseodímio  
**PT** – Digestão Pseudototal  
**QF** – Quadrilátero Ferrífero  
**OD** – Oxigênio dissolvido  
**OMS** – Organização Mundial da Saúde  
**r** – Coeficiente de correlação linear  
**R** – Fração residual  
**Rh** – Ródio  
**s** – desvio padrão relativo  
**SB** – Soma de Bases  
**Sc** – Escândio  
**Sm** – Samário  
**Sr** – Estrôncio  
**SRM 2704** – Padrão de Referência Buffalo River Sediment  
**Tb** – Térbio  
**TEL** – Nível de efeito limiar  
**Tm** – Túlio  
**USGS** – United States Geological Survey

**VC** – Valor Certificado

**Y** – Ítrio

**Yb** – Itérbio

## LISTA DE FIGURAS

### **CAPÍTULO I: ELEMENTOS TRAÇO EM ÁGUAS DE RIOS E SEDIMENTOS ANTES E APÓS A RUPTURA DE BARRAGEM DE MINERAÇÃO (BENTO RODRIGUES, BRAZIL)**

<b>Figura 1.</b> Localização dos pontos de amostragem no Córrego do Tripuí e no Rio do Carmo. ....	11
<b>Figura 2.</b> Difrátogramas de raios X da fração silte das amostras de sedimentos. Amostras S1 a S13 e S11a a S13a. ....	18
<b>Figura 3.</b> Fracionamento de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo. ....	23

### **CAPÍTULO II – ARSÊNIO E METAIS TRAÇO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DO RIO DAS VELHAS, SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS**

<b>Figura 1.</b> Localização dos pontos de amostragem. ....	42
<b>Figura 2.</b> Difrátogramas de raios X da fração silte das amostras de sedimentos. Sítios de amostragem S1 a S4. ....	49
<b>Figura 3.</b> Fracionamento de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos do Rio das Velhas. ....	52

### **CAPÍTULO III – ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁGUAS DE RIOS E SEDIMENTOS DA REGIÃO SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS**

<b>Figura 1.</b> Localização dos pontos de amostragem no Córrego do Tripuí e Rio do Carmo. ....	68
<b>Figura 2.</b> Difrátogramas de raios X da fração silte das amostras de sedimentos. Pontos de amostragem S1 a S13. ....	75
<b>Figura 3.</b> Fracionamento de ETR em sedimentos do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo. ....	81

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I: ELEMENTOS TRAÇO EM ÁGUAS DE RIOS E SEDIMENTOS ANTES E APÓS A RUPTURA DE BARRAGEM DE MINERAÇÃO (BENTO RODRIGUES, BRAZIL)

<b>Tabela 1.</b> Caracterização dos sedimentos coletados ao longo do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo .....	17
<b>Tabela 2.</b> Elementos traço em amostras de sedimentos do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo (média ± desvio padrão, n=3) .....	20
<b>Tabela 3.</b> Resultados obtidos para a concentração média de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em cada fração, $\sum F1 + F2 + F3 + R$ e $\sum F1 + F2 + F3$ para sedimentos do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo (média ± desvio padrão, n = 3) .....	25
<b>Tabela 4.</b> As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em cada fração, $\sum F1 + F2 + F3 + R$ e $\sum F1 + F2 + F3$ para a Camada de Lama (média ± desvio padrão, n = 3) .....	26
<b>Tabela 5.</b> As total e parâmetros físico-químicos relacionados a qualidade da água .....	27
<b>Tabela 6.</b> Níveis totais de metais nas amostras de águas .....	30

### CAPÍTULO II: ARSÊNIO E METAIS TRAÇO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DO RIO DAS VELHAS, SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS

<b>Tabela 1.</b> Caracterização dos sedimentos coletados ao longo do Rio das Velhas .....	48
<b>Tabela 2.</b> Arsênio e metais traço em amostras de sedimentos do Rio das Velhas .....	50
<b>Tabela 3.</b> Resultados obtidos para a concentração média de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em cada fração, $\sum F1 + F2 + F3 + R$ e $\sum F1 + F2 + F3$ para amostras de sedimentos do Rio das Velhas .....	55
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros físico-químicos relacionados à qualidade da água e níveis de arsênio e metais traço nas amostras de água .....	59

### CAPÍTULO III: ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁGUAS DE RIOS E SEDIMENTOS DA REGIÃO SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS

<b>Tabela 1.</b> Caracterização dos sedimentos coletados ao longo do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo.....	74
<b>Tabela 2.</b> Resultados obtidos para a concentração total de ETR para cada ponto de coleta (média ± desvio padrão, n=3) .....	77
<b>Tabela 3.</b> Resultados obtidos para o material de referência SRM 2704 .....	82
<b>Tabela 4.</b> Resultados obtidos para a concentração média de ETR em cada fração, $\Sigma F1 + F2 + F3 + R$ e $\Sigma F1 + F2 + F3$ para sedimentos do rio do Carmo (média ± desvio padrão, n=3) .....	84
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros físico-químicos relacionados a qualidade da água .....	86
<b>Tabela 6.</b> Níveis totais de ETR em amostras de águas.....	87

#### ANEXO

<b>Tabela A1.</b> Condições operacionais e parâmetros do ICP-MS .....	95
<b>Tabela A2.</b> Protocolo BCR.....	96
<b>Tabela A3.</b> Figuras de mérito para a determinação quantitativa de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS.....	96
<b>Tabela B1.</b> Condições operacionais e parâmetros do ICP-MS .....	97
<b>Tabela B2.</b> Protocolo BCR.....	98
<b>Tabela B3.</b> Figuras de mérito para a determinação quantitativa de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS.....	98
<b>Tabela B4.</b> Arsênio e metais traço (em miligramas por quilograma; média de três repetições ± desvio padrão) quantidades recuperadas do sedimento pela aplicação do método de extração sequencial BCR .....	99 a 101
<b>Tabela B5.</b> Valores de arsênio e metais traço (mg kg <sup>-1</sup> )a para o material de referência SRM 2704 (Buffalo River Sediment).....	102
<b>Tabela C1.</b> Condições operacionais e parâmetros do ICP-MS .....	103

<b>Tabela C2.</b> Protocolo BCR.....	104
<b>Tabela C3.</b> Figuras de mérito para a determinação quantitativa de elementos terras raras por ICP-MS .....	104 e 105

## RESUMO

SILVA, Danilo de Castro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Elementos traço e terras raras em águas e sedimentos de rios da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Neste trabalho foram determinadas as concentrações totais de elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e elementos terras raras na água e nos sedimentos e as suas partições no sedimento. As amostras foram coletadas ao longo do Córrego do Tripuí, Rio do Carmo (antes e após o derramamento da lama de rejeitos vinda do colapso da Barragem de Fundão, localizada na cidade de Mariana, MG) e no Rio das Velhas, localizados na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero (QF). As concentrações de arsênio nas amostras de águas coletadas no Córrego do Tripuí e no Rio do Carmo antes do acidente ambiental de Mariana variaram entre 10,4 e 50,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , o que excedeu 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  (limite máximo permitido pela legislação ambiental brasileira para águas destinadas ao consumo humano, CONAMA 357/2005). Após o acidente ambiental nos pontos que tiveram a deposição da lama de rejeitos as concentrações de arsênio nas amostras de águas permaneceram acima do limite máximo permitido. A camada de lama de rejeitos nos sedimentos provocou aumento na concentração de As (20%), Cd (13%), Co (5%), Cr (9%), Cu (11%), Ni (4%), Pb (7 %) e Zn (19%) nas frações facilmente disponíveis. Nas amostras de água coletadas ao longo do Rio das Velhas, observou-se que as concentrações de arsênio nas amostras de água variaram entre 78,1 e 85,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , o que excedeu o limite máximo de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A extração sequencial das amostras de sedimentos apresentou quantidades consideráveis de As (20%), Cd (55%), Co (56%), Cr (16%), Cu (23%), Ni (29%), Pb (47%) e Zn (71%) associado às frações facilmente disponíveis. Além da investigação dos elementos traço, foi determinada também as concentrações totais de elementos terras raras (ETR) em amostras de águas e sedimentos coletadas ao longo do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo, além das suas partições no sedimento. As concentrações totais dos ETR nas águas variaram entre 5,45  $\mu\text{g L}^{-1}$  (ponto de amostragem S2) e 75,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (ponto de amostragem S4). A extração sequencial do sedimento mostrou maiores percentuais dos ETR na fração residual (em média 68,90%) em relação às frações disponíveis.

## ABSTRACT

SILVA, Danilo de Castro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Trace elements and rare earth in waters of rivers and sediments of the Iron Quadrangle region, Minas Gerais.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Adviser: Maurício Paulo Ferreira Fontes.

In this work, was evaluated the total concentrations of trace elements (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) and rare earth elements in the water and sediments and their partitions in the sediment. The samples were collected along the Tripuí Creek, Carmo River (before and after the spillage of tailings mud from the collapse of the Fundão Dam, located in the city of Mariana, MG) and the Velhas River, located in the southeast region of the Iron Quadrangle (IQ). The concentrations of arsenic in the water samples collected in the Tripuí Creek and the Carmo River before the Mariana environmental accident were between 10.4 and 50.4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , which exceeded 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  (maximum permissible limit by Brazilian environmental legislation for water intended for human consumption, CONAMA 357/2005). After the environmental accident at the points that had the deposition of tailings mud, the arsenic concentrations remained above the maximum limit. The tailing mud layer on the sediments caused concentration increases of As (20%), Cd (13%), Co (5%), Cr (9%), Cu (11%), Ni (4%), Pb (7%) and Zn (19%) in the easily remobilized fractions. In the samples collected along of the Velhas River, it was observed that the concentrations of arsenic in the water samples varied between 78.1 and 85.3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , which exceeded the maximum limit of 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Sequential extraction of sediment samples showed considerable amounts of As (20%), Cd (55%), Co (56%), Cr (16%), Cu (23%), Ni (29%), Pb (%) and Zn (71%) associated with easily available fractions. In addition to the trace element investigation, the total concentrations of rare earth elements (REE) in water and sediment samples collected along the Tripuí Creek and the Carmo River were also determined, as well as their partitions in the sediment. The total REE concentrations in the water ranged from 5.45  $\mu\text{g L}^{-1}$  (S2 sampling point) to 75.1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (S4 sampling point). Sequential sediment extraction showed higher REE percentages in the residual fraction (average 68.90%) in relation to the available fractions.

## **INTRODUÇÃO GERAL**

Nos últimos anos o número de trabalhos sobre a disponibilidade de metais e metaloides em amostras de sedimentos de corpos de rios vem aumentando, devido principalmente aos alarmantes impactos da grande expansão urbana e industrial. Estes estudos têm possibilitado compreender a contribuição de fontes naturais ou antrópicas para a acumulação de elementos químicos no ambiente.<sup>1-5</sup> Alguns trabalhos têm-se limitado apenas na determinação da concentração total de elementos traço nos sedimentos de rios, trazendo poucas informações sobre sua disponibilidade. Procedimentos de extração sequencial que utilizam o fracionamento químico dos metais nos sedimentos são capazes de fornecer informações valiosas sobre a disponibilidade e mobilidade dos mesmos.<sup>6-8</sup>

A região do Quadrilátero Ferrífero (QF) vem recebendo bastante atenção, devido ao fato de ser uma das regiões mais mineralizadas do globo. Além dos vastos depósitos de ferro, o Quadrilátero Ferrífero apresenta diversas mineralizações auríferas sulfetadas como pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), com as quais a distribuição de arsênio guarda importante associação. Os sedimentos, extraídos por meio das intensas atividades mineradoras desenvolvidas na região, são descartados carreando uma alta quantidade de elementos traço, os quais se acumulam no leito de rios e ribeirões adjacentes. A acumulação desses rejeitos nos corpos hídricos prejudica a qualidade das águas, tornando-as impróprias para consumo humano e animal.<sup>9,10,11,12</sup>

Uma vez presente nos sedimentos, os elementos traço podem se apresentar no meio sob as diferentes formas químicas: solúvel, trocável, ligados à matéria orgânica, ligados aos óxidos/hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos, minerais secundários ou ligados aos silicatos.<sup>8</sup> Algumas dessas formas químicas podem contribuir para a disponibilidade do metal no ambiente aquático, pois dependendo de alterações físico-químicas do meio, eles podem apresentar diferentes atividades, toxicidade e mobilidade no meio.<sup>6,8,13</sup> De acordo com estudos realizados na literatura, quando não há influências antropogênicas, elementos traço em sedimentos estão associadas principalmente com silicatos e minerais primários, e, portanto, têm dificuldade de locomoção. Porém, quando os elementos químicos são introduzidos por atividade humana, mostram uma maior mobilidade, e estão associados com outras frações dos sedimentos, tais como carbonatos, matéria orgânica, óxidos, hidróxidos e sulfetos.<sup>8,13</sup> Essas frações químicas podem ser obtidas

utilizando um procedimento de extração otimizado de três etapas proposto pela Comunidade Europeia Bureau de Referência (BCR).<sup>14</sup>

No método de extração sequencial BCR as frações dos elementos traço são avaliadas em três etapas: trocáveis e ligados a carbonatos; redutível (ligada a óxidos de Fe-Mn) e oxidável (ligado a matéria orgânica e sulfetos). A última etapa (residual) diz respeito aos metais ligados ao mineral e que são solúveis em soluções de ácido forte.<sup>15</sup> O procedimento simula a mobilização e retenção dessas espécies no ambiente natural, utilizando alterações nas condições ambientais tais como o pH, potencial redox e degradação de matéria orgânica. Uma série de reagentes é aplicada à amostra, aumentando a força de extração em cada passo, a fim de dissolver os metais presentes em diferentes fases dos sedimentos.<sup>6</sup> A vantagem do uso da extração sequencial é o fornecimento de informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidades físico-químicas e biológicas, mobilidade e transporte de metais-traço.<sup>6,13,15,16</sup>

Exemplificando, Sungur *et al.*<sup>14</sup> aplicaram o método de extração sequencial BCR para avaliar a mobilidade de metais traço em amostras de sedimentos coletadas do Rio Ergene na Turquia. Os resultados obtidos por esses autores mostraram a presença de alta quantidade de metais traço na fração ácido solúvel indicando que possíveis alterações nas características físico-químicas das amostras de sedimentos podem realocar os metais traço para o meio aquoso e provocar sérios riscos de contaminação ambiental.

Assim, o objetivo do presente estudo foi aplicar o método de extração sequencial BCR para avaliar a disponibilidade e a mobilidade de elementos traço e elementos terras raras nas várias frações dos sedimentos do Rio do Carmo e do Rio das Velhas, situados na região do Quadrilátero Ferrífero – MG, onde ocorreram no passado importantes mineralizações auríferas. Este trabalho foi dividido em três capítulos.

No capítulo 1 foi realizado um estudo comparativo em relação às concentrações de elementos traço em águas de rios e sedimentos antes e após a ruptura da barragem de rejeitos, denominada Fundão, da empresa mineradora Samarco, localizada em Bento Rodrigues (distrito de Mariana – MG), aplicando o método de extração sequencial BCR em 13 pontos de amostragem coletadas ao longo de toda a extensão do Rio do Carmo, localizado na porção sul do Quadrilátero Ferrífero, MG.

No capítulo 2 foi determinada a concentração total de arsênio e metais traço na água e sedimentos coletados ao longo do Rio das Velhas, entre os municípios de Nova Lima e

Sabará, localizados na região metropolitana de Belo Horizonte. Neste capítulo, também foram avaliadas as partioes desses elementos traço nos sedimentos aplicando o método de extrao sequencial BCR.

No terceiro capítulo foi aplicada a mesma metodologia para os mesmos pontos da primeira coleta do Capítulo 1 (coletados antes do acidente ambiental de Mariana), avaliando desta vez a concentrao total de elementos terras raras na água e no sedimento. Neste capítulo também avaliou-se as partioes dos elementos terras raras nas diferentes fraoes para amostras de sedimentos coletadas no Córrego do Tripuí e no Rio do Carmo, localizados no sudeste da Região do Quadrilátero Ferrífero, MG. A relevância deste capítulo está no fato de que ainda não existe nenhum trabalho na literatura sobre o fracionamento químico de elementos terras raras em rios da região do Quadrilátero Ferrífero até o momento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bosco-Santos, A. *et al.* Fractionation of rare earth and other trace elements in crabs , *Ucides cordatus* , from a subtropical mangrove affected by fertilizer industry. *J. Environ. Sci.* 1–8 (2016).
2. Fernandes, L. L. & Nayak, G. N. Geochemical assessment and fractionation of trace metals in estuarine sedimentary sub-environments, in Mumbai, India. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **6**, 14–23 (2016).
3. Wang, S., Zhang, N., Chen, H., Li, L. & Yan, W. The surface sediment types and their rare earth element characteristics from the continental shelf of the northern south China sea. *Cont. Shelf Res.* **88**, 185–202 (2014).
4. Wang, W. E. I. H., Shan, X. I. A. O. U. A. N. S., En, B. E. I. W. & Hang, S. H. U. H. E. N. Z. A method for predicting bioavailability of rare earth elements in soils to maize. *Environ. Toxicol. Chem.* **23**, 767–773 (2004).
5. Cuvier, A., Pourcelot, L., Probst, A., Prunier, J. & Roux, G. Le. Science of the Total Environment Trace elements and Pb isotopes in soils and sediments impacted by uranium mining. **567**, 238–249 (2016).
6. Ma, X. *et al.* Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere* **144**, 264–272 (2016).
7. Mihajlovic, J., Stärk, H. & Rinklebe, J. Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River , Germany. *Geoderma* **229**, 160–172 (2014).
8. Passos, E. de A. *et al.* Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments

- using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchem. J.* **96**, 50–57 (2010).
9. Varejão, E. V. V, Bellato, C. R., Fontes, M. P. F. & Mello, J. W. V. Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* **172**, 631–642 (2011).
  10. Varejão, E. V. V, Bellato, C. R. & Fontes, M. P. F. Mercury fractionation in stream sediments from the Quadrilátero Ferrífero gold mining region, Minas Gerais State, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* **157**, 125–135 (2009).
  11. Borba, R. P. & Figueiredo, B. R. A influencia das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade de arsênio em ambientes superficiais tropicais. 489–500 (2004).
  12. Borba, R. P., Figueiredo, B. R. & Matschullat, J. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environ. Geol.* **44**, 39–52 (2003).
  13. Nemati, K., Bakar, N. K. A., Abas, M. R. & Sobhanzadeh, E. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *J. Hazard. Mater.* **192**, 402–410 (2011).
  14. Sungur, A., Soylak, M., Yilmaz, S. & Özcan, H. Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method. *Environ. Earth Sci.* **72**, 3293–3305 (2014).
  15. Sungur, A., Soylak, M. & Ozcan, H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure : relationship between soil properties and heavy metals availability Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction . **2299**, (2015).

16. Prohic, E. & Kniewald, G. Heavy metal distribution in recent sediments of the Krka River Estuary - An example of sequential extraction analysis. *Mar. Chem.* **22**, 279–297 (1987).

**CAPÍTULO I****ELEMENTOS TRAÇO EM ÁGUAS DE RIOS E SEDIMENTOS ANTES E APÓS A RUPTURA DE BARRAGEM DE MINERAÇÃO (BENTO RODRIGUES, BRASIL)****RESUMO**

No dia 5 de novembro de 2015, a barragem de Fundão se rompeu, causando o vazamento de uma grande quantidade de rejeitos da extração de minério de ferro para os rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce. Sete meses antes da ruptura, nosso grupo coletou amostras de água e sedimentos em 13 pontos ao longo do córrego Tripuí e em toda a extensão do Rio do Carmo. Seis meses após a deposição da lama, novas amostras foram coletadas no Rio do Carmo. Assim, o presente estudo buscou avaliar as concentrações de elementos traço nas águas e sua distribuição e mobilidade em sedimentos pelo método de extração sequencial BCR antes e após a deposição da lama de rejeitos. As concentrações de arsênio nas amostras de água variaram entre 10,4 e 50,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , o que excedeu 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  (limite máximo permitido pela legislação ambiental brasileira para água destinada ao consumo humano, CONAMA 357/2005). A camada de lama de rejeitos nos sedimentos provocou aumento na concentração de As (20%), Cd (13%), Co (5%), Cr (9%), Cu (11%), Ni (4%), Pb (7%) e Zn (19%) nas frações facilmente disponíveis. A presença dos elementos nestas frações pode indicar alto risco ecotoxicológico e potenciais riscos à saúde da população local.

**Palavras-chave:** Acidente de Mariana, Rio do Carmo, fracionamento, extração sequencial, disponibilidade

## 1. INTRODUÇÃO

No dia 05 de novembro de 2015, uma das barragens de rejeitos da mineradora Samarco, denominada Fundão, localizada no município de Mariana, entrou em colapso e liberou grandes quantidades de rejeitos (~60 milhões de m<sup>3</sup>). Este foi considerado o maior acidente ambiental da história da mineração brasileira.<sup>1-3</sup> O fluxo da lama de rejeitos atingiu os rios Gualaxo do Norte (~55 km), Carmo (~22 km), Doce (~600 km) e depois o Oceano Atlântico, em 22 de novembro de 2015, no estado brasileiro do Espírito Santo.<sup>2</sup> O acidente causou danos significativos na flora nativa da Mata Atlântica e em áreas de preservação permanente, destruição de áreas agrícolas, mortalidade de biota aquática e fauna terrestre dependente de água, devastação de cidades, a morte de trabalhadores de mineração e moradores de Bento Rodrigues, entre outros problemas.<sup>4,5</sup> A lama coletada diretamente da barragem de rejeitos de Fundão em 28 de novembro de 2015 apresentou Fe e Mn como elementos principais, bem como elementos traço (Pb, As, Sr, Zn, Cu, Ni e Co).<sup>2</sup> A deposição da lama nos sedimentos fluviais (camada de lama) pode causar remobilização de As, Co, Cu, Ni, Pb, Sr e Zn para o meio aquático, resultando em dano ambiental. Assim, após o acidente ambiental em Mariana, que causou o depósito de uma camada de lama nos sedimentos dos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce, estudos devem ser realizados para avaliar a distribuição e mobilidade de elementos traço em amostras de sedimentos e suas concentrações em amostras de água.

Elementos traço são comuns na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero (QF). O arsênio é distribuído em estreita associação com rochas auríferas ricas em enxofre. Além da pirita e arsenopirita, que são as fases minerais mais abundantes, arsênio e elementos traço aparecem como fases subordinadas.<sup>6-8</sup> As históricas atividades de mineração desenvolvidas nessa região têm sido responsáveis pela liberação de elementos químicos em ambientes aquáticos e terrestres.<sup>9-11</sup> Grandes quantidades de arsênio no solo (200-860 mg kg<sup>-1</sup>), sedimentos (22-3200 mg kg<sup>-1</sup>) e águas subterrâneas (0,4-350 µg L<sup>-1</sup>) foram encontrados nesta região.<sup>9</sup> Além do arsênio, quantidades de Cd (5,9-6,9 mg kg<sup>-1</sup>), Co (29,9-48,4 mg kg<sup>-1</sup>), Cr (61,7-102,5 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (24,3-34,8 mg kg<sup>-1</sup>), Ni (22,0-69,0 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (21,9-37,1 mg kg<sup>-1</sup>) e Zn (33,1-77,7 mg kg<sup>-1</sup>) em sedimentos também foram encontrados nesta região.<sup>11</sup>

Elementos químicos podem estar presentes nos sedimentos nas seguintes frações químicas: solúvel, trocável, ligada à matéria orgânica, ligada ao ferro, óxidos/hidróxidos de alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos (ou outros minerais secundários), ou

ligados a silicatos.<sup>12,13</sup> Portanto, as determinações da concentração total de elementos traço em amostras ambientais fornecem pouca informação detalhada sobre seu efeito potencial como poluentes.<sup>14-18</sup>

A maioria dos metais presentes nos sedimentos está principalmente associada a silicatos e a minerais primários e, portanto, apresenta menor disponibilidade.<sup>19</sup> Quando esses elementos químicos são introduzidos no ambiente pela atividade humana, eles apresentam maior mobilidade e estão associados a outras frações sedimentares, como carbonatos, matéria orgânica, óxidos, hidróxidos e sulfetos.<sup>17,20,21</sup> A avaliação dessas frações químicas é possível quando se utilizam métodos de extração sequencial.<sup>22-24</sup> Os métodos mais comumente utilizados são o Tessier<sup>25</sup> e o BCR<sup>26,27</sup>, proposto pela Comunidade Europeia de Referência.

No método de extração sequencial BCR, as frações dos elementos traço são avaliadas em três fases: trocáveis e ligadas a carbonatos, redutíveis (ligadas a óxidos de Fe-Mn) e oxidáveis (ligadas a material orgânico e sulfetos).<sup>22</sup> A última fase (residual) diz respeito a metais ligados ao mineral, solúveis em soluções fortemente ácidas.<sup>20</sup> O procedimento de extração simula a mobilidade e retenção dessas espécies no ambiente natural, utilizando alterações nas condições ambientais, como pH, potencial redox e degradação da matéria orgânica.<sup>11</sup> Uma série de reagentes são aplicados à amostra, aumentando a força de extração em cada etapa para dissolver os metais presentes nas diferentes frações dos sedimentos.<sup>28</sup> A vantagem de usar o método de extração sequencial BCR é a previsão de informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade físico-química e biológica, mobilidade e transporte de metais traço.<sup>17,20,28,29,30</sup>

Passos *et al.*<sup>19</sup> aplicaram o método BCR em sedimentos coletados ao longo do rio Poxim, no estado brasileiro de Sergipe. Os resultados mostraram a contribuição de fontes antropogênicas na mobilidade e toxicidade de metais traço por meio dos resultados de fracionamento de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn presentes nos sedimentos. Ma *et al.*<sup>28</sup> também aplicaram o método de extração sequencial BCR para avaliar os níveis de poluição de metais Cr, Pb, Cd, Co, Cu, Zn e Ni em amostras de sedimentos do Rio Amarelo (China). Os resultados mostraram alta disponibilidade de Cd e Co devido às suas altas concentrações nas frações disponíveis dos sedimentos.

Assim, este trabalho apresenta os resultados de análises de amostras de água e sedimentos cobrindo toda a extensão do Rio do Carmo (~134 km) em dois momentos diferentes, antes do acidente ambiental em Mariana e seis meses após o acidente. A segunda análise foi

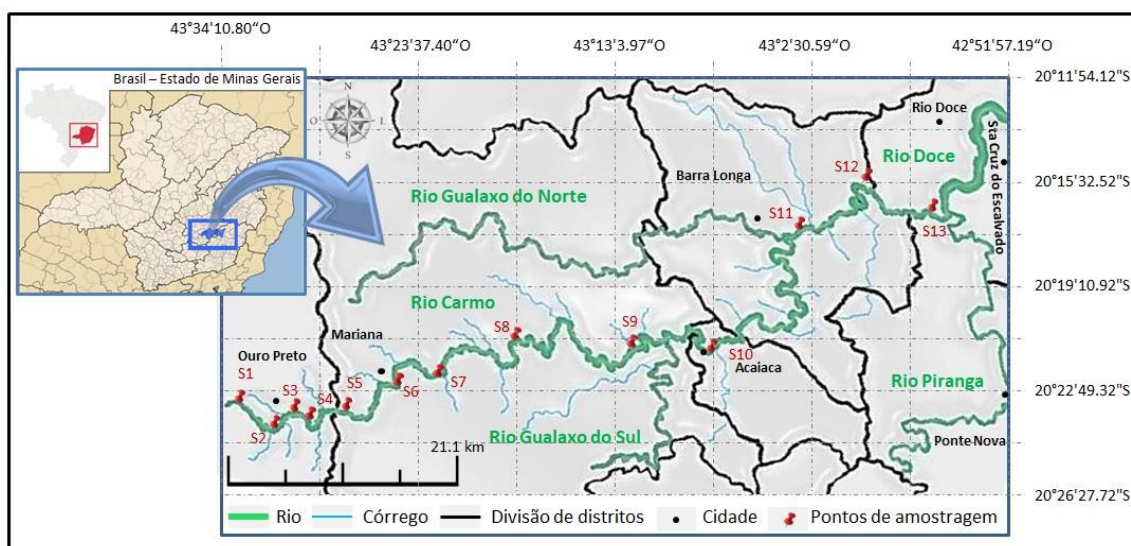
realizada em uma extensão que abrange ~22 km do Rio do Carmo, onde ocorreu a deposição da lama de rejeitos, desde sua confluência com o Rio Gualaxo do Norte até seu encontro com o Rio Doce. Durante a extração de minério de ferro, vários processos ocorrem para enriquecer o minério de ferro, onde a lama de rejeitos é gerada contendo Fe, Mn e além de elementos traço.<sup>2</sup> Durante seu escoamento pelo rio, a lama foi misturada com o material de fundo (sedimento) que contém grandes quantidades de elementos traço, formando uma camada de lama.

Portanto, os objetivos deste estudo foram: (i) estimar a distribuição e mobilidade de elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) pelo procedimento de extração sequencial em amostras de sedimento, (ii) determinar as concentrações de elementos traço nas águas, e (iii) avaliar os possíveis impactos ambientais de elementos traço após o derramamento da lama de rejeitos. Para melhor de nosso conhecimento, este trabalho é inédito em relação aos resultados obtidos na avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço, utilizando procedimento de extração sequencial em sedimentos coletados alguns meses antes e após o acidente ambiental de Mariana.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 Área sobre estudo**

O Rio do Carmo (Figura 1), localizado no estado de Minas Gerais, no sudeste do Brasil, faz parte da Bacia do Rio Doce, que possui uma área de drenagem de 83400 km<sup>2</sup>, incluindo 222 municípios e 461 distritos.<sup>11</sup> O Rio do Carmo possui comprimento de 134 km, e perto de suas cabeceiras estão seus principais afluentes, o Córrego do Funil e o Córrego do Tripuí, que têm suas nascentes no município de Ouro Preto, localizado na porção sul do QF. Sua foz está no município de Rio Doce, em sua confluência com o Rio Piranga, onde se forma o Rio Doce. Entre seus afluentes, destacam-se o Rio Gualaxo do Norte, na margem esquerda, e o Rio Gualaxo do Sul, na margem direita.



**Figura 1.** Localização dos pontos de amostragem no Córrego do Tripuí e no Rio do Carmo.

## 2.2 Coleta e preparação das amostras

A primeira coleta foi realizada em 13 pontos de amostragem em 8 de abril de 2015 ao longo do Córrego do Tripuí (S1) e em toda a extensão do Rio do Carmo (S2 a S13), obtendo amostras de água e sedimentos. Em 29 de abril de 2016, seis meses após o acidente ambiental no município de Mariana, uma nova coleta foi feita nesta mesma seção (S1 a S13). Entretanto, para fins de comparação, o presente estudo mostra apenas os resultados referentes aos pontos S11 a S13, que tiveram a deposição da lama de rejeitos e apresentaram maiores concentrações de elementos traço na água e nas frações dos sedimentos consideradas disponíveis. Estas amostras foram identificadas como S11a, S12a e S13a, localizadas a jusante da confluência com o Rio Gualaxo do Norte que continha a lama de rejeitos vindas da barragem de Fundão. A Figura 1 mostra a localização dos pontos de amostragem.

Amostras de água foram coletadas em cada ponto de amostragem usando frascos de 1000 mL de politetrafluoretileno, previamente lavados e enxaguados com água. As amostras foram acidificadas para pH 2 com ácido nítrico, armazenadas em refrigeradores e transportadas imediatamente. No laboratório, as amostras de água foram mantidas refrigeradas a 4 °C até a análise. Em cada local de amostragem, cinco subamostras de sedimento foram coletadas (0 a 20 cm de profundidade) usando uma pá de plástico. Na segunda coleta, as amostras de sedimento contendo a lama de rejeitos foram coletadas da mesma maneira descrita acima, e a camada superior (~4 cm) do sedimento (camada de lama) foi coletada separadamente. A camada de lama foi depositada ao longo dos canais do rio e foi formada durante o escoamento da lama de rejeitos, que foi misturada com o material do fundo (sedimento). Amostras de sedimentos e da camada de lama foram transferidas para sacos plásticos e transportadas para o laboratório sendo armazenadas em refrigeradores. Elas foram então secas naturalmente, peneiradas (< 2 mm), cuidadosamente moídas em um cadinho de porcelana e homogeneizadas.

### **2.3 Reagentes e vidrarias**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, bem como água deionizada de alta pureza produzida com um sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). A solução padrão multielementar contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de As e os metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foi adquirida da Perkin Elmer. HNO<sub>3</sub> 69,5% (m/m) (Fluka) foi usado para a preparação de todas as soluções padrão, na preservação e diluição das amostras. Toda a vidraria foi previamente descontaminada com HNO<sub>3</sub> (10%, v/v) por 48 horas, seguido de lavagens repetidas com água ultrapura.

### **2.4 Instrumentação**

As análises dos elementos traço foi realizada utilizando um ICP-MS (modelo NexION 300D) no modo de discriminação de energia cinética (KED) com gás hélio. Os parâmetros instrumentais do ICP-MS são apresentados no Anexo A. Todos os isótopos foram

selecionados em função de sua abundância natural e a possibilidade de interferência espectral. Soluções padrão multielementares foram usados para construir a curva de calibração linear. Todas as medidas foram feitas empregando condições otimizadas, previamente estabelecidas.

Utilizou-se um medidor portátil de pH, potencial redox e temperatura (WTW, modelo 340i) e um medidor portátil de oxigênio dissolvido (OD) (HANNA, modelo HI-9142) para a caracterização físico-química das amostras de água. Uma balança analítica (AB204-S; METTLER TOLEDO, Brasil), uma centrífuga Fanen 315 (São Paulo, Brasil) e um forno de micro-ondas Milestone Ethos 1 para digestão ácida de tubo fechado (Milestone, Sorisole, Itália) foram usados para a digestão de amostras de sedimentos e águas.

## **2.5 Procedimento analítico**

### **2.5.1. Caracterização físico-química e mineralógica das amostras**

O potencial redox, pH, temperatura e OD foram determinados por meio de dispositivos portáteis para a caracterização físico-química das amostras de água no campo. A análise dos elementos traço nas amostras de água foi feita adicionando 5 mL de ácido nítrico concentrado a 45 mL de água não filtrada. A mistura foi digerida em um forno de micro-ondas, elevando a temperatura para 160 °C em 10 min (1.000 W) e mantendo essas condições por 10 min. Após digestão, as alíquotas foram filtradas em balões volumétricos de 50 mL e o volume completado com água purificada (Milli-Q). Para a análise de Cu dissolvido, as amostras foram filtradas através de um filtro de acetato de celulose, tamanho de poro de 0,45 µm. A determinação dos elementos traço foi realizada utilizando o ICP-MS.

Para a caracterização físico-química das amostras de sedimento, os procedimentos incluíram a determinação do pH, da capacidade de troca catiônica (CTC), do teor de matéria orgânica, análise granulométrica e difração de raios X. As amostras de sedimento foram peneiradas (< 2 mm) e submetidas à caracterização físico-química. O pH foi determinado em uma razão 1:2,5 sedimento: água deionizada e KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; a acidez potencial (H + Al) foi extraída com tampão Ca(OAc)<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a pH 7,0, e quantificada por titulação com NaOH 0,0606 mol L<sup>-1</sup>. Os teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e P, Na e K foram extraídos com Mehlich-1.<sup>31</sup> A CTC efetiva foi calculada pela soma dos

cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) e a CTC potencial a pH 7,0 foi estimada pela soma de bases (SB) e a acidez potencial. A matéria orgânica foi determinada de acordo com o método de titulação Walkley–Black<sup>32</sup> por oxidação úmida com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,167 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de ácido sulfúrico com aquecimento externo.<sup>33</sup> A análise granulométrica, proporção de diferentes tamanhos de partículas, foi realizada pelo método de pipeta e peneiramento.<sup>31,34</sup>

Os difratogramas foram obtidos por difração de raios X em pó, realizada em um difratômetro X'Pert PRO, Panalytical equipado com tubo de cobalto (Co- $\text{K}\alpha$  radiation,  $\lambda = 1,790269 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV e 40 mA. A varredura foi realizada utilizando o método passo-a-passo, no intervalo entre  $4^\circ$  e  $50^\circ$ ,  $2\theta$ , com incremento de  $0,05^\circ$  e tempo de 1 s por passo.

## 2.6 Procedimento de extração sequencial BCR

Aproximadamente 0,8000 g de amostra de sedimento peneirada a  $< 1 \text{ mm}$  foram transferidos para tubos de centrífuga de 50 mL e submetidos ao procedimento de extração sequencial BCR (Anexo A) conforme relatado por Rauret *et al.*<sup>26</sup>. Todas as análises foram realizadas em triplicata. No final de cada etapa, os extratos foram separados dos sólidos residuais por centrifugação durante 20 min a 3000 rpm. O resíduo foi lavado pela adição de 16 mL de água, agitação durante 15 min e finalmente a suspensão resultante foi centrifugada. O sobrenadante foi decantado e descartado, tomando cuidado para não descartar nenhum dos resíduos sólidos. Na quarta etapa, o resíduo foi digerido com água régia em forno de micro-ondas, elevando-se a temperatura para  $200^\circ\text{C}$  em 10 min (1.200 W) e mantendo essas condições por 15 min. Este mesmo procedimento de digestão foi aplicado a 0,5000 g do sedimento integral (não submetido às etapas de extração) para determinação do conteúdo pseudototal. A determinação das concentrações dos elementos em cada etapa do método BCR e na digestão pseudototal foi realizada por ICP-MS. O padrão interno ( $\text{Rh } 5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e célula de colisão ( $\text{He } > 99,999\%$ ) foram utilizados durante as determinações para evitar possíveis interferências. O material de referência SRM 2704 do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST; Buffalo River Sediment) foi submetido às etapas do método de extração BCR. A capacidade de recuperação do método foi avaliada pela relação entre a soma do conteúdo extraído nas etapas do método BCR e os valores certificados. A precisão e os efeitos de interferência foram avaliados usando material de referência SRM 2704 e experimentos de adição e recuperação. Experimentos de adição e recuperação foram realizados utilizando três

níveis de concentração ( $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $25 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).<sup>35</sup> Para a realização desses procedimentos, subamostras de uma amostra selecionada aleatoriamente (S11) foram digeridas em triplicata com água régia em forno de micro-ondas mantendo as mesmas condições descritas acima e subsequentemente analisadas por ICP-MS. Os limites de detecção (LD) foram calculados como 3 vezes o desvio padrão (s) dividido pela inclinação do gráfico da curva de calibração, para a leitura de dez brancos.<sup>18</sup> Os valores de LD variaram de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  (Co) a  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$  (Zn) (Anexo A). Estes limites de detecção são considerados aceitáveis para análises gerais em estudos ambientais,<sup>16,30</sup> e são comparáveis àqueles obtidos em trabalhos anteriores usando material semelhante.<sup>19,35,36</sup>

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Análise dos sedimentos**

##### **3.1.1. Caracterização físico-química e mineralógica**

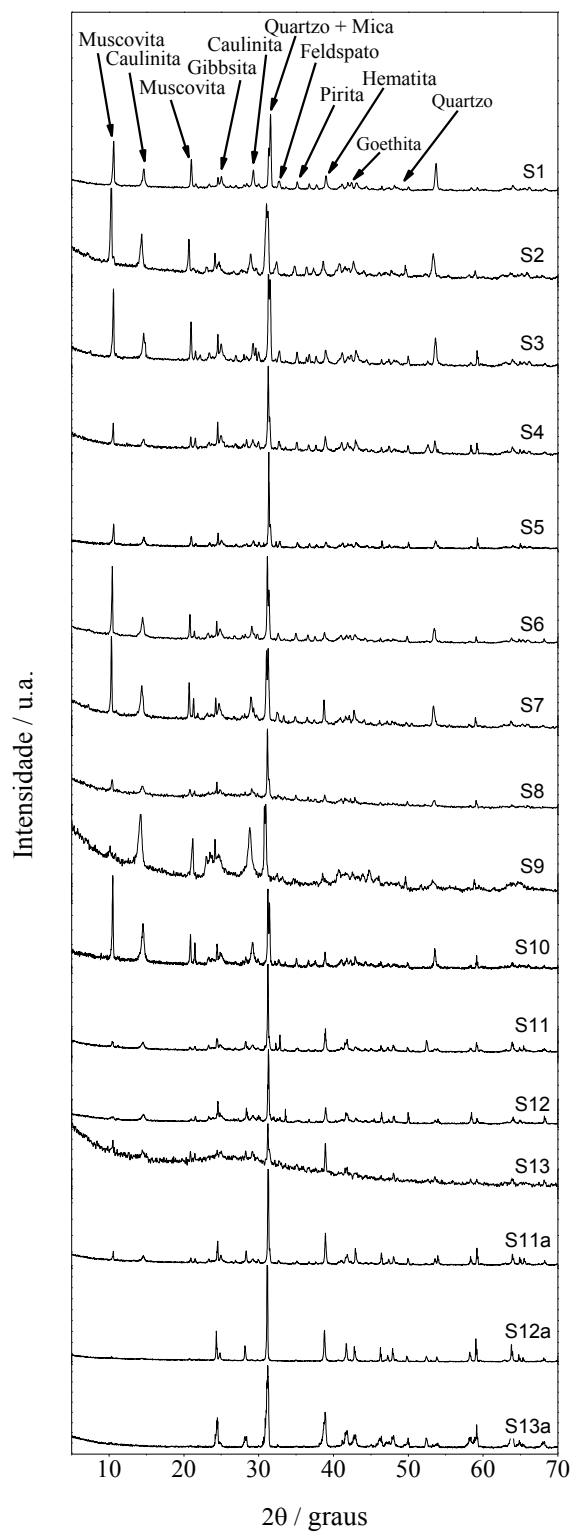
As características físico-químicas das amostras de sedimento são apresentadas na Tabela 1. Os resultados mostram a predominância absoluta de areia, em média 91%, em relação às frações de silte (4%) e argila (5%). Outra característica dos sedimentos são os valores negativos de  $\Delta\text{pH}$ , obtidos pela diferença entre o pH em KCl e o pH em  $\text{H}_2\text{O}$ , que indicam uma prevalência de cargas negativas em sua superfície, permitindo a adsorção de elementos traço. Em condições ácidas, os íons metálicos catiônicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) tornam-se mais móveis,<sup>37</sup> de modo que em áreas com textura predominantemente arenosa sob condições ácidas há maior potencial de lixiviação das formas solúveis dos compostos metálicos.<sup>38</sup> As amostras de sedimento coletadas (S1 a S13 e S11a a S13a) apresentaram baixa Capacidade Trocadora Catiônica (CTC), o que pode ser explicado pela prevalência absoluta da fração areia. No entanto, a presença de minerais secundários, como caulinita, gibbsita, goethita e hematita na fração silte, como mostrado nos difratogramas de raios X (Figura 2), dá aos sedimentos uma boa capacidade de retenção de elementos traço.

**Tabela 1.** Caracterização dos sedimentos coletados ao longo do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo

Amostras	Coordenadas (S/O)	Matéria Orgânica (mg g <sup>-1</sup> )	pH		ΔpH	CTC <sup>a</sup> Total <sup>b</sup>	CTC <sup>a</sup> Efetiva	Granulometria (%)			
			H <sub>2</sub> O	KCl				Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila
S1	20°23'03.02" / 43°32'53.33"	5,00	5,24	5,79	-0,55	1,72	1,22	55	37	4	4
S2	20°24'02.52" / 43°31'32.61"	2,50	5,53	5,93	-0,40	1,37	1,07	79	12	4	5
S3	20°23'25.11" / 43°30'26.61"	5,00	5,40	6,11	-0,71	1,89	1,39	74	15	5	6
S4	20°23'54.62" / 43°29'50.01"	9,83	5,33	6,09	-0,76	1,42	1,12	80	12	4	4
S5	20°23'39.00" / 43°26'34.72"	9,40	5,36	6,73	-1,38	1,60	1,30	85	7	3	5
S6	20°22'31.41" / 43°24'53.11"	6,30	5,71	6,63	-0,92	2,78	2,48	54	32	8	6
S7	20°22'06.91" / 43°22'31.91"	3,10	5,75	6,35	-0,60	1,91	1,41	81	10	3	6
S8	20°21'00.32" / 43°18'39.13"	3,10	5,73	6,25	-0,52	1,33	1,03	77	15	3	5
S9	20°21'30.52" / 43°12'09.71"	3,10	5,80	6,27	-0,47	1,71	1,41	67	29	1	3
S10	20°21'43.43" / 43°08'31.15"	15,70	5,66	6,23	-0,57	3,78	3,08	48	24	16	12
S11	20°17'09.02" / 43°03'36.71"	1,30	5,85	6,21	-0,36	1,59	0,89	55	35	5	5
S12	20°15'19.87" / 42°59'30.88"	1,30	5,89	6,10	-0,21	1,45	1,15	77	18	2	3
S13	20°16'46.83" / 42°55'30.08"	1,30	6,06	6,32	-0,26	1,22	0,92	92	3	1	4
S11a	20°17'09.02" / 43°03'36.71"	1,21	5,91	6,49	-0,58	1,64	0,94	49	38	7	6
S12a	20°15'19.87" / 42°59'30.88"	0,98	5,93	6,46	-0,53	1,49	0,99	55	34	5	6
S13a	20°16'46.83" / 42°55'30.08"	0,73	6,15	6,53	-0,38	1,25	0,85	41	39	12	8

<sup>a</sup> CTC capacidade de troca catiônica (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), <sup>b</sup> CTC potencial a pH 7,0



**Figura 2.** Difratoigramas de raios X da fração silte das amostras de sedimentos. Amostras S1 a S13 e S11a a S13a.

### 3.1.2. Elementos traço totais

A Tabela 2 apresenta as concentrações totais de elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) para as 13 amostras de sedimentos. Na Tabela 2 é possível observar que os valores totais de arsênio nos sedimentos (S1 a S13 e S11a a S13a), assim como Cr (S2, S4, S7, S9, S10, S11 e S13, S11a e S13a) e Ni (S1, S3, S5, S7, S9, S10, S13, S13a), estão acima do Nível 2 da Resolução Conama 454/12<sup>39</sup> (valor acima do qual existe maior probabilidade de efeitos adversos à biota).

Os resultados indicam que esses elementos já foram depositados no leito do Rio do Carmo antes da chegada do material da barragem de rejeitos. A presença de arsênio pode estar relacionada ao desenvolvimento da mineração de ouro na região durante séculos e, embora boa parte dela tenha sido desativada, ainda existe atividade mineradora no Rio do Carmo. Além disso, esses pontos de amostragem estão localizados ao longo do Rio do Carmo, que drena as cidades de Ouro Preto e Mariana, e também drena a Mina de Passagem (município de Mariana), que é geologicamente rica em minerais de arsênio.<sup>11</sup>

Segura *et al.*<sup>2</sup> coletaram amostras de rejeitos da lama 23 dias após a ruptura da barragem do Fundão (28 de novembro de 2015), onde encontraram Fe (~20000 a 30000 mg kg<sup>-1</sup>) e Mn (~100 a 300 mg kg<sup>-1</sup>) como elementos majoritários, e elementos traço (Pb, As, Sr, Zn, Cu, Ni e Co), com concentrações na lama variando de <0,46 mg kg<sup>-1</sup> a ~6,5 mg kg<sup>-1</sup>. Durante o seu escoamento pelo rio, a lama foi misturada com o material do fundo (sedimento), o qual contém grandes quantidades de elementos traço (Tabela 2), formando uma camada de lama. Nos pontos de coleta S11a a S13a, a camada de rejeitos tinha uma espessura de ~4 cm, no entanto, a espessura da camada de lama pode variar de acordo com o fluxo de água ao longo de todo o comprimento do rio. Assim, a camada de lama de rejeitos que cobria toda a extensão do leito do rio, devido à incorporação de sedimentos, apresentou maior concentração de elementos traço, como mostra a Tabela 2.

**Tabela 2.** Elementos traço em amostras de sedimentos do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo (média  $\pm$  desvio padrão, n=3)

Sítios de Amostragem	Concentração de elementos traço mg kg <sup>-1</sup>							
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
CONAMA 454/2012 <sup>a</sup>	17	3.5	---	90	197	35.9	91.3	315
S1	48,1 $\pm$ 1,3	0,13 $\pm$ 0,04	33,1 $\pm$ 0,5	58,3 $\pm$ 4,5	24,2 $\pm$ 1,1	51,4 $\pm$ 1,0	5,3 $\pm$ 0,2	8,0 $\pm$ 1,3
S2	71,6 $\pm$ 1,0	0,15 $\pm$ 0,02	21,1 $\pm$ 0,8	135,5 $\pm$ 3,8	18,1 $\pm$ 1,1	17,5 $\pm$ 0,6	10,5 $\pm$ 1,0	5,6 $\pm$ 0,5
S3	71,1 $\pm$ 1,3	0,16 $\pm$ 0,06	42,4 $\pm$ 3,0	67,9 $\pm$ 9,3	35,2 $\pm$ 1,5	44,5 $\pm$ 1,1	14,3 $\pm$ 4,1	41,4 $\pm$ 7,1
S4	187,4 $\pm$ 5,8	0,17 $\pm$ 0,02	19,0 $\pm$ 0,2	102,8 $\pm$ 3,6	19,7 $\pm$ 5,9	13,0 $\pm$ 0,2	8,0 $\pm$ 0,3	12,2 $\pm$ 1,0
S5	105,8 $\pm$ 5,0	0,16 $\pm$ 0,01	18,4 $\pm$ 0,2	50,7 $\pm$ 0,1	13,4 $\pm$ 0,7	47,3 $\pm$ 0,4	9,4 $\pm$ 0,3	47,3 $\pm$ 0,9
S6	301,9 $\pm$ 9,0	0,21 $\pm$ 0,04	18,7 $\pm$ 0,6	65,9 $\pm$ 1,6	22,8 $\pm$ 2,0	30,5 $\pm$ 0,1	12,0 $\pm$ 0,3	49,3 $\pm$ 1,0
S7	216,9 $\pm$ 1,2	0,06 $\pm$ 0,01	22,4 $\pm$ 1,2	115,4 $\pm$ 1,2	19,4 $\pm$ 1,1	37,9 $\pm$ 0,9	58,6 $\pm$ 0,9	12,1 $\pm$ 0,8
S8	200,2 $\pm$ 1,6	0,03 $\pm$ 0,01	12,5 $\pm$ 0,8	48,2 $\pm$ 1,1	40,6 $\pm$ 0,4	26,4 $\pm$ 1,5	5,8 $\pm$ 0,2	32,0 $\pm$ 2,1
S9	28,6 $\pm$ 0,5	0,18 $\pm$ 0,02	13,1 $\pm$ 0,6	214,2 $\pm$ 1,9	14,2 $\pm$ 0,3	39,2 $\pm$ 1,3	6,4 $\pm$ 0,5	64,7 $\pm$ 3,1
S10	128,7 $\pm$ 6,7	0,06 $\pm$ 0,02	17,8 $\pm$ 0,9	135,4 $\pm$ 2,0	28,4 $\pm$ 0,7	64,8 $\pm$ 0,4	7,8 $\pm$ 0,6	73,1 $\pm$ 6,5
S11	234,3 $\pm$ 2,6	0,10 $\pm$ 0,01	14,7 $\pm$ 0,7	133,9 $\pm$ 1,0	14,6 $\pm$ 0,9	22,7 $\pm$ 0,6	3,0 $\pm$ 0,7	64,3 $\pm$ 1,0
S12	75,5 $\pm$ 2,0	0,20 $\pm$ 0,01	10,5 $\pm$ 0,6	58,8 $\pm$ 0,6	21,2 $\pm$ 1,1	7,3 $\pm$ 0,3	3,2 $\pm$ 1,2	19,8 $\pm$ 0,7
S13	125,8 $\pm$ 1,1	0,15 $\pm$ 0,03	37,4 $\pm$ 0,8	117,0 $\pm$ 5,1	36,2 $\pm$ 1,0	47,4 $\pm$ 0,6	10,9 $\pm$ 0,7	28,2 $\pm$ 0,2
S11a	249,1 $\pm$ 1,5	0,15 $\pm$ 0,01	18,5 $\pm$ 0,2	144,9 $\pm$ 2,4	17,8 $\pm$ 0,6	26,1 $\pm$ 0,8	5,1 $\pm$ 0,5	78,4 $\pm$ 0,6
S12a	83,9 $\pm$ 0,5	0,20 $\pm$ 0,02	14,9 $\pm$ 0,8	75,0 $\pm$ 0,7	20,6 $\pm$ 2,3	9,1 $\pm$ 0,6	4,7 $\pm$ 0,1	28,0 $\pm$ 0,8
S13a	145,3 $\pm$ 1,1	0,11 $\pm$ 0,01	41,6 $\pm$ 0,5	110,8 $\pm$ 2,2	47,0 $\pm$ 1,2	53,7 $\pm$ 0,6	12,5 $\pm$ 0,1	37,6 $\pm$ 0,6
Camada de Lama <sup>b</sup>	34,9 $\pm$ 0,3	0,25 $\pm$ 0,05	7,7 $\pm$ 0,3	23,3 $\pm$ 1,0	8,2 $\pm$ 0,3	6,5 $\pm$ 0,2	14,5 $\pm$ 0,5	48,5 $\pm$ 0,1

S1 a S13: coletadas em 8 de abril de 2015; S11a a S13a: coletadas em 29 de abril de 2016, 6 meses após receber a lama de rejeitos; <sup>a</sup>Valor acima do qual existe uma maior probabilidade de efeitos adversos à biota, Nível 2 (CONAMA 2012); <sup>b</sup>Mistura de sedimentos e lama.

### 3.1.3. Fracionamento

A Figura 3 mostra os resultados obtidos para o fracionamento dos elementos traço nas amostras de sedimento coletadas no Córrego do Tripuí (S1) e no Rio do Carmo (S2 a S13). As proporções relativas de As na fração solúvel em ácido (F1) foram geralmente baixas (< 10%). Concentrações de Cd (S1, S5, S6, S8-S13), Cu (S8), Pb (S9) e Zn (S1, S4) foram > 10% na fração F1. A extração de elementos traço na fração F1 (troçável e ligada a carbonatos) pode ser atribuída principalmente à sua associação com carbonatos presentes nos sedimentos, devido à intensa alteração de carbonatos nos depósitos de minério dessa região.<sup>10</sup> Metais presentes na fração F1, que são mais fracamente ligados aos sedimentos, pode equilibrar com a fase aquosa e, portanto, tornar-se mais facilmente disponível.<sup>36,40-43</sup>

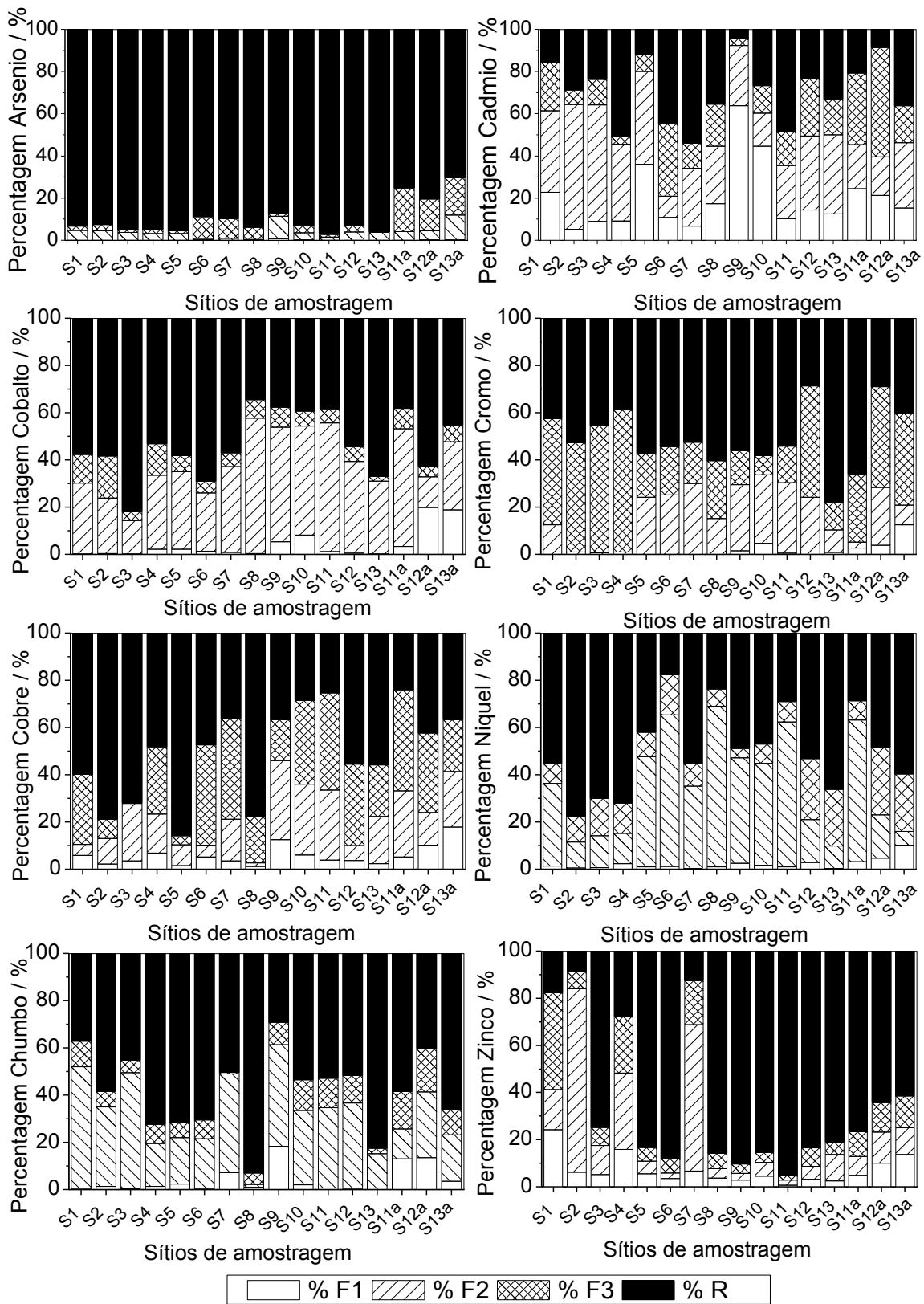
Em relação à fração redutível (F2), pode-se observar que Ni, Co e Pb possuem forte afinidade com essa fração, que também está potencialmente disponível. Em média, 37,2% de Ni, 36,1% de Co e 30,5% de Pb foram encontrados nesta fração, variando de 9,5-88%, 14,1-54,4% e 15,1-51,5%, respectivamente, entre os pontos de amostragem (S1 a S13). Minerais secundários presentes na fração silte contendo hidróxidos de Fe e Al (Figura 2) apresentam grande área superficial específica, aumentando a retenção de elementos traço nessa fração.<sup>19,43</sup> Esses metais adsorvidos (ligados a óxidos de Fe-Mn) têm o potencial de ser transferido para o ambiente aquático, através de alterações no potencial redox ou pH do meio.<sup>11,13,44,45</sup>

Na fração oxidável (F3), valores relativamente altos são observados para Cr e Cu. Em média, 29,5% de Cr e 25,0% de Cu foram encontrados nesta fração, variando de 11,7-60,1% para Cr e 8,2-42,6% para Cu entre os pontos de amostragem (S1 a S13). Os metais (Cu e Cr) são fortemente complexados por matéria orgânica (substâncias húmicas) nos sedimentos, sendo liberados após a degradação da matéria orgânica ou oxidação de sulfetos em sulfatos.<sup>17,19,45</sup> Além disso, Cu é comumente fortemente ligado à matéria orgânica, devido à constante alta estabilidade de compostos orgânicos de cobre.<sup>28</sup> As maiores quantidades de As encontradas na fração oxidável (F3) dos sedimentos nos locais de amostragem S6 e S7 (Figura 3) podem estar relacionadas com a contribuição da dissolução de minerais sulfetos ricos em arsênio da Mina de Passagem (município de Mariana), a mais antiga e mais importante mina de ouro da região localizada a montante de S6 e S7.<sup>10,11</sup>

A fração residual (R) corresponde a As e metais ocluídos em minerais não silicatados extraídos durante a etapa final do método BCR por meio de digestão com água régia. A fração R apresentou os maiores níveis de elementos traço, com exceção do Cd. Na fração residual foram obtidos os seguintes intervalos de concentração para As (70,5-97,2%), Zn (17,7-95%), Pb (37,2-93,1%), Cu (25,3-85,9%), Co (34,6-81,9%), Cr (28,6-78,0%) e Ni (17,6-77,5%) entre os pontos de amostragem (S1 a S13). A grande porcentagem desses elementos nessa fração mostra que eles estão ligados à rede cristalina dos minerais secundários e não são facilmente remobilizados para o meio aquático.<sup>13,19,28,45-47</sup>

A Figura 3 também mostra que houve modificação no perfil de fracionamento dos elementos traço (S11 a S13), após o acidente ambiental de Mariana com deposição da camada de lama de rejeitos (S11a a S13a). A modificação no perfil de fracionamento pode ser melhor observada na Tabela 3, onde os valores médios entre os pontos de amostragem são apresentados para a concentração de cada elemento nas diferentes frações dos sedimentos. Antes do acidente ambiental de Mariana, a porcentagem média de metais extraídos nas frações disponíveis (F1 + F2 + F3) dos sedimentos, nos últimos 3 pontos amostrais (S11 a S13), apresentou a seguinte ordem decrescente de disponibilidade: Cd (65%) > Cu (54%) > Ni (53%) > Co (49%) > Cr (44%) > Pb (38%) > Zn (13%) > As (5%).

Após o acidente ambiental de Mariana, a porcentagem média de metais extraídos nas frações disponíveis seguiu a mesma ordem decrescente de disponibilidade, mas houve aumento na quantidade dos elementos nestas frações: Cd (72%) > Cu (69%) > Ni (57%) > Co (53%) > Cr (46%) > Pb (45%) > Zn (29%) > As (14%). Os resultados mostram que a deposição da camada de lama de rejeitos no sedimento causou uma mudança na disponibilidade de elementos traço, tornando-os mais disponíveis. O procedimento de extração sequencial aplicado à camada de lama de rejeitos (Tabela 4) também apresentou grandes quantidades de elementos traço nas frações disponíveis, o que justifica a maior disponibilidade desses elementos no meio aquático após a deposição da camada de lama de rejeitos nas amostras de sedimento.



**Figura 3.** Fracionamento de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo.

A digestão pseudototal das amostras de sedimento (Tabela 2) e da camada de lama (Tabela 4) com água régia foram utilizadas como ferramenta para avaliação interna da recuperação do método. A relação entre a soma das quantidades obtidas da extração sequencial (incluindo a fração residual) e o conteúdo pseudototal permitiu o cálculo da recuperação. Os resultados mostraram percentuais de recuperação aceitáveis para o método BCR, variando de 84% a 106% para as amostras de sedimento e de 83% para 97% para a camada de lama de rejeitos. A aplicação deste método ao material de referência NIST SRM 2704 também mostrou recuperações satisfatórias em relação aos valores certificados: As (95%), Cd (86%), Co (87%), Cr (83%), Cu (102%), Ni (108%), Pb (107%) e Zn (95%). Boa concordância entre os valores obtidos também foram alcançados, onde não se obteve diferenças significativas entre os valores ao nível de confiança de 95% (teste-t).

Recuperações superiores a 97% e inferiores a 105% foram obtidas nos experimentos de adição e recuperação realizados na amostra S11, utilizando os três níveis de concentração ( $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $25 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Estes valores refletem a eficiência do método, bem como a precisão dos resultados, e são considerados satisfatórios, dada a natureza complexa da matriz de sedimento.<sup>19,35,36</sup>

**Tabela 3.** Resultados obtidos para a concentração média de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em cada fração,  $\sum F1 + F2 + F3 + R$  e  $\sum F1 + F2 + F3$  para sedimentos do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo (média  $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ )

	Etapa				$\sum [F1 + F2 + F3 + R]$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$\sum [F1 + F2 + F3]$ (%)
	F1 (mg kg <sup>-1</sup> )	F2 (mg kg <sup>-1</sup> )	F3 (mg kg <sup>-1</sup> )	Residual (mg kg <sup>-1</sup> )		
As <sup>a</sup>	0,25 $\pm$ 0,34	3,7 $\pm$ 1,2	13,2 $\pm$ 9,7	124,2 $\pm$ 57,1	141,4 $\pm$ 57,9	12 $\pm$ 2
As <sup>b</sup>	0,02 $\pm$ 0,01	3,8 $\pm$ 0,7	2,1 $\pm$ 1,0	148,9 $\pm$ 65,7	154,9 $\pm$ 55,1	5 $\pm$ 2
As <sup>c</sup>	0,19 $\pm$ 0,02	7,1 $\pm$ 1,6	14,3 $\pm$ 3,2	131,2 $\pm$ 45,2	152,8 $\pm$ 35,8	14 $\pm$ 4
Cd <sup>a</sup>	0,02 $\pm$ 0,02	0,04 $\pm$ 0,02	0,01 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,02	0,10 $\pm$ 0,04	70 $\pm$ 7
Cd <sup>b</sup>	0,02 $\pm$ 0,01	0,05 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01	0,05 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,01	65 $\pm$ 9
Cd <sup>c</sup>	0,03 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,03	0,04 $\pm$ 0,01	0,16 $\pm$ 0,03	72 $\pm$ 8
Co <sup>a</sup>	0,30 $\pm$ 0,26	6,9 $\pm$ 1,4	1,7 $\pm$ 0,9	12,6 $\pm$ 6,4	21,5 $\pm$ 6,6	41 $\pm$ 3
Co <sup>b</sup>	0,09 $\pm$ 0,26	7,7 $\pm$ 2,5	0,77 $\pm$ 0,07	12,1 $\pm$ 8,6	28,8 $\pm$ 4,8	47 $\pm$ 9
Co <sup>c</sup>	3,8 $\pm$ 2,7	7,7 $\pm$ 3,9	1,7 $\pm$ 0,8	11,8 $\pm$ 4,7	25,0 $\pm$ 3,9	51 $\pm$ 9
Cr <sup>a</sup>	0,85 $\pm$ 0,21	19,7 $\pm$ 1,5	26,5 $\pm$ 13,1	53,1 $\pm$ 24,5	100,2 $\pm$ 27,8	47 $\pm$ 12
Cr <sup>b</sup>	0,51 $\pm$ 0,34	21,8 $\pm$ 12,1	20,7 $\pm$ 4,7	60,3 $\pm$ 29,0	103,2 $\pm$ 17,2	46 $\pm$ 16
Cr <sup>c</sup>	6,8 $\pm$ 4,7	5,5 $\pm$ 2,5	39,0 $\pm$ 4,6	59,0 $\pm$ 24,4	110,3 $\pm$ 7,7	48 $\pm$ 8
Cu <sup>a</sup>	0,96 $\pm$ 0,36	4,1 $\pm$ 2,7	5,7 $\pm$ 2,4	19,6 $\pm$ 4,5	30,3 $\pm$ 5,8	35 $\pm$ 6
Cu <sup>b</sup>	0,73 $\pm$ 0,12	4,3 $\pm$ 2,0	7,1 $\pm$ 0,7	11,9 $\pm$ 5,6	24,0 $\pm$ 4,5	54 $\pm$ 13
Cu <sup>c</sup>	3,8 $\pm$ 2,0	6,3 $\pm$ 3,2	8,9 $\pm$ 1,3	9,5 $\pm$ 4,2	28,5 $\pm$ 2,1	69 $\pm$ 11
Ni <sup>a</sup>	0,38 $\pm$ 0,20	12,4 $\pm$ 7,7	4,1 $\pm$ 2,2	17,1 $\pm$ 9,3	34,0 $\pm$ 12,2	50 $\pm$ 8
Ni <sup>b</sup>	0,21 $\pm$ 0,01	6,6 $\pm$ 4,9	5,1 $\pm$ 3,2	13,9 $\pm$ 6,6	25,8 $\pm$ 3,8	51 $\pm$ 14
Ni <sup>c</sup>	2,2 $\pm$ 1,1	6,8 $\pm$ 2,8	5,9 $\pm$ 2,7	14,6 $\pm$ 10,4	29,6 $\pm$ 3,2	55 $\pm$ 11
Pb <sup>a</sup>	0,47 $\pm$ 0,28	4,1 $\pm$ 1,8	0,58 $\pm$ 0,24	6,7 $\pm$ 4,1	11,8 $\pm$ 4,5	44 $\pm$ 5
Pb <sup>b</sup>	0,12 $\pm$ 0,07	1,3 $\pm$ 0,3	0,33 $\pm$ 0,04	4,1 $\pm$ 3,3	5,8 $\pm$ 1,3	38 $\pm$ 13
Pb <sup>c</sup>	0,60 $\pm$ 0,05	1,6 $\pm$ 0,8	1,1 $\pm$ 0,3	4,8 $\pm$ 3,2	8,1 $\pm$ 1,4	45 $\pm$ 10
Zn <sup>a</sup>	1,4 $\pm$ 0,7	3,0 $\pm$ 1,7	2,2 $\pm$ 0,7	28,0 $\pm$ 19,1	34,6 $\pm$ 19,2	19 $\pm$ 3
Zn <sup>b</sup>	0,59 $\pm$ 0,10	1,9 $\pm$ 0,9	1,5 $\pm$ 0,1	33,5 $\pm$ 18,4	37,5 $\pm$ 12,1	13 $\pm$ 6
Zn <sup>c</sup>	3,9 $\pm$ 0,8	3,7 $\pm$ 1,0	6,3 $\pm$ 3,4	34,1 $\pm$ 11,3	48,1 $\pm$ 16,1	29 $\pm$ 7

<sup>a</sup>Média dos 13 pontos (S1 a S13); <sup>b</sup>Média dos 3 últimos pontos (S11 a S13); <sup>c</sup>Média dos 3 últimos pontos após o acidente ambiental de Mariana (S11a a S13a).

**Tabela 4.** As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em cada fração,  $\sum F1 + F2 + F3 + R$  e  $\sum F1 + F2 + F3$  para a Camada de Lama (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3)

	Camada de Lama				$\sum [F1 + F2 + F3 + R]$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$\sum [F1 + F2 + F3]$ (%)
	Etapas					
	F1 (mg kg <sup>-1</sup> )	F2 (mg kg <sup>-1</sup> )	F3 (mg kg <sup>-1</sup> )	Residual (mg kg <sup>-1</sup> )		
As	0,05 $\pm$ 0,01	5,5 $\pm$ 0,2	9,2 $\pm$ 0,3	19,1 $\pm$ 0,6	33,9 $\pm$ 1,3	44 $\pm$ 7
Cd	0,03 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,02	0,05 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,03	0,21 $\pm$ 0,04	53 $\pm$ 10
Co	0,7 $\pm$ 0,2	5,2 $\pm$ 0,9	0,24 $\pm$ 0,05	1,8 $\pm$ 0,1	8,0 $\pm$ 0,8	77 $\pm$ 10
Cr	1,2 $\pm$ 0,2	2,3 $\pm$ 0,8	3,4 $\pm$ 0,1	15,4 $\pm$ 0,3	22,3 $\pm$ 1,3	31 $\pm$ 12
Cu	1,8 $\pm$ 0,1	1,4 $\pm$ 0,2	1,4 $\pm$ 0,1	3,3 $\pm$ 0,2	7,9 $\pm$ 0,4	58 $\pm$ 6
Ni	0,46 $\pm$ 0,08	0,30 $\pm$ 0,03	1,1 $\pm$ 0,3	4,0 $\pm$ 0,4	5,9 $\pm$ 0,8	32 $\pm$ 9
Pb	2,0 $\pm$ 0,4	1,5 $\pm$ 0,1	2,2 $\pm$ 0,4	8,3 $\pm$ 0,3	14,1 $\pm$ 0,9	41 $\pm$ 7
Zn	4,0 $\pm$ 0,7	1,4 $\pm$ 0,2	4,5 $\pm$ 0,7	30,2 $\pm$ 0,1	40,1 $\pm$ 1,3	25 $\pm$ 8

### 3.2. Análise das amostras de águas

A Tabela 5 mostra a concentração total de As e os parâmetros físico-químicos das amostras de água coletadas no Córrego do Tripuí (S1) e no Rio do Carmo antes (S2-S13) e após (S11a-S13a) a deposição da lama de rejeitos no sedimento. A precisão dos resultados da análise de elementos traço nas amostras de água foi determinada em uma solução padrão multielementar ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ). As recuperações da fortificação variaram de 88 a 104%.

**Tabela 5.** As total e parâmetros físico-químicos relacionados a qualidade da água

	As total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	pH	Potencial Redox (mV)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Oxigênio Dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ )
PAB <sup>a</sup>	< 10	6,0 – 9,0			> 5
Sítios de amostragem					
S1	10,9 ± 0,4	7,8	186	16,1	5,4
S2	34,3 ± 0,5	7,8	215	17,2	5,7
S3	42,6 ± 0,2	6,9	172	18,4	5,6
S4	37,5 ± 0,2	7,7	128	19,0	6,0
S5	35,5 ± 0,8	6,8	173	19,2	5,9
S6	50,4 ± 0,8	7,9	158	20,5	5,4
S7	44,1 ± 0,4	7,2	160	21,8	5,6
S8	39,6 ± 0,8	7,6	212	21,9	6,6
S9	32,5 ± 0,5	7,2	240	23,3	6,9
S10	29,2 ± 0,2	7,7	189	22,9	6,1
S11	12,2 ± 0,2	7,4	205	24,1	5,3
S12	15,2 ± 0,3	7,9	170	16,9	5,1
S13	10,4 ± 0,5	7,4	202	22,6	6,5
S11a	25,0 ± 1,0	7,2	157	22,7	5,3
S12a	23,0 ± 1,5	6,9	178	21,5	5,6
S13a	14,5 ± 2,5	6,9	199	17,8	5,8

<sup>a</sup>Valores estabelecidos pelos Padrões Ambientais Brasileiro (PAB) para águas destinadas ao consumo humano (CONAMA 2005).

Os valores de pH obtidos in situ para os pontos de amostragem S1 a S13 e S11a a S13a variaram de 6,8 a 7,8. Estes resultados estão dentro dos limites normais, ou seja, não violam os limites estabelecidos pela legislação ambiental brasileira (faixa 6 a 9), que são valores adequados para a manutenção da vida aquática.<sup>48</sup> Também pode ser observado que mesmo após a deposição da camada de lama de rejeitos (S11a a S13a), os valores de pH permaneceram dentro da faixa normal. Em relação ao oxigênio dissolvido, todos os

resultados estavam em conformidade com o limite estabelecido pela legislação ambiental brasileira ( $O_2$  com valores superiores a  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ).<sup>48</sup>

Todas as amostras apresentaram concentrações de  $As > 10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , limite máximo estabelecido pela legislação ambiental brasileira<sup>48</sup> para cursos de águas destinados ao consumo humano. Os valores do  $As$  total estão de acordo com o intervalo observado em outras regiões do QF<sup>10,11</sup> e com aqueles verificados em estudos anteriores em amostras de águas superficiais do Rio do Carmo.<sup>11</sup> O SEMAD-IGAM<sup>49</sup> e a Company of Research on Mineral Resources<sup>50</sup> realizaram uma análise da água em novembro e dezembro de 2015, logo após o acidente ambiental, em um ponto de amostragem na confluência do Rio Gualaxo do Norte com o Rio do Carmo, correspondendo aproximadamente ao ponto de amostragem S11. Verificamos que os resultados do presente trabalho são consistentes com relação aos elementos traço, com exceção da diferença encontrada para  $As$ , que em nosso caso foi ligeiramente maior que  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

A diferença encontrada nos resultados para  $As$  pode ser devido às mudanças físico-químicas que ocorreram nas amostras de água no dia da coleta. No entanto, após a deposição da camada de lama de rejeitos no sedimento do Rio do Carmo, houve um aumento na concentração de  $As$  total em amostras de água (S11a-S13a). Como pode ser verificado nos resultados do fracionamento dos elementos traço (Figura 3), suas quantidades aumentaram nas frações disponíveis após a deposição da camada de lama de rejeitos nas amostras de sedimento. Assim, os elementos traço presentes nas frações disponíveis são mais sensíveis às variações das condições ambientais e podem ser mais facilmente remobilizados para o meio aquático. Além disso, o aumento da acidez da água causa a dissolução de estruturas carbonáceas presentes nos leitos dos rios, disponibilizando os elementos traço à água.<sup>10</sup> Os elementos traço  $Cd$ ,  $Co$ ,  $Cr$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Pb$  e  $Zn$  em algumas amostras de água (Tabela 6) coletadas após a deposição da camada de lama também apresentaram valores maiores que os previamente encontrados (primeira coleta), porém foram inferiores ao limite estabelecido pela legislação ambiental brasileira.<sup>48</sup>

Embora a quantidade de  $As$  nas amostras de água da primeira coleta já estivesse acima do limite máximo recomendado pelos padrões ambientais brasileiro<sup>48</sup>, após a deposição da camada de lama de rejeitos houve um aumento em sua concentração, aumentando o risco para a população local. Entre os possíveis contaminantes da água, o arsênio é um dos mais problemáticos, sendo considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos

mais importantes em relação à saúde pública global.<sup>51</sup> O consumo de água contendo arsênio pode causar dermatite, câncer de pele, distúrbios neurológicos, hepatomegalia, problemas cardíacos, cânceres internos e envenenamento.<sup>52,53</sup>

**Tabela 6.** Níveis totais de metais nas amostras de águas

PAB <sup>a</sup>	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$						
	Cd	Co	Cr	Cu <sup>b</sup>	Ni	Pb	Zn
	1	---	50	9	25	30	180
Sítios de amostragem							
S1	0,18 ± 0,05	0,82 ± 0,05	1,4 ± 0,1	0,70 ± 0,19	9,3 ± 0,2	5,1 ± 0,1	52,7 ± 1,5
S2	0,42 ± 0,01	0,75 ± 0,01	5,7 ± 0,2	0,75 ± 0,20	22,6 ± 0,8	8,1 ± 0,5	19,4 ± 0,8
S3	0,24 ± 0,01	0,17 ± 0,05	5,6 ± 0,2	0,41 ± 0,03	11,8 ± 0,5	4,1 ± 0,5	18,8 ± 0,2
S4	0,12 ± 0,01	2,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1	0,93 ± 0,13	4,1 ± 0,3	4,0 ± 0,5	12,5 ± 0,8
S5	0,32 ± 0,05	0,79 ± 0,05	4,6 ± 0,2	0,26 ± 0,03	4,0 ± 0,3	5,0 ± 0,7	22,0 ± 0,8
S6	0,54 ± 0,05	0,35 ± 0,06	4,9 ± 0,2	0,63 ± 0,06	4,7 ± 0,3	1,2 ± 0,1	10,8 ± 0,6
S7	0,53 ± 0,02	0,17 ± 0,02	1,6 ± 0,5	0,39 ± 0,05	2,4 ± 0,2	0,20 ± 0,3	30,4 ± 0,9
S8	0,75 ± 0,02	1,6 ± 0,2	1,2 ± 0,4	0,46 ± 0,06	9,3 ± 0,2	5,3 ± 0,5	12,2 ± 1,0
S9	0,54 ± 0,01	0,55 ± 0,02	1,9 ± 0,2	0,43 ± 0,05	2,1 ± 0,1	0,67 ± 0,06	46,7 ± 0,4
S10	0,47 ± 0,05	0,50 ± 0,05	1,7 ± 0,2	0,20 ± 0,03	2,1 ± 0,5	1,4 ± 0,1	17,7 ± 0,1
S11	0,65 ± 0,02	0,70 ± 0,05	5,0 ± 0,4	0,67 ± 0,13	3,9 ± 0,1	2,3 ± 0,5	2,6 ± 0,4
S12	0,24 ± 0,01	0,30 ± 0,05	4,2 ± 0,4	0,53 ± 0,15	0,39 ± 0,06	0,41 ± 0,08	5,9 ± 0,1
S13	0,16 ± 0,05	1,1 ± 0,2	3,6 ± 0,7	0,91 ± 0,05	0,55 ± 0,06	0,57 ± 0,1	5,7 ± 0,5
S11a	0,50 ± 0,05	2,0 ± 0,5	7,7 ± 0,6	0,44 ± 0,02	4,6 ± 0,4	2,6 ± 0,6	54,6 ± 1,6
S12a	0,35 ± 0,01	2,5 ± 0,5	5,3 ± 0,5	0,42 ± 0,06	1,2 ± 0,3	3,8 ± 0,2	74,0 ± 0,1
S13a	0,30 ± 0,02	1,8 ± 0,3	6,5 ± 0,4	0,46 ± 0,08	1,4 ± 0,6	2,9 ± 0,5	76,9 ± 0,4

<sup>a</sup>Valores estabelecidos pelos Padrões Ambientais Brasileiro (PAB) para águas destinadas ao consumo humano (CONAMA 2005), <sup>b</sup>Cu dissolvido.

---

#### 4. CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou o conteúdo total de elementos traço na água e suas partições no sedimento de amostras coletadas no Córrego do Tripuí e no Rio do Carmo, no Quadrilátero Ferrífero do sudeste do Brasil. O trecho de ~22 km do Rio do Carmo teve a deposição da lama de rejeitos vinda da ruptura da barragem de Fundão. No presente estudo, coletamos amostras neste trecho do Rio do Carmo seis meses antes do acidente ambiental. Assim, para fins de comparação, uma nova coleta foi realizada seis meses após a deposição da lama, o que permitiu verificar mudanças na quantidade total de elementos traço na água e suas partições no sedimento.

Os resultados mostraram que a concentração total de As na água variou de 10,4 a 50,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o Rio do Carmo, excedendo o limite máximo ( $> 10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) definido pela legislação ambiental brasileira. Com base na análise da água, as concentrações de Cd, Cr, Ni, Pb e Zn estudadas estavam abaixo dos limites máximos definidos pelos padrões ambientais brasileiros.

O trecho de ~22 km do Rio do Carmo que recebeu a lama de rejeitos correspondeu aos últimos três pontos de amostragem, onde as concentrações totais de As na água foram 12,2, 15,2 e 10,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 25,0, 23,0 e 14,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , na ausência e presença da lama de rejeitos, respectivamente. Assim, verificou-se que a lama pode potencializar a mobilidade de elementos traço do sedimento para a água.

Análises de sedimentos mostraram que a maior porção de elementos traço extraídos foi associada à fração residual. No entanto, quantidades consideráveis foram extraídas como frações facilmente remobilizadas, indicando potencial para remobilização destes elementos do sedimento para o meio aquático. A mobilidade foi na ordem  $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{As}$ , com os elementos Cd, Cu e Ni sendo preferencialmente associados às frações mais lábeis. Após a deposição da camada de lama de rejeitos nos sedimentos, a porcentagem média de metais extraídos nas frações disponíveis seguiu a mesma ordem decrescente de disponibilidade, mas houve um aumento na concentração de As (20%), Cd (13%), Co (5%), Cr (9%), Cu (11%), Ni (4%), Pb (7%) e Zn (19%) nas frações facilmente disponíveis. Portanto, o aumento na concentração de elementos traço nas frações facilmente disponíveis, que é um risco potencial para a saúde humana, não deve ser ignorado, porque as águas dos rios desta região são destinadas ao consumo humano.

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Marta-Almeida, M.; Mendes, R.; Amorim, F. N.; Cirano, M.; Dias, J. M.; *Mar. Pollut. Bull.* **2016**, *112*, 359.
2. Segura, F. R.; Nunes, E. A.; Paniz, F. P.; Paulelli, A. C. C.; Rodrigues, G. B.; Braga, G. Ú. L.; dos Reis Pedreira Filho, W.; Barbosa, F.; Cerchiaro, G.; Silva, F. F.; Batista, B. L.; *Environ. Pollut.* **2016**, *218*, 813.
3. Carmo, F. F. do; Kamino, L. H. Y.; Junior, R. T.; Campos, I. C. de; Carmo, F. F. do; Silvino, G.; Castro, K. J. da S. X. de; Mauro, M. L.; Rodrigues, N. U. A.; Miranda, M. P. de S.; Pinto, C. E. F.; *Perspect. Ecol. Conserv.* **2017**.
4. IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Ministerio do Meio Ambiente. Diretoria de Proteção Ambiental - DIPRO e Coordenação Geral de Emergências Ambientais - CGEMA. *Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais, Novembro de 2015*, p. 38. Available in. [http://www.ibama.gov.br/phocadownload/noticias\\_ambientais/laudo\\_tecnico\\_preliminar.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/noticias_ambientais/laudo_tecnico_preliminar.pdf), **2015**.
5. Garcia, L. C.; Ribeiro, D. B.; De Oliveira Roque, F.; Ochoa-Quintero, J. M.; Laurance, W. F.; *Ecol. Appl.* **2017**, *27*, 5.
6. Borba, R. P.; Figueiredo, B. R.; Rawlins, B.; Matschullat, J.; *Rev. Bras. Geociências* **2000**, *30*, 558.
7. Mello, J. W. V; Roy, W. R. \*.; Talbott, J. L.; Stucki, J. W.; *J. Soils Sediments* **2006**, *6*, 9.
8. Borba, R. P.; Figueiredo, B. R.; *Rev. Bras. Geociências* **2004**, *34*, 489.
9. Matschullat, J.; Perobelli Borba, R.; Deschamps, E.; Figueiredo, B. R.; Gabrio, T.; Schwenk, M.; *Appl. Geochemistry* **2000**, *15*, 181.

- 
10. Borba, R. P.; Figueiredo, B. R.; Matschullat, J.; *Environ. Geol.* **2003**, *44*, 39.
  11. Varejão, E. V. V.; Bellato, C. R.; Fontes, M. P. F.; Mello, J. W. V.; *Environ. Monit. Assess.* **2011**, *172*, 631.
  12. Devesa-rey, R.; Díaz-fierros, F.; Barral, M. T.; *J. Environ. Manage.* **2010**, *91*, 2471.
  13. Alonso Castillo, M. L.; Vereda Alonso, E.; Siles Cordero, M. T.; Cano Pavón, J. M.; García de Torres, A.; *Microchem. J.* **2011**, *98*, 234.
  14. Ianni, C.; Magi, E.; Soggia, F.; Rivaro, P.; Frache, R.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 203.
  15. Sundaray, S. K.; Nayak, B. B.; Lin, S.; Bhatta, D.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 1837.
  16. Mihajlovic, J.; Stärk, H.-J.; Rinklebe, J.; *Geoderma* **2014**, *228–229*, 160.
  17. Nemati, K.; Bakar, N. K. A.; Abas, M. R.; Sobhanzadeh, E.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 402.
  18. Yildirim, G.; Tokalioğlu, S.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2016**, *124*, 369.
  19. Passos, E. de A.; Alves, J. C.; dos Santos, I. S.; Alves, J. do P. H.; Garcia, C. A. B.; Spinola Costa, A. C.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 50.
  20. Sungur, A.; Soylak, M.; Ozcan, H.; *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2014**, *26*, 219.
  21. Ahumada, I.; Marican, A.; Retamal, M.; Pedraza, C.; Ascar, L.; Carrasco, A.; Richter, P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 721.
  22. Nemati, K.; Kartini, N.; Bakar, A.; Sobhanzadeh, E.; Abas, M. R.; *Microchem. J.* **2009**, *92*, 165.
  23. Abollino, O.; Malandrino, M.; Giacomino, A.; Mentasti, E.; *Anal. Chim. Acta* **2011**, *688*, 104.
  24. Sungur, A.; Soylak, M.; Yilmaz, S.; Özcan, H.; *Environ. Earth Sci.* **2014**, *72*, 3293.
  25. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844.

- 
26. Rauret, G.; López-Sánchez, J. F.; Sahuquillo, a; Rubio, R.; Davidson, C.; Ure, a; Quevauviller, P.; *J. Environ. Monit.* **1999**, *1*, 57.
27. Ure, A. M.; Quevauviller, P.; Muntau, H.; Griepink, B.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 135.
28. Ma, X.; Zuo, H.; Tian, M.; Zhang, L.; Meng, J.; Zhou, X.; *Chemosphere* **2016**, *144*, 264.
29. Prohic, E.; Kniewald, G.; *Mar. Chem.* **1987**, *22*, 279.
30. Zemberyová, M.; Barteková, J.; Hagarová, I.; *Talanta* **2006**, *70*, 973.
31. Donagema, G. K.; Campos, D. V. B. de; Calderano, S. B.; Teixeira, W. G.; Viana, J. H. M.;  
  
*Manual de Métodos de Análise de Solo. 2nd ed.* Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.
32. Mebius, L. J.; *Anal. Chim. Acta* **1960**, *22*, 120.
33. Yeomans, J. C.; Bremner, J. M.; *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **1988**, *19*, 1467.
34. Ruiz, H. A.; *Rev. Bras. Cienc. Solo* **2005**, *29*, 297.
35. Junior, R. a M.; Mimura, A. M. S.; Divino, A. C.; Silva, R. F.; Silva, J. C. J.; Ciminelli, V. S. T.; *Soil Sediment Contam.* **2014**, *23*, 257.
36. Passos, E. D. A.; Alves, J. D. P. H.; Garcia, C. A. B.; Costa, A. C. S. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 828.
37. Rieuwerts, J. S.; Ashmore, M. R.; Farago, M. E.; Thornton, I.; *Sci. Total Environ.* **2006**, *366*, 864.
38. Fernandez, R. O.; Giraldez Cervera, J. V.; Vanderlinden, K.; Carbonell Bojollo, R.; Gonzalez Fernandez, P.; *Water. Air. Soil Pollut.* **2007**, *178*, 229.

- 
39. CONAMA – *Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No. 454*. Brasil: Ministerio do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Brasilia, **2012**.
  40. Guillén, M. T.; Delgado, J.; Albanese, S.; Nieto, J. M.; Lima, A.; De Vivo, B. ;*J. Geochemical Explor.* **2012**, 119–120, 32.
  41. Yang, Y.; Chen, F.; Zhang, L.; Liu, J.; Wu, S.; Kang, M. ;*Mar. Pollut. Bull.* **2012**, 64, 1947.
  42. Kartal, Ş.; Aydin, Z.; Tokalioğlu, Ş. ;*J. Hazard. Mater.* **2006**, 132, 80.
  43. Zhuang, W.; Liu, Y.; Chen, Q.; Wang, Q.; Zhou, F. ;*Ecol. Indic.* **2016**, 69, 252.
  44. Wali, A.; Colinet, G.; Ksibi, M. ;*Environ. Res. Eng. Manag.* **2015**, 70, 14.
  45. Botsou, F.; Sungur, A.; Kelepertzis, E.; Soylak, M. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2016**, 132, 101.
  46. Li, Y.; Cai, X.; Guo, J.; Zhou, S.; Na, P. ;*Appl. Surf. Sci.* **2015**, 324, 179.
  47. Liu, H.; Li, L.; Yin, C.; Shan, B. ;*J. Environ. Sci. (China)* **2008**, 20, 390.
  48. CONAMA – *Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No. 357*. Brasil: Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Brasília., **2005**.
  49. SEMAD-IGAM – *Sistema Estadual de Meio Ambiente - Instituto Mineiro de Gestão das Águas Governo do Estado de Minas Gerais. MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS AGUAS SUPERFICIAIS DO RIO DOCE NO ESTADO DE MINAS GERAIS, RELATORIO TECNICO Acompanhamento da Qualidade das Aguas do Rio Doce Apos o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues - Mariana/MG. 01 DE FEVEREIRO DE 2016, p. 75. Available in. <http://www.igam.mg.gov.br/component/content/article/16/1632-monitoramento-da-qualidade-das-aguas-superficiais-do-rio-doce-no-estadode-minas-gerais>, **2015**.*
  50. CPRM. Servico Geologico do Brasil, 2015. MONITORAMENTO ESPECIAL DO RIO DOCE: RELATORIO 02 Geoquimica. Segunda Campanha de Campo 12 a 23 de novembro de 2015. Belo Horizonte - MG, Brasil. <http://www.cprm.gov.br/>
-

publique/media/RT\_02\_2015\_MONIT\_ESP\_BACIA\_RIO\_DOCE\_v4\_5.pdf.,  
**2015.**

51. WHO; *3rd ed. World Heal. Organ. Geneva* **2004.**
52. Marques Neto, J. O.; Bellato, C. R.; Milagres, J. L.; Pessoa, K. D.; De Alvarenga, E. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 121.
53. Shevade, S.; Ford, R. G.; *Water Res.* **2004**, *38*, 3197.

**CAPÍTULO II****ARSÊNIO E METAIS TRAÇO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DO RIO DAS VELHAS, SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS****RESUMO**

Este estudo foi realizado na Bacia do Rio das Velhas, nos municípios de Rio Acima, Nova Lima, Raposos e Sabará, à montante da cidade de Belo Horizonte no Estado de Minas Gerais, Brasil. O Rio das Velhas fornece água para o suprimento público para grande parte dessa região. As atividades de mineração de ouro e ferro no Rio das Velhas produzem quantidades consideráveis de sólidos suspensos, bem como metais, para o sistema hidrológico da região. Assim, o presente estudo determinou as concentrações de arsênio e metais traço nas águas e sua distribuição e mobilidade em sedimentos pelo método de extração sequencial BCR. As concentrações de arsênio nas amostras de água variaram entre 78,1 e 85,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , excedendo 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  (limite máximo permitido pela legislação ambiental brasileira para água destinada ao consumo humano, CONAMA 357/2005). A extração sequencial do sedimento apresentou quantidades consideráveis de As (20%), Cd (55%), Co (56%), Cr (16%), Cu (23%), Ni (29%), Pb (47%) e Zn (71%) associado às frações geoquímicas consideradas potencialmente disponíveis para o meio aquático. A presença dos elementos nestas frações pode indicar risco ecotoxicológico e potenciais riscos à saúde da população local.

**Palavras-chave:** extração sequencial BCR, fracionamento, arsênio, metais traço, disponibilidade

## 1. INTRODUÇÃO

A Bacia do Rio das Velhas é uma área de grande importância socioeconômica, uma vez que fornece água para toda a região metropolitana da cidade de Belo Horizonte, para fins que incluem o consumo humano, usos agrícolas e industriais. A parte mais alta da bacia é uma região de nascentes, localizada a sudeste do Quadrilátero Ferrífero (QF), onde no passado houve intensa atividade de mineração gerando efluentes com alto teor de sólidos suspensos e várias espécies metálicas.<sup>1,2</sup> A região do QF tem sido explorada desde meados do século XVII, com a liberação histórica de metais nos cursos de água que drenam a região.<sup>3</sup> Na Bacia do Rio das Velhas, o arsênio (As) foi encontrado em águas superficiais em concentrações que excedem os limites estabelecidos pela legislação brasileira para águas Classe 2, destinadas ao consumo humano. Em algumas partes do QF, a concentração de As em águas superficiais chegaram a  $414 \mu\text{g L}^{-1}$ .<sup>4</sup>

A contaminação antrópica na região de Nova Lima foi investigada por Matschullat *et al.*<sup>3</sup> que determinaram os níveis de As na urina de crianças entre 7 e 12 anos. Os valores obtidos foram entre 2 e  $106 \mu\text{g L}^{-1}$ , com 22% das crianças apresentando concentrações acima de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ .

A presença de arsênio nos sedimentos do QF tem sido estudada durante várias décadas.<sup>5-9</sup> Borba *et al.*<sup>9</sup> relataram concentrações superiores a  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$  nos sedimentos do Rio das Velhas entre os anos de 1997 e 1998. Deschamps *et al.*<sup>5</sup> estudaram este mesmo rio e encontraram valores de até  $3300 \mu\text{g g}^{-1}$  entre os anos de 1998 e 2003. Esses valores encontrados mostraram que em sedimentos dessa região, o arsênio estava presente em concentrações muito superiores a  $17,0 \mu\text{g g}^{-1}$  (Nível 2) estabelecido na Resolução CONAMA nº 454 (2012).<sup>10</sup> Além do arsênio, quantidades de Cd ( $5,9-6,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Co ( $29,9-48,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cr ( $61,7-102,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cu ( $24,3-34,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ni ( $22,0-69,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pb ( $21,9-37,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Zn ( $33,1-77,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em sedimentos também foram encontrados nesta região.<sup>8</sup>

A maioria dos estudos de monitoramento ambiental desta região têm se preocupado apenas com a investigação do conteúdo total de metais nos sedimentos. No entanto, não pode fornecer informações suficientes sobre a mobilidade, disponibilidade e toxicidade dos metais. A especiação de metais em sedimentos é, portanto, um fator crítico na avaliação dos impactos ambientais potenciais.<sup>11-13</sup> Especiação química pode ser definida como o processo de identificação e quantificação de diferentes espécies, formas ou fases de substâncias químicas presentes em um material.<sup>14</sup>

Procedimentos de extração sequencial são amplamente utilizadas para investigar a associação entre metais traço e as diferentes frações minerais e orgânicas dos sedimentos.<sup>15,16</sup> Os resultados encontrados, quando aplica-se o procedimentos de extração sequencial, podem ser usados para prever o potencial de mobilidade e disponibilidade de arsênio e dos metais traço.<sup>15-18</sup> A vantagem dos procedimentos de extração sequencial é o fornecimento de informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade físico-química e biológica, além da mobilidade e transporte de elementos traço.<sup>19-24</sup> A extração sequencial utiliza reagentes para simular a lixiviação sucessiva de elementos traço nas frações geoquímicas específicas e vários protocolos diferentes são propostos na literatura. O primeiro, desenvolvido por Tessier *et al.*<sup>25</sup>, onde se propôs uma extração em cinco etapas para estabelecer as diferentes frações às quais os elementos estariam ligados. Autores subsequentes, incluindo Ure *et al.*<sup>26</sup> e Rauret *et al.*<sup>27</sup>, adaptaram este protocolo usando outros reagentes ou adicionando ou reduzindo o número de etapas para melhorar a eficiência e a seletividade do protocolo. No entanto, os protocolos de extração sequencial são criticados quanto à falta de seletividade e a dificuldade da quantificação dos elementos traço, devido as suas baixas concentrações nas frações dos sedimentos.<sup>28</sup>

Neste estudo, o procedimento de extração sequencial sugerido pela Community Bureau of Reference (BCR) foi aplicado em amostras de sedimentos coletadas ao longo de um trecho de ~40 km do Rio das Velhas, nos municípios de Rio Acima, Nova Lima, Raposos e Sabará. No método BCR, as frações operacionalmente definidas como solúveis em ácido, redutíveis e oxidáveis, são obtidas por sucessivos ataques químicos utilizando na primeira etapa solução de ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup>, na segunda etapa cloridrato de hidroxilamina, 0,5 mol L<sup>-1</sup>, na terceira etapa solução de 8,8 mol L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio e, posteriormente, acetato de amônio 1,0 mol L<sup>-1</sup> e finalmente o resíduo da etapa 3 é digerido com água régia e identificado como fração residual.

Portanto, este estudo teve como objetivos: (i) determinar as concentrações totais de arsênio e metais traço (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em sedimentos coletados ao longo do Rio das Velhas; (ii) avaliar a mobilidade desses elementos através de estudos de fracionamento aplicando o método BCR; e (iii) determinar as concentrações totais desses elementos em amostras de água.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1. Área sobre estudio**

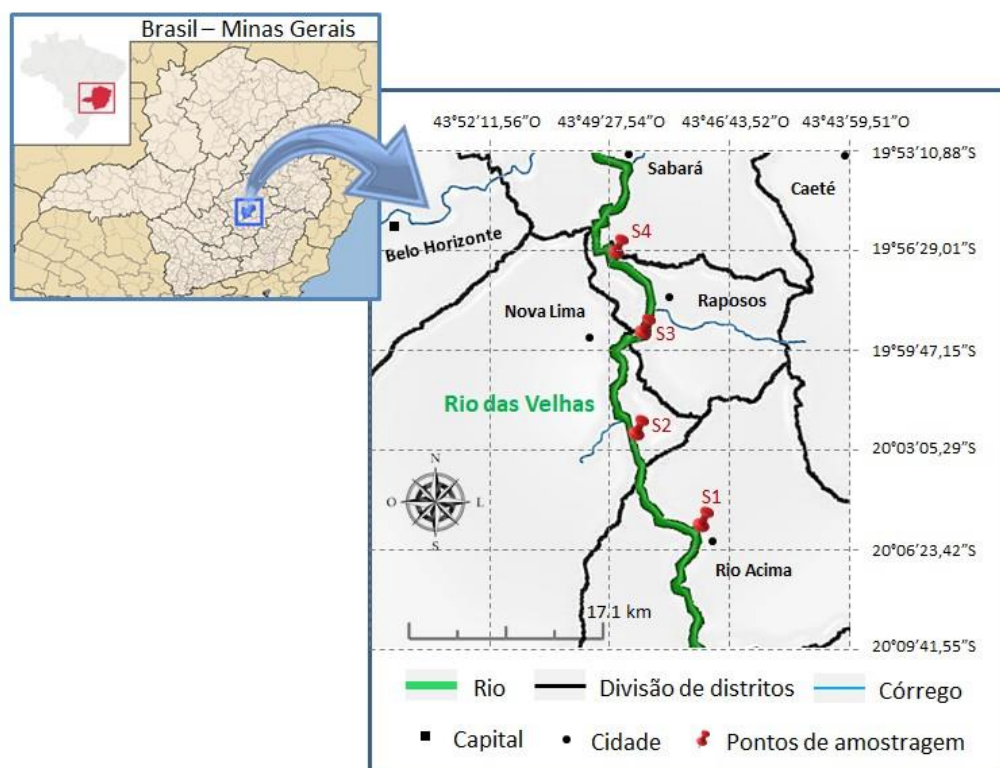
O estado de Minas Gerais representa um dos maiores potenciais minerários do país. Conseqüentemente, os problemas ambientais resultantes dessa atividade extrativo-mineral na região são extremamente relevantes. Dentro deste contexto, no Quadrilátero Ferrífero (QF), onde há uma parte expressiva das atividades de mineração do estado, os problemas ambientais são um impacto ainda mais acentuado nos recursos hídricos. O QF é uma região montanhosa que apresenta concentrações econômicas de ferro, ouro, manganês, alumínio e topázio.<sup>1</sup>

O Rio das Velhas é o maior afluente da Bacia do Rio São Francisco, com origem no município de Ouro Preto. Desagua no Rio São Francisco, a jusante da barragem de Três Marias. Tem um comprimento de cerca de 761 km, uma largura média de 38,4 m, e drena uma área de 29.173 km<sup>2</sup>. A maior porção da Bacia do Rio das Velhas, região de nascentes, localizada a sudeste do QF, apresenta intensa atividade de mineração e conseqüente geração de efluentes com altos teores de sólidos suspensos e diferentes espécies metálicas. É área também de grande importância socioeconômica, pois proporciona água para toda a região metropolitana de Belo Horizonte, em diversas modalidades, como para consumo humano, uso agrícola e industrial. Atualmente, o Rio das Velhas fornece água para mais de dois milhões de pessoas, de um ponto de captações no distrito de Bela Fama (20°00'15.70 "S, 43°49'53.20" O), no município de Nova Lima, operado pela Companhia Mineira de Saneamento (COPASA). Essa água responde por aproximadamente 60% do abastecimento de água da Região Metropolitana de Belo Horizonte e é distribuída para os municípios de Belo Horizonte, Nova Lima, Raposos, Ribeirão das Neves, Sabará e Santa Luzia.

## **2.2. Coleta e preparação das amostras**

Quatro amostras de água e sedimentos (S1 a S4) foram coletadas ao longo de um trecho de ~40 km do Rio das Velhas, em 7 de julho de 2016, nos municípios de Rio Acima, Nova Lima, Raposos e Sabará (Figura 1). As amostras de água foram coletadas em cada ponto de amostragem, em áreas remanso, utilizando frascos de 1000 mL de politetrafluoroetileno previamente lavados e enxaguados com água. As amostras foram acidificadas para pH 2 com ácido nítrico, e imediatamente transportadas até o laboratório, onde foram mantidas refrigeradas a 4 °C até a análise. Para amostragem de sedimentos, foram escolhidas áreas de remanso, onde a menor energia do sistema fluvial favorece a deposição de material mais fino e, portanto, de maior interesse para avaliação ambiental do

comportamento dos elementos químicos.<sup>1</sup> Cerca de 2 kg de amostras de sedimentos (0-20 cm) foram coletadas em cada segmento fluvial, de acordo com as recomendações do USGS<sup>29</sup>, utilizando um amostrador de polietileno fabricado em laboratório (pá de plástico). As amostras de sedimento foram transferidas para sacos plásticos e transportadas para o laboratório, onde foram secas naturalmente, peneiradas (< 2 mm), cuidadosamente moídas em um almofariz de porcelana e homogeneizadas. Nenhum conservante foi adicionado aos sedimentos. Parte das amostras (< 2 mm) foi submetida a caracterização física e química e parte foi peneirada a < 1 mm para o fracionamento químico.



**Figura 1.** Localização dos pontos de amostragem.

### 2.3. Reagentes e vidrarias

Os frascos de amostras e a vidraria foram imersos, antes da data de amostragem, em ácido nítrico a 10% (v/v) durante 48 horas e foram depois lavados com água deionizada de elevada pureza obtida de um sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). Todos os

reagentes utilizados foram de grau analítico. Uma solução padrão estoque multielementar contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de As e metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foi obtida da Perkin Elmer. HNO<sub>3</sub> (Fluka) ultrapuro 69,5% (m/m) foi utilizado para preparar todas as soluções padrão, para a preservação e diluição das amostras.

## **2.4. Instrumentação**

A análise de arsênio e metais traço foi realizada usando um ICP-MS (modelo NexION 300D, Perkin Elmer) em modo de discriminação de energia cinética (KED) com gás hélio. Os parâmetros instrumentais do ICP-MS são apresentados no Anexo B. Todos os isótopos foram selecionados em função de sua abundância natural e possibilidade de interferência espectral. Padrões multielementares foram usados para construir a curva de calibração linear. Todas as determinações foram feitas empregando condições otimizadas previamente estabelecidas.

Utilizou-se um medidor portátil de pH, potencial redox e temperatura (WTW, modelo 340i) e um medidor portátil de oxigênio dissolvido (OD) (HANNA, modelo HI-9142) para caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras de água. Uma balança analítica (AB204-S; METTLER TOLEDO, Brasil), uma centrífuga Fanen 315 (São Paulo, Brasil) e um forno de micro-ondas Milestone Ethos 1 para digestão ácida de tubo fechado (Milestone, Sorisole, Itália) também foram utilizados.

## **2.5. Procedimento analítico**

### **2.5.1. Caracterização físico-química e mineralógica das amostras**

O potencial redox, pH, temperatura e OD foram determinados por meio de dispositivos portáteis para caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras de água no campo. A análise do arsênio e metais traço nas amostras de água foi feita pela adição de 5 mL de ácido nítrico concentrado a 45 mL de água não filtrada. A mistura foi digerida em um forno de micro-ondas, elevando a temperatura para 160 °C em 10 min (1.000 W) e mantendo essas condições por 10 min. Após digestão, as alíquotas foram filtradas em balões volumétricos de 50 mL e o volume completado com água purificada (Milli-Q). Para a análise

de Cu dissolvido, as amostras foram filtradas através de um papel de filtro de acetato de celulose com um tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . A determinação de arsênio e dos metais traço foi realizada usando um ICP-MS.

Para a caracterização físico-química das amostras de sedimento, os procedimentos incluíram pH, capacidade de troca catiônica (CTC), determinação da matéria orgânica, análise granulométrica e difração de raios-X. As amostras de sedimento foram peneiradas (< 2 mm) e submetidas à caracterização físico-química. O pH foi determinado em uma razão 1:2.5 sedimento: água deionizada e KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; a acidez potencial (H + Al) foi extraída com tampão Ca(OAc)<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a pH 7,0, e quantificado por titulação com NaOH 0,0606 mol L<sup>-1</sup>. Os teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e P, Na e K foram extraídos com Mehlich-1.<sup>31</sup> A CTC efetiva foi calculada pela soma dos cátions (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>) e a CTC potencial a pH 7,0 foi estimada pela soma de bases (SB) e a acidez potencial. A matéria orgânica foi determinada de acordo com o método de titulação Walkley–Black<sup>32</sup> por oxidação úmida com K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,167 mol L<sup>-1</sup> na presença de ácido sulfúrico com aquecimento externo.<sup>33</sup> A análise granulométrica, proporção de diferentes tamanhos de partículas, foi realizada pelo método de pipeta e peneiramento.<sup>31,34</sup>

Os difratogramas foram obtidos por difração de raios X em pó, realizada em um difratômetro X'Pert PRO, Panalytical equipado com tubo de cobalto (Co-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1,790269 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV e 40 mA. A varredura foi realizada utilizando o método passo-a-passo, no intervalo entre 4° e 50°, 2 $\theta$ , com incremento de 0,05° e tempo de 1 s por passo.

## 2.6. Procedimento de extração sequencial BCR

O fracionamento de As e dos metais traço nas diferentes frações de sedimento foi determinado usando o procedimento de extração sequencial BCR descrito por Ure *et al.*<sup>26</sup> e Rauret *et al.*<sup>27</sup> (Anexo B), empregando porções de ~0,8000 g de sedimento peneirado a < 1 mm, onde foram transferidos para tubos de centrífuga de 50 mL. No final de cada etapa, os extratos foram separados dos sólidos residuais por centrifugação durante 20 min a 3000 rpm. O resíduo foi lavado pela adição de 16 mL de água e agitação durante 15 min, seguido de centrifugação da suspensão resultante. O sobrenadante foi decantado e descartado. Na quarta etapa, o resíduo foi submetido à digestão pseudototal pela adição de 12 mL de água régia e aquecimento em forno de micro-ondas, aumentando a temperatura para 200 °C em 10 min (com potência de 1.200 W) e mantendo-se a temperatura final por 15 min.

O mesmo processo de digestão foi aplicado a 0,5000 g de sedimento integral (não submetido às etapas de extração), a fim de determinar o conteúdo pseudototal (PT) dos analitos. Para cada etapa do procedimento BCR, e após a digestão pseudototal, as concentrações dos elementos foram determinadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Padrão interno (Rh 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e célula de colisão (He > 99,999%) foram utilizados durante as determinações para evitar interferências.

## **2.7. Controle de qualidade da análise do arsênio e dos metais traço**

O cálculo dos limites de detecção (LD) para o método BCR foi baseado na expressão  $3s/b$ , onde  $s$  é o desvio padrão do branco e  $b$  é a inclinação do gráfico de calibração.<sup>34</sup> Os valores de LD variaram de 0,01  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Co) a 0,09  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Zn) (Anexo B). Os coeficientes de correlação linear ( $r$ ) das curvas de calibração foram maiores que 0,998 para todos os elementos estudados (Anexo B). Esses limites de detecção são considerados aceitáveis para análises gerais em estudos ambientais,<sup>16,30</sup> e são comparáveis àqueles obtidos em trabalhos anteriores utilizando material semelhante.<sup>19,35,36</sup>

O material de referência SRM 2704 do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST; Buffalo River Sediment) foi submetido às etapas do método de extração BCR. A capacidade de recuperação do método foi avaliada pela relação entre a soma do conteúdo extraído nas etapas do BCR e os valores certificados. A precisão e os efeitos de interferência foram avaliados usando material de referência SRM 2704 e experimentos de adição e recuperação. Experimentos de adição e recuperação foram realizados utilizando três níveis de concentração (10  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 25  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).<sup>35</sup> Para a realização desses procedimentos, uma amostra selecionada aleatoriamente (S2) foi digerida com água régia em forno de micro-ondas mantendo as mesmas condições descritas acima e subsequentemente analisada por ICP-MS.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **3.1. Análise do sedimento**

##### **3.1.1. Caracterização físico-química e mineralógica**

As características físico-químicas das amostras de sedimento (S1 a S4) coletadas ao longo do Rio das Velhas são apresentadas na Tabela 1. Os resultados mostraram uma predominância da fração areia, em relação às frações silte e argila, para as amostras S1, S3 e

S4, enquanto a amostra S2 mostrou predomínio da fração silte. Os valores negativos de  $\Delta\text{pH}$  (Tabela 1), obtidos pela diferença entre o pH em  $\text{H}_2\text{O}$  e o pH em KCl, indicaram uma prevalência de cargas negativas na superfície das partículas dos sedimentos, o que poderia permitir a adsorção de elementos traço.<sup>8</sup> As amostras de sedimento apresentaram baixa capacidade de troca catiônica (CTC), o que pode ser explicado pela prevalência absoluta da fração de areia.

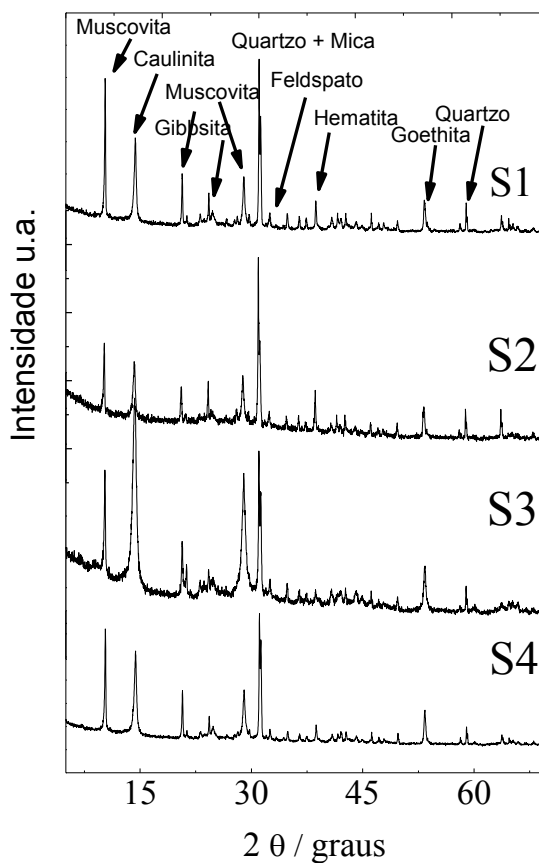
O conteúdo de matéria orgânica mostrado na Tabela 1 variou de 8,5 a 12,2  $\text{mg g}^{-1}$ . A presença de matéria orgânica é responsável pela capacidade de interação com outros componentes e por alterar as propriedades físicas, químicas e biológicas de solos e sedimentos. Além disso, a matéria orgânica pode causar a imobilização ou a liberação de elementos tóxicos às plantas, influenciando na mobilidade, disponibilidade, volatilidade e biodegradabilidade de moléculas orgânicas e inorgânicas.<sup>7</sup>

Os difratogramas de raios X das amostras de sedimento (Figura 2) revelaram a presença de minerais secundários (caulinita, gibbsita, goethita e hematita), também indicativos de boa capacidade de retenção de elementos traço nas superfícies de óxidos de ferro e alumínio.<sup>8,35</sup>

**Tabela 1.** Caracterização dos sedimentos coletados ao longo do Rio das Velhas

Amostras	Coordenadas (S/O)	Matéria Orgânica (mg g <sup>-1</sup> )	pH		$\Delta$ pH	CTC <sup>a</sup> Total <sup>b</sup>	CTC <sup>a</sup> Efetiva <sup>a</sup>	Granulometria (%)			
			H <sub>2</sub> O	KCl				Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila
S1	20°05'56.00" / 43°47'29.62"	8,5	6,20	6,49	-0,29	2,23	1,73	4	54	30	12
S2	20°02'52.72" / 43°49'10.91"	8,5	5,96	6,52	-0,56	2,63	1,33	2	16	65	17
S3	19°59'05.30" / 43°48'55.41"	12,2	5,63	6,43	-0,80	2,50	2,00	23	41	25	11
S4	19°56'53.32" / 43°49'20.45"	9,8	6,61	6,78	-0,17	3,55	3,35	59	11	20	10

<sup>a</sup> CTC capacidade de troca catiônica (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), <sup>b</sup>CTC potencial a pH 7,0



**Figura 2.** Difratoformas de raios X da fração silte das amostras de sedimentos. Sítios de amostragem S1 a S4.

### 3.1.2. Concentrações totais de arsênio e metais traço

A Tabela 2 mostra as concentrações de arsênio e os metais traço para as amostras de sedimentos. Houve grandes variações nas concentrações de As ( $30,8\text{-}206,70 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cr ( $133,2\text{-}302,50 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ni ( $45,5\text{-}140,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Zn ( $20,5\text{-}89,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ). As maiores concentrações encontradas foram para Cr no ponto S4 ( $302,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e As no ponto S3 ( $206,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Tabela 2.** Arsênio e metais traço em amostras de sedimentos do Rio das Velhas

Amostras	Concentração de As e metais traço em (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>							
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
TEL <sup>b</sup>	5.9	0.6		37.3	35.7	18	35	123
PEL <sup>c</sup>	17	3.5	---	90	197	35.9	91.3	315
S1	30,80 ± 0,28	6,30 ± 0,10	19,25 ± 0,11	133,15 ± 0,35	28,70 ± 0,70	45,50 ± 0,60	4,45 ± 0,10	20,50 ± 0,40
S2	44,65 ± 0,13	5,80 ± 0,50	20,20 ± 0,60	151,50 ± 0,37	55,05 ± 0,95	53,45 ± 0,29	11,20 ± 0,15	23,20 ± 0,17
S3	206,70 ± 1,25	6,15 ± 0,50	27,35 ± 0,11	186,55 ± 0,33	62,85 ± 0,65	72,15 ± 0,27	4,75 ± 0,10	53,15 ± 0,25
S4	131,60 ± 0,50	6,75 ± 0,50	56,30 ± 0,12	302,50 ± 2,57	58,25 ± 0,95	140,10 ± 0,31	5,50 ± 0,50	89,80 ± 1,40

<sup>a</sup>Média de 3 repetições ± desvio padrão; <sup>b,c</sup>Valores máximos de As e metais traço (em mg kg<sup>-1</sup>) estabelecidos pelo Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) e Resolução 454/12 do CONAMA para sedimentos a serem dragados. TEL, Nível de efeito limiar – Nível 1; PEL, Nível de efeito provável - Nível 2.

A legislação brasileira não estabelece concentrações máximas admissíveis dos elementos estudados nos sedimentos. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na Resolução 454, de 1º de novembro de 2012<sup>10</sup>, que estabelece diretrizes gerais e procedimentos mínimos para avaliação de sedimentos a serem dragados, adota os critérios estabelecidos pelo Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME)<sup>36</sup> para arsênio, metais traço e compostos orgânicos, a fim de proteger a vida aquática. O Nível 1 do CONAMA<sup>10</sup> corresponde ao TEL (nível de efeito limiar) do índice CCME. Danos ambientais não são esperados para valores abaixo do Nível 1. Os valores entre o Nível 1 e o Nível 2 indicam efeitos adversos ocasionais. O Nível 2 corresponde ao PEL (nível de efeitos provável) do índice CCME.<sup>36</sup> Valores acima do Nível 2 frequentemente têm efeitos adversos no meio ambiente.<sup>36</sup>

As concentrações de As, Cd, Cr e Ni ficaram acima do PEL (Nível 2) em todas as amostras avaliadas (Tabela 2), implicando na possibilidade de efeitos biológicos adversos. Para o cobre, as amostras de sedimento mostraram concentrações deste elemento abaixo do nível mais baixo (S1), ou entre os limites inferior e superior (S2-S4). Apenas Pb e Zn estavam presentes em concentrações consideradas raramente associadas a efeitos biológicos adversos para todas as amostras. Não há valores estabelecidos para o Co. Trabalhos anteriores na região do QF também mostrou conteúdo de arsênio acima dos valores TEL e PEL.<sup>1,6</sup> As concentrações de Pb e Zn nos sedimentos não apresentam risco ecotoxicológico, de acordo com os valores PEL e TEL. No entanto, esta abordagem não considera as distribuições dos elementos entre as diferentes frações dos sedimentos. O uso do método de extração sequencial BCR proporciona uma melhor avaliação dos riscos ecológicos e toxicológicos e mostra que Pb e Zn presentes em concentrações significativas em frações de sedimentos potencialmente disponíveis.

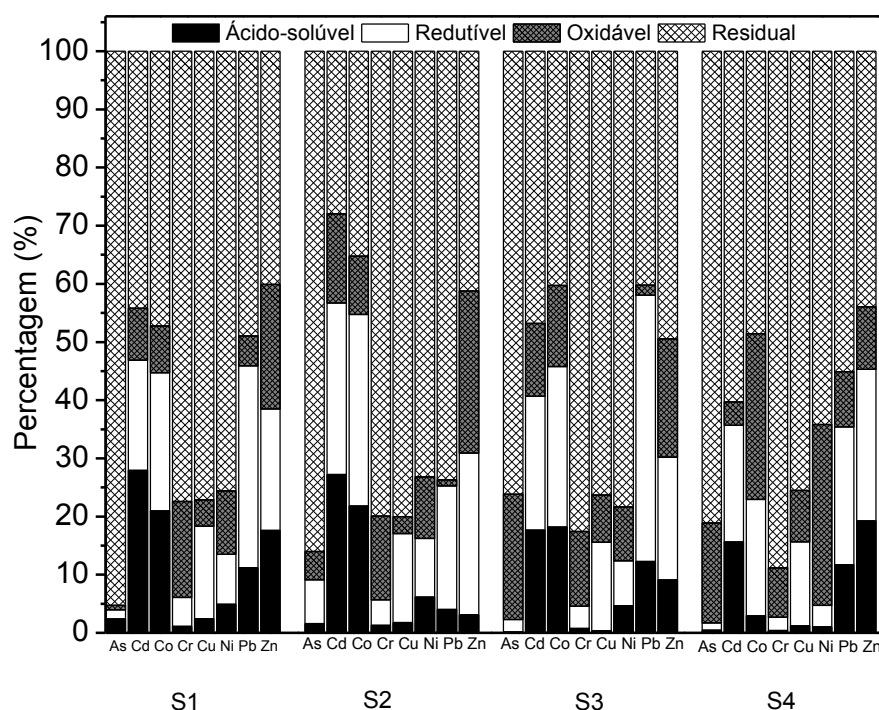
### **3.1.3. Fracionamento**

O procedimento de extração sequencial BCR permitiu a determinação da distribuição do arsênio e metais traço entre as diferentes frações geoquímicas, refletindo as proporções relativas de cada metal transportado por diferentes mecanismos químicos.<sup>8,18,20,37</sup>

A fração solúvel em ácido (F1) mostra a quantidade de cada elemento que seria liberado no ambiente se as condições se tornassem mais ácidas. É a fração com maior ligação

labial ao sedimento e, portanto, apresenta o maior risco ambiental. A fração redutível (F2) representa teoricamente o teor de cada metal ligado aos óxidos de ferro e manganês que seriam liberados se o sedimento fosse submetido a condições mais redutoras. A fração oxidável (F3) reflete a quantidade de metal ligado à matéria orgânica e sulfetos, que seriam liberados se as condições se tornassem oxidantes. Tal mudança pode ocorrer durante a dragagem. A fração residual (R) contém os metais com a mais forte associação com as estruturas cristalinas dos minerais e, portanto, os mais difíceis de separar dos sedimentos.<sup>15,18,19,23</sup>

Os resultados do fracionamento de arsênio e dos metais traço são mostrados na Figura 3 e no Anexo B. Em geral, os elementos químicos, nas quatro frações dos sedimentos, apresentam um comportamento semelhante, sendo a fração residual a mais significativa e a fração oxidável a menos expressiva.



**Figura 3.** Fracionamento de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos do Rio das Velhas.

Na fração F1, as proporções dos elementos As, Cr, Cu e Ni foram relativamente baixas (< 10%), enquanto os maiores percentuais foram encontrados para Cd (1,5-25,3%), Co (1,2-21,8%), Pb (2,7-17,2%) e Zn (3,1-19,2%). A presença desses metais na fração F1

reflete sua maior mobilidade e o maior risco que poderiam apresentar ao ambiente.<sup>34,37-42</sup> Isso implica que as espécies tóxicas Cd, Pb e Zn poderiam ser potencialmente prejudiciais à biota aquática, uma vez que eles poderiam ser remobilizados sob variações das condições ambientais.<sup>39,42-45</sup>

Na fração (F2), Co, Cu, Pb e Zn apresentaram percentuais relativamente elevados (> 10%), representando médias de 19,1, 11,3, 26,9 e 22,7% das concentrações totais de Co, Cu, Pb e Zn, respectivamente. Devido às suas grandes áreas de superfície, disponíveis para adsorção, os hidróxidos de Fe e Mn contidos nesta fração podem prontamente adsorver estes metais.<sup>39</sup> Os metais adsorvidos podem ser potencialmente convertidos em formas disponíveis, após alterações no potencial redox ou pH do meio.<sup>39,46</sup>

Na fração (F3), Co e Zn apresentaram percentuais superiores a 10% para a maioria dos pontos de amostragem. Em média, 24,4% de Co e 25,9% de Zn foram encontrados nesta fração, com intervalos de 8,0-70,1% para o Co e 10,8-47,4% para o Zn. A associação desses metais com a matéria orgânica deve-se à alta afinidade dos elementos pelas substâncias húmicas presentes na matéria orgânica.<sup>46</sup> Esses metais são fortemente complexados em sedimentos e podem ser liberados após a degradação da matéria orgânica ou oxidação de sulfetos em sulfatos.<sup>39</sup>

A fração residual (R) corresponde à fração dos elementos que permaneceram ocluídos como constituinte das estruturas cristalinas dos minerais primários. Esta fração é considerada estável, não disponível e sem potencial para liberação no meio aquático, sendo extraída na etapa final do procedimento, por digestão em água régia. Para todos os elementos estudados, exceto Cd e Co, a fração residual apresentou os maiores percentuais (acima de 50%). As grandes quantidades de metais nessa fração mostraram que estavam ligadas às redes cristalinas de minerais primários e secundários e difíceis de remobilizar para o meio aquático.<sup>39,46</sup>

#### **3.1.4. Disponibilidade de As e dos metais traço**

As frações de sedimento obtidas usando o método de extração sequencial BCR refletem os mecanismos pelos quais os metais estão associados ao sedimento.<sup>16,19,28</sup> Os metais extraídos na primeira fração (F1) correspondem àqueles que são fracamente adsorvidos ou associados a carbonatos. Na segunda fração (F2) estão aquelas associadas aos óxidos de Fe e Mn e na terceira fração (F3) aquelas associadas a sulfetos e minerais orgânicos derivados de formações geológicas naturais, que podem conter metais traço dentro de suas estruturas cristalinas.<sup>16,18,37</sup>

As concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (em mg/kg) foram obtidas para cada etapa do método de extração sequencial BCR, juntamente com a soma das quatro frações (F1 + F2 + F3 + R) e as porcentagens (%) dos oito elementos extraídos das frações mais lábeis (F1 + F2 + F3), sendo apresentadas na Tabela 3. Os resultados mostraram que as maiores quantidades de Zn, Co, Cd, e Pb estavam presentes nas frações lábeis (F1 + F2 + F3), com valores médios de 71, 56, 55 e 47%, respectivamente, do conteúdo total.

A porcentagem do As e dos metais traço extraídos foi calculada a partir da razão entre a concentração do elemento em cada fração e a soma das concentrações em todas as frações. A fração solúvel em ácido (F1) foi a que apresentou os menores conteúdos, exceto Cd e Pb, sendo as frações redutíveis (F2), oxidáveis (F3) e residuais (R) as mais significativas. Isso pode ser visto na Figura 3, que ilustra os resultados das porcentagens de cada elemento extraído em cada fração, para as amostras de sedimentos.

Estudos anteriores na região do QF também mostraram altos teores de arsênio e metais traço presentes na fração de sedimentos mais lábeis.<sup>1,8</sup> Estudos também mostraram que o Zn é fracamente adsorvido (retido na superfície do sedimento por fraca interação eletrostática); os óxidos de Fe e Mn são importantes sequestrantes de Pb, e que os outros metais estudados estão menos disponíveis para o sistema aquático desta região.<sup>1,8,20</sup> A presença desses elementos nas frações lábeis é indicativo de alto risco potencial de contaminação da biota aquática, uma vez que pequenas mudanças nas condições ambientais, como pH ou potencial redox do meio, poderiam levar à remobilização dos elementos do sedimento para o meio aquático.<sup>8,19,23</sup>

**Tabela 3.** Resultados obtidos para a concentração média de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em cada fração,  $\Sigma F1 + F2 + F3 + R$  e  $\Sigma F1 + F2 + F3$  para amostras de sedimentos do Rio das Velhas

	F1 (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	F2 (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	F3 (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Residual (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Sigma F1 + F2 + F3 + R$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$\Sigma F1 + F2 + F3$ (%)
As	0,56 ± 0,15	2,51 ± 1,39	17,69 ± 16,54	84,09 ± 50,92	104,86 ± 53,56	20 ± 2
Cd	1,25 ± 0,25	1,31 ± 0,15	0,58 ± 0,20	2,62 ± 0,64	5,75 ± 0,17	55 ± 1
Co	3,95 ± 1,28	7,41 ± 1,16	5,33 ± 4,10	13,04 ± 5,00	29,73 ± 6,69	56 ± 3
Cr	1,32 ± 0,19	6,01 ± 0,36	20,57 ± 1,95	144,16 ± 52,36	172,06 ± 52,40	16 ± 2
Cu	0,44 ± 0,32	6,46 ± 0,98	2,67 ± 1,33	32,96 ± 5,61	42,53 ± 5,86	23 ± 9
Ni	2,47 ± 0,66	4,82 ± 0,45	14,69 ± 13,77	52,71 ± 17,24	74,68 ± 22,08	29 ± 5
Pb	0,54 ± 0,06	2,37 ± 0,55	0,21 ± 0,16	3,45 ± 2,70	6,57 ± 2,76	47 ± 7
Zn	6,38 ± 5,26	16,73 ± 10,00	8,79 ± 1,18	13,11 ± 8,49	45,01 ± 14,18	71 ± 8

<sup>a</sup>Média de 3 repetições ± desvio padrão.

### 3.1.5. Avaliação da capacidade de recuperação do Método BCR

A digestão pseudototal (PT) do sedimento foi realizada com água régia. Este tipo de digestão não libera a fração de elementos traço presentes na estrutura cristalina dos minerais silicatados. No entanto, esta análise é útil para o cálculo da porcentagem de recuperação (a razão entre a soma das concentrações obtidas nas etapas F1, F2, F3 e R e a concentração pseudototal), que fornece uma verificação interna da eficiência de extração.

Os resultados da digestão pseudototal das amostras de sedimento com água régia são mostrados na Tabela B4. Percentuais de recuperação aceitáveis foram obtidos para o método BCR, variando de 76 a 115%. A aplicação deste método ao material de referência NIST SRM 2704 (Anexo B) também mostrou recuperações satisfatórias em relação aos valores certificados: As (95%), Cd (81%), Co (87%), Cr (98%), Cu (99%), Ni (94%), Pb (93%) e Zn (95%). Muito boa concordância também foi alcançada, sem diferenças significativas entre os valores no nível de confiança de 95% (teste-t). Recuperações maiores que 97% e menores que 105% foram obtidas nos experimentos de recuperação de adição realizadas na amostra S2 usando os três níveis de concentração ( $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $25 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).<sup>35</sup> Esses valores refletem a eficiência do método, bem como a precisão dos resultados, e são considerados satisfatórios, dada a natureza complexa da matriz sedimentar.<sup>37</sup>

### 3.2. Análise da água

Os resultados das análises físico-químicas das amostras de águas coletadas no Rio das Velhas são mostrados na Tabela 4. Os valores de pH estavam dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005<sup>47</sup> para águas classe 2 (pH 6,0-9,0). Os potenciais redox (Eh) das amostras variaram de 183 a 262 mV, indicativos de condições oxidantes, como esperado para águas superficiais bem oxigenadas. As concentrações de oxigênio dissolvido também não violaram o limite mínimo estabelecido na legislação ambiental brasileira (valores acima de  $5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ).<sup>47</sup> No ambiente, o oxigênio atua como principal aceptor de elétrons e, quando presente em grandes quantidades, outras espécies químicas dissolvidas, como compostos de Fe, Mn, N e S existem principalmente nas formas oxidadas, resultando em maiores valores de Eh no meio aquático. As diferenças de

temperatura entre os locais de coleta podem ser consideradas normais e devem-se a variações diurnas.

A Tabela 4 também mostra as concentrações totais de arsênio e metais traço nas amostras de água coletadas no Rio das Velhas. As quatro amostras de águas superficiais apresentaram concentrações de As acima dos limites admissíveis para as águas Classe 2 ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ).<sup>47</sup> A alta concentração de As nas amostras de água é preocupante, pois o consumo de água contendo arsênio pode causar dermatite, câncer de pele, distúrbios neurológicos, hepatomegalia, problemas cardíacos, cânceres internos e envenenamento.<sup>49,50</sup>

A área do estudo é muito rica em minerais de sulfeto contendo As, como arsenopirita e pirita, que podem ser lixiviados para o ecossistema aquático.<sup>9,51</sup> Portanto, a origem de As nas águas superficiais do QF está intimamente associada ao intemperismo, envolvendo a oxidação natural de minerais, juntamente com a atividade antrópica, levando a descargas de resíduos de mineração em drenagens.<sup>51,52</sup> Os valores totais de As estavam de acordo com os relatados em estudos anteriores de As em águas superficiais do Rio das Velhas<sup>4-9,53</sup> e estavam dentro da faixa encontrada em outras regiões do QF.<sup>3</sup> Amostras de água corrente coletadas ao longo do Rio das Velhas por Borba *et al.*<sup>9</sup>, em abril de 1998 continham As, na fração solúvel, em concentrações entre 12 e  $160 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Comparando os níveis de As na água (Tabela 4) com a distribuição de arsênio entre as diferentes frações dos sedimentos em cada um dos locais de amostragem (Figura 3), uma correlação entre as quantidades de arsênio na fração oxidável dos sedimentos e a concentração de As em amostras de água pode ser observada. Como as medidas *in situ* do potencial redox (Eh) indicam condições oxidantes, quanto maior a concentração de As na fração oxidável, maior o As mobilizado para o meio aquático.

No presente estudo, as concentrações de metais traço totais nas quatro amostras de água (Tabela 4) foram inferiores aos valores limite para os cursos de água da Classe 2 (CONAMA, 2005).<sup>47</sup>

As recuperações obtidas nos ensaios de fortificação (spike) foram 98% (As), 93% (Cd), 94% (Co), 88% (Cr), 99% (Cu), 98% (Ni), 104% (Pb) e 103% (Zn). Para as concentrações estudadas, esses resultados foram satisfatórios, de acordo com as diretrizes da AOAC<sup>54</sup> (onde recuperações de 80-110% são consideradas aceitáveis), e indicam que não houve influência da matriz nas taxas de recuperação e que os elementos permaneceram

solubilizados no extrato.<sup>54</sup> Os resultados obtidos para as amostras de checagem (que foram analisados a cada 10 leituras) apresentaram variação  $\leq 1,5\%$ .

**Tabela 4.** Parâmetros físico-químicos relacionados à qualidade da água e níveis de arsênio e metais traço nas amostras de água

	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1\text{a}}$											
	pH	Potencial Redox (mV)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Oxigênio Dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ )	As	Cd	Co	Cr	Cu <sup>c</sup>	Ni	Pb	Zn
PAB <sup>b</sup>	6,0-9,0			> 5	10	1		50	9	25	30	180
Amostras												
S1	6,7	167	24,0	6,8	$79,5 \pm 0,4$	$0,43 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,05$	$3,75 \pm 0,03$	$2,09 \pm 0,16$	$3,18 \pm 0,01$	$9,93 \pm 0,01$	$10,28 \pm 1,68$
S2	6,6	183	20,6	5,5	$80,3 \pm 0,5$	$0,43 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,03$	$1,98 \pm 0,18$	$1,97 \pm 0,09$	$2,10 \pm 0,01$	$9,55 \pm 0,01$	$20,13 \pm 2,73$
S3	6,5	262	20,8	5,3	$78,1 \pm 0,7$	$0,48 \pm 0,02$	$1,45 \pm 0,07$	$2,95 \pm 0,07$	$1,43 \pm 0,06$	$1,73 \pm 0,09$	$9,40 \pm 0,05$	$34,95 \pm 1,98$
S4	6,6	183	21,7	6,6	$85,3 \pm 0,7$	$0,38 \pm 0,01$	$1,45 \pm 0,06$	$1,35 \pm 0,02$	$1,39 \pm 0,23$	$1,85 \pm 0,01$	$9,63 \pm 0,04$	$28,43 \pm 1,52$

<sup>a</sup>Média de 3 repetições  $\pm$  desvio padrão; <sup>b</sup>Valores estabelecidos pelos Padrões Ambientais Brasileiro (PAB) para águas destinadas ao consumo humano (CONAMA 2005);

<sup>c</sup>Cu dissolvido.

#### **4. CONCLUSÕES**

As concentrações totais de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na água e nos sedimentos e as suas partições nas diferentes frações do sedimento foram determinadas em amostras coletadas no Rio das Velhas, na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero, Brasil. Os resultados mostraram que as concentrações de As em amostras de água variaram de 78,1 a 85,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , excedendo o limite máximo estabelecido na legislação ambiental brasileira (10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Com base nas análises da água, todos os metais estudados não atingiram o limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (CONAMA, 2005).

As análises das amostras de sedimento mostraram em média grandes quantidades de As e de metais traço associados à fração residual. No entanto, quantidades consideráveis de Zn (71%), Co (56%), Cd (55%), Pb (47%), Ni (29%), Cu (23%), As (20%) e Cr (16 %) foram encontradas nas frações facilmente disponíveis, indicando o potencial de remobilização destes elementos dos sedimentos para o meio aquático. Também é importante considerar que as águas dos rios desta região são destinadas ao consumo humano, e o risco potencial para a saúde humana, devido à presença de As e metais traço nas frações de sedimentos, consideradas facilmente disponíveis, não pode ser ignorado.

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Pereira, J. C.; Guimarães-Silva, A. K.; Nalini, H. A.; Pacheco-Silva, É.; De Lena, J. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1249.
2. Weber, A. A.; Moreira, D. P.; Melo, R. M. C.; Vieira, A. B. C.; Prado, P. S.; da Silva, M. A. N.; Bazzoli, N.; Rizzo, E.; *Sci. Total Environ.* **2017**, *592*, 693.
3. Matschullat, J.; Perobelli Borba, R.; Deschamps, E.; Figueiredo, B. R.; Gabrio, T.; Schwenk, M.; *Appl. Geochemistry* **2000**, *15*, 181.
4. Costa, R. de V. F.; Leite, M. G. P.; Mendonça, F. P. C.; Junior, H. A. N.; *Geosciences* **2015**, 43.
5. Deschamps, E.; Ciminelli, V. S. T.; Weidler, P. G.; Ramos, A. Y.; *Clays Clay Miner.* **2003**, *51*, 197.
6. Rezende, P. S.; Costa, L. M.; Windmüller, C. C.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2015**, *68*, 588.
7. Rezende, P. S.; Moura, P. A. S.; Durão, W. A.; Nascentes, C. C.; Windmüller, C. C.; Costa, L. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 910.
8. Varejão, E. V. V.; Bellato, C. R.; Fontes, M. P. F.; Mello, J. W. V.; *Environ. Monit. Assess.* **2011**, *172*, 631.
9. Borba, R. P.; Figueiredo, B. R.; Rawlins, B.; Matschullat, J.; *Rev. Bras. Geociências* **2000**, *30*, 558.
10. CONAMA – *Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No. 454*. Brasil: Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Brasília, **2012**.
11. Yuan, C. G.; Shi, J. B.; He, B.; Liu, J. F.; Liang, L. N.; Jiang, G. Bin; *Environ. Int.* **2004**, *30*, 769.
12. Liu, Q.; Wang, F.; Meng, F.; Jiang, L.; Li, G.; Zhou, R.; *Mar. Pollut. Bull.* **2018**, *126*, 293.

13. Kang, X.; Song, J.; Yuan, H.; Duan, L.; Li, X.; Li, N.; Liang, X.; Qu, B.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2017**, *143*, 296.
14. Abdallah, M. A. M.; *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, 68.
15. Fernández-Ondoño, E.; Bacchetta, G.; Lallena, A. M.; Navarro, F. B.; Ortiz, I.; Jiménez, M. N.; *J. Geochemical Explor.* **2017**, *172*, 133.
16. Hamdoun, H.; Leleyter, L.; Van-Veen, E.; Coggan, J.; Basset, B.; Lemoine, M.; Baraud, F.; *Comptes Rendus - Geosci.* **2015**, *347*, 94.
17. Kovács, K.; Halász, G.; Takács, A.; Heltai, G.; Széles, É.; Győri, Z.; Horváth, M.; *Microchem. J.* **2018**, *136*, 80.
18. Pérez-Moreno, S. M.; Gázquez, M. J.; Pérez-López, R.; Bolivar, J. P.; *Chemosphere* **2018**, *198*, 397.
19. Ma, X.; Zuo, H.; Tian, M.; Zhang, L.; Meng, J.; Zhou, X.; *Chemosphere* **2016**, *144*, 264.
20. Nemati, K.; Bakar, N. K. A.; Abas, M. R.; Sobhanzadeh, E.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 402.
21. Nemati, K.; Kartini, N.; Bakar, A.; Sobhanzadeh, E.; Abas, M. R.; *Microchem. J.* **2009**, *92*, 165.
22. Sungur, A.; Soylak, M.; Ozcan, H.; *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2014**, *26*, 219.
23. Sungur, A.; Soylak, M.; Yilmaz, S.; Özcan, H.; *Environ. Earth Sci.* **2014**, *72*, 3293.
24. Prohic, E.; Kniewald, G.; *Mar. Chem.* **1987**, *22*, 279.
25. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844.
26. Ure, A. M.; Quevauviller, P.; Muntau, H.; Griepink, B.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 135.
27. Rauret, G.; López-Sánchez, J. F.; Sahuquillo, a; Rubio, R.; Davidson, C.; Ure, a;

- 
- Quevauviller, P.; *J. Environ. Monit.* **1999**, *1*, 57.
28. Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 451.
29. Shelton, L. R.; Capel, P. D.; Guidelines for collecting and processing samples of stream bed sediments for analysis of trace elements and organic contaminants for the National Water-Quality Assessment Program, USGS, **1994**, Open-File Report 94-458.
30. Donagema, G. K.; Campos, D. V. B. de; Calderano, S. B.; Teixeira, W. G.; Viana, J. H. M.; *Manual de Métodos de Análise de Solo. 2nd ed.* Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.
31. Mebius, L. J.; *Anal. Chim. Acta* **1960**, *22*, 120.
32. Yeomans, J. C.; Brenner, J. M.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1988**, *19*, 1467.
33. Ruiz, H. A.; *Rev. Bras. Cienc. Solo* **2005**, *29*, 297.
34. Passos, E. D. A.; Alves, J. D. P. H.; Garcia, C. A. B.; Costa, A. C. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 828.
35. Junior, R. a M.; Mimura, A. M. S.; Divino, A. C.; Silva, R. F.; Silva, J. C. J.; Ciminelli, V. S. T.; *Soil Sediment Contam.* **2014**, *23*, 257.
36. Canadian Council of Ministers of the Environment, E.; *Can. Environ. Qual. Guidel. Can. Counc. Minist. Environ. Winnipeg* **1999**, *5*.
37. Passos, E. de A.; Alves, J. C.; dos Santos, I. S.; Alves, J. do P. H.; Garcia, C. A. B.; Spinola Costa, A. C.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 50.
38. Guillén, M. T.; Delgado, J.; Albanese, S.; Nieto, J. M.; Lima, A.; De Vivo, B.; *J. Geochemical Explor.* **2012**, *119–120*, 32.
39. Huang, L.; Pu, X.; Pan, J. F.; Wang, B.; *Chemosphere* **2013**, *93*, 1957.
40. Yang, Y.; Chen, F.; Zhang, L.; Liu, J.; Wu, S.; Kang, M.; *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, *64*, 1947.
-

- 
41. Kartal, Ş.; Aydin, Z.; Tokalioğlu, Ş.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *132*, 80.
  42. Liu, H.; Li, L.; Yin, C.; Shan, B.; *J. Environ. Sci. (China)* **2008**, *20*, 390.
  43. Ahumada, I.; Marican, A.; Retamal, M.; Pedraza, C.; Ascar, L.; Carrasco, A.; Richter, P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 721.
  44. Ianni, C.; Magi, E.; Soggia, F.; Rivaro, P.; Frache, R.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 203.
  45. Sundaray, S. K.; Nayak, B. B.; Lin, S.; Bhatta, D.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 1837.
  46. Wali, A.; Colinet, G.; Ksibi, M.; *Environ. Res. Eng. Manag.* **2015**, *70*, 14.
  47. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No. 357. Brasil: Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Brasília., **2005**.
  48. WHO; *3rd ed. World Heal. Organ. Geneva* **2004**.
  49. Shevade, S.; Ford, R. G.; *Water Res.* **2004**, *38*, 3197.
  50. Marques Neto, J. O.; Bellato, C. R.; Milagres, J. L.; Pessoa, K. D.; De Alvarenga, E. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 121.
  51. Borba, R. P.; Figueiredo, B. R.; Cavalcanti, J. A.; *Geociências* **2004**, *57*, 45.
  52. Borba, R. P.; Figueiredo, B. R.; *Rev. Bras. Geociências* **2004**, *34*, 489.
  53. Borba, R. P.; Figueiredo, B. R.; Matschullat, J.; *Environ. Geol.* **2003**, *44*, 39.
  54. González, A. G.; Herrador, M. A.; Asuero, A. G.; *Talanta* **1999**, *48*, 729.

**CAPÍTULO III****ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁGUAS DE RIOS E SEDIMENTOS DA  
REGIÃO SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS****RESUMO**

No presente estudo foram avaliados os conteúdos totais de elementos terras raras (ETR) na água e suas partições no sedimento em amostras coletadas no Córrego do Tripuí (S1) e no Rio do Carmo (S2-S13), na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero, Brasil. O método de extração sequencial BCR foi utilizado para avaliar a disponibilidade dos ETR. Os resultados indicaram que o conteúdo total de ETR variaram de 11,96 a 50,11  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os ETR leves apresentaram em média concentrações cerca de 9,12 vezes maiores que os ETR pesados. O fracionamento mostrou maiores percentuais dos elementos estudados nas frações residuais (em média 68,90%). Em relação às frações consideradas disponíveis, a fração redutível (F2) apresentou a mais alta média porcentual (em média 20,79%), seguida pela fração oxidável (F3) (7,52%) e pela fração ácido-solúvel (F1) (3,02%). Apesar da grande maioria na fração residual, a presença de ETR associados com as frações lábeis (F1, F2 e F3) indica que os mesmos podem ser remobilizados do sedimento para o ambiente aquático por eventuais variações das condições físico-químicas ambientais.

**Palavras-chave:** fracionamento, sedimentos, Rio do Carmo, disponibilidade, elementos terras raras

## 1. INTRODUÇÃO

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define os elementos terras raras (ETR) como sendo um grupo de dezessete metais de transição, os quais incluem os quinze elementos da série dos lantanídeos acrescidos do ítrio e escândio.<sup>1,2</sup> Esses metais são classificados, geralmente, em terras raras leves e terras raras pesadas. Os primeiros incluem lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm) e o segundo incluem o európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprosio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu), ítrio (Y) e escândio (Sc).<sup>3-5</sup> Esses elementos são naturalmente encontrados em minerais como a monazita, xenotima e bastnasita, com a exceção do promécio, o qual não apresenta um isótopo estável.<sup>5</sup>

O Brasil é o segundo país com as maiores reservas reconhecidas de ETR, porém quem domina o mercado de exploração desses minérios é a China, sendo responsável por cerca de 95% da produção mundial.<sup>6-10</sup> O grande valor econômico desses metais é devido, principalmente, as suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, as quais conferem a esses elementos aplicações em diversas áreas de alta tecnologia, como a eletrônica, iluminação e saúde, bem como em indústrias mais tradicionais como vidro, cerâmica e catálise.<sup>9</sup> Contudo, os resíduos de terras raras (lixo eletrônico) vêm aumentando significativamente nas últimas décadas devido essa gama de aplicações.<sup>6</sup> Embora os ETR não serem essenciais para os seres vivos, eles podem ser absorvidos e acelerar o metabolismo mesmo em baixa concentração.<sup>8</sup> Dessa forma há a necessidade de uma avaliação detalhada de suas concentrações em compartimentos ambientais, tais como, solos, sedimentos e águas de rios.

A maioria dos metais presentes nos sedimentos está principalmente associada a silicatos e a minerais primários e, portanto, apresenta menor disponibilidade.<sup>14-16</sup> Quando esses elementos químicos são introduzidos no ambiente pela atividade humana, eles apresentam maior mobilidade e estão associados a outras frações sedimentares, como carbonatos, matéria orgânica, óxidos, hidróxidos e sulfetos.<sup>17-20</sup> A avaliação dessas frações químicas é possível quando se utilizam métodos de extração sequencial. Os métodos mais comumente utilizados são o Tessier<sup>21</sup> e o BCR<sup>22,23</sup>, proposto pela Comunidade Europeia de Referência.

O procedimento de extração sequencial BCR simula a mobilidade e retenção dessas espécies no ambiente natural, utilizando alterações nas condições ambientais, como pH, potencial redox e degradação da matéria orgânica.<sup>19</sup> Uma série de reagentes são aplicados à

amostra, aumentando a força de extração em cada etapa para dissolver os metais presentes nas diferentes frações dos sedimentos.<sup>24</sup> A vantagem de usar o método de extração sequencial BCR é a previsão de informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade físico-química e biológica, mobilidade e transporte de metais traço.<sup>25-27</sup>

Neste estudo foi aplicado o método BCR em amostras de sedimento (S1 a S13) coletadas ao longo de um trecho de ~134 km do Rio do Carmo, entre os municípios de Ouro Preto, Mariana, Barra Longa, Acaiaca e Rio Doce, região sudeste do QF. Este estudo teve como objetivos: (i) estudar as concentrações totais dos ETR em sedimentos do Rio do Carmo; (ii) avaliar a mobilidade desses elementos em estudos de fracionamento químico; e (iii) determinar as concentrações totais desses elementos em amostras de água. Para melhor de nosso conhecimento, este trabalho é inédito em relação aos resultados obtidos na avaliação da distribuição e mobilidade de ETR utilizando procedimento de extração sequencial em sedimentos coletados na região do QF.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

## 2.1. Área sobre estudo

O Rio do Carmo (Figura 1), localizado no estado de Minas Gerais, no sudeste do Brasil, faz parte da Bacia do Rio Doce, que tem uma área de drenagem de 83400 km<sup>2</sup>, incluindo 222 municípios e 461 distritos. O Rio do Carmo corre por um comprimento de 134 km, e perto de suas nascentes são seus principais afluentes, o Córrego do Funil e o Córrego do Tripuí, que têm suas fontes no município de Ouro Preto, na parte sul do QF. Seu deságue está no município de Rio Doce, em sua confluência com o Rio Piranga, onde o Rio Doce é formado. Entre os seus afluentes destacam-se o Rio Gualaxo do Norte, na margem esquerda e o Rio Gualaxo do Sul, na margem direita.



**Figura 1.** Localização dos pontos de amostragem no Córrego do Tripuí e Rio do Carmo

## 2.2. Coleta e preparação das amostras

A coleta foi realizada em 13 pontos de amostragem em 8 de abril de 2015 ao longo do Córrego do Tripuí (S1) e em toda extensão do Rio do Carmo (S2 a S13), obtendo amostras de água e de sedimentos. A Figura 1 mostra a localização dos pontos de amostragem. As amostras de água foram coletadas em cada ponto de amostragem, em áreas remanso, utilizando frascos de 1000 mL de politetrafluoroetileno previamente lavados e enxaguados com água. As amostras foram acidificadas para pH 2 com ácido nítrico, e imediatamente transportadas até o laboratório, onde foram mantidas refrigeradas a 4 °C até a análise. Para

amostragem de sedimentos, foram escolhidas áreas de remanso, onde a menor energia do sistema fluvial favorece a deposição de material mais fino e, portanto, de maior interesse para avaliação ambiental do comportamento dos elementos químicos.<sup>28</sup> Cerca de 2 kg de amostras de sedimentos foram coletadas em cada segmento fluvial, de acordo com as recomendações do USGS<sup>29</sup>, utilizando um amostrador de polietileno fabricado em laboratório (pá de plástico). As amostras de sedimento foram transferidas para sacos plásticos e transportadas para o laboratório, onde foram secas naturalmente, peneiradas (< 2 mm), cuidadosamente moídas em um almofariz de porcelana e homogeneizadas. Nenhum conservante foi adicionado aos sedimentos. Parte das amostras (< 2 mm) foi submetida a caracterização física e química e parte foi peneirada a < 1 mm para o fracionamento químico.

### **2.3. Reagentes e vidrarias**

Os frascos de amostras e a vidraria foram imersos, antes da data de amostragem, em ácido nítrico a 10% (v/v) durante 48 horas e foram depois lavados com água deionizada de elevada pureza obtida de um sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Uma solução padrão estoque multielementar contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de cada ETR foi obtida da Perkin Elmer. HNO<sub>3</sub> (Fluka) ultrapuro 69,5% (m/m) foi utilizado para preparar todas as soluções padrão, para a preservação e diluição das amostras.

### **2.4. Instrumentação**

A determinação dos ETR foi realizada usando um ICP-MS (modelo NexION 300D, Perkin Elmer). Os parâmetros instrumentais do ICP-MS são apresentados no Anexo C. Todos os isótopos foram selecionados em função de sua abundância natural e possibilidade de interferência espectral. Padrões multielementares foram usados para construir a curva de calibração linear. Todas as determinações foram feitas empregando condições otimizadas previamente estabelecidas.

Utilizou-se um medidor portátil de pH, potencial redox e temperatura (WTW, modelo 340i) e um medidor portátil de oxigênio dissolvido (OD) (HANNA, modelo HI-9142) para caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras de água. Uma balança analítica

(AB204-S; METTLER TOLEDO, Brasil), uma centrífuga Fanen 315 (São Paulo, Brasil) e um forno de micro-ondas Milestone Ethos 1 para digestão ácida de tubo fechado (Milestone, Sorisole, Itália) também foram utilizados.

## 2.5. Procedimento Analítico

### 2.5.1. Caracterização físico-química e mineralógica das amostras

O potencial redox, pH, temperatura e OD foram determinados por meio de dispositivos portáteis para caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras de água no campo. A análise dos ETR nas amostras de água foi feita pela adição de 5 mL de ácido nítrico concentrado a 45 mL de água não filtrada. A mistura foi digerida em um forno de micro-ondas, elevando a temperatura para 160 °C em 10 min (1.000 W) e mantendo essas condições por 10 min. Após digestão, as alíquotas foram filtradas em frascos de 50 mL e o volume foi completado com água purificada (Milli-Q). A determinação dos ETR foi realizada usando um ICP-MS.

Para a caracterização físico-química das amostras de sedimento, os procedimentos incluíram pH, capacidade de troca catiônica (CTC), determinação da matéria orgânica, análise granulométrica e difração de raios-X. As amostras de sedimento foram peneiradas (< 2 mm) e submetidas à caracterização físico-química. O pH foi determinado em uma razão 1:2,5 sedimento: água deionizada e KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; a acidez potencial (H + Al) foi extraída com tampão Ca(OAc)<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a pH 7,0, e quantificado por titulação com NaOH 0,0606 mol L<sup>-1</sup>. Os teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e P, Na e K foram extraídos com Mehlich-1.<sup>30,31</sup> A CTC efetiva foi calculada pela soma dos cátions (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>) e a CTC total foi estimada pela soma de bases (SB) e a acidez potencial. A matéria orgânica foi determinada de acordo com o método de titulação Walkley-Black<sup>31</sup> por oxidação úmida com K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,167 mol L<sup>-1</sup> na presença de ácido sulfúrico com aquecimento externo.<sup>32</sup> A análise granulométrica, proporção de diferentes tamanhos de partículas, foi realizada pelo método de pipeta e peneiramento.<sup>30,33</sup>

Os difratogramas foram obtidos por difração de raios X em pó, realizada em um difratômetro X'Pert PRO, Panalytical equipado com tubo de cobalto (Co-K $\alpha$  radiation,  $\lambda =$

1,790269Å) operando a 40 kV e 40 mA. A varredura foi realizada utilizando o método passo-a-passo, no intervalo entre 4° e 50°, 2θ, com incremento de 0,05° e tempo de 1 s por passo.

## 2.6. Procedimento de extração sequencial BCR

O fracionamento dos ETR nas diferentes frações de sedimento foi determinado usando o procedimento de extração sequencial BCR descrito por Ure *et al.*<sup>22</sup> e Rauret *et al.*<sup>23</sup> (Anexo C) empregando porções de ~0,8000 g de sedimento peneirado a < 1 mm, foram transferidos para tubos de centrifuga de 50 mL. No final de cada etapa, os extratos foram separados dos sólidos residuais por centrifugação durante 20 min a 3000 rpm. O resíduo foi lavado pela adição de 16 mL de água e agitação durante 15 min, seguido de centrifugação da suspensão resultante. O sobrenadante foi decantado e descartado. Na quarta etapa, o resíduo foi submetido à digestão pseudototal pela adição de 12 mL de água régia e aquecimento em forno de micro-ondas, aumentando a temperatura para 200 °C em 10 min (com potência de 1.200 W) e mantendo-se a temperatura final por 15 min.

O mesmo processo de digestão foi aplicado a 0,5000 g de sedimento integral (não submetido às etapas de extração), a fim de determinar o conteúdo pseudototal (PT) dos analitos. Para cada etapa do procedimento BCR, e após a digestão pseudototal, as concentrações dos elementos foram determinadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Padrão interno (Rh 5 µg L<sup>-1</sup>) foi utilizado durante as determinações para evitar interferências.

## 2.7. Controle de qualidade da análise dos elementos terras raras

O cálculo dos limites de detecção (LD) para o método BCR foi baseado na expressão  $3s/b$ , onde  $s$  é o desvio padrão do branco e  $b$  é a inclinação do gráfico de calibração.<sup>24</sup> Os valores de LD variaram de 0,01 µg L<sup>-1</sup> a 0,03 µg L<sup>-1</sup> (Anexo C). Os coeficientes de correlação linear ( $r$ ) das curvas de calibração foram maiores que 0,999 para todos os elementos estudados (Anexo C).

O material de referência SRM 2704 do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST; Buffalo River Sediment) foi submetido às etapas do método de extração BCR. A capacidade de recuperação do método foi avaliada pela relação entre a soma do conteúdo

extraído nas etapas do BCR e os valores certificados. A precisão e os efeitos de interferência foram avaliados usando material de referência SRM 2704 e experimentos de adição e recuperação. Experimentos de adição e recuperação foram realizados utilizando três níveis de concentração ( $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $25 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).<sup>34</sup> Para a realização desses procedimentos, uma amostra selecionada aleatoriamente (S11) foram digeridas com água régia em forno de micro-ondas mantendo as mesmas condições descritas acima e subsequentemente analisadas por ICP-MS.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Análise do Sedimento**

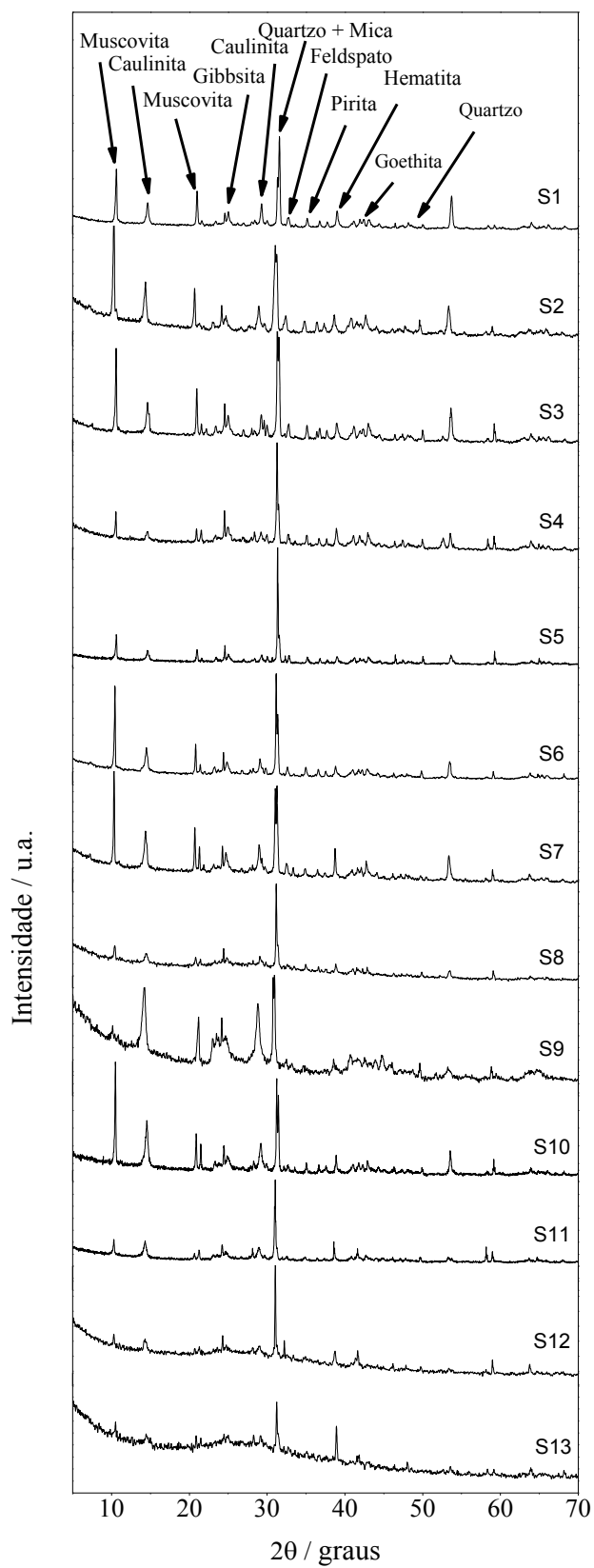
### **3.1.1. Caracterização físico-química e mineralógica**

As características físico-químicas das amostras de sedimentos são apresentadas na Tabela 1. Os resultados mostram a predominância de areia, em média, 91%, em relação às frações silte (4%) e argila (5%). Outra característica dos sedimentos são os valores negativos de  $\Delta\text{pH}$ , obtidos pela diferença entre pH em  $\text{H}_2\text{O}$  e pH em KCl, que indicam uma prevalência de cargas negativas na superfície, permitindo a adsorção de elementos traço. Em condições ácidas, os íons metálicos catiônicos tornam-se mais móveis,<sup>35</sup> de modo que, em áreas com textura predominantemente arenosa em condições ácidas, há maior potencial de lixiviação das formas solúveis dos compostos metálicos.<sup>36</sup> As amostras de sedimentos coletados (S1 a S13) mostraram baixa capacidade de troca catiônica (CTC), que pode ser explicada pela prevalência da fração de areia. No entanto, a presença de minerais secundários como a caulinita, gibbsita, goethita e hematita na fração de sedimento, como mostrado nos padrões de difração de raios X (Figura 2), dá aos sedimentos uma boa capacidade de retenção de elementos traço.<sup>19</sup>

**Tabela 1.** Caracterização dos sedimentos coletados ao longo do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo

Amostras	Coordenadas (S/O)	Matéria Orgânica (mg g <sup>-1</sup> )	pH		ΔpH	CTC <sup>a</sup> Total <sup>b</sup>	CTC <sup>a</sup> Efetiva	Granulometria (%)			
			H <sub>2</sub> O	KCl				Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila
S1	20°23'03.02" / 43°32'53.33"	5,00	5,24	5,79	-0,55	1,72	1,22	55	37	4	4
S2	20°24'02.52" / 43°31'32.61"	2,50	5,53	5,93	-0,40	1,37	1,07	79	12	4	5
S3	20°23'25.11" / 43°30'26.61"	5,00	5,40	6,11	-0,71	1,89	1,39	74	15	5	6
S4	20°23'54.62" / 43°29'50.01"	9,83	5,33	6,09	-0,76	1,42	1,12	80	12	4	4
S5	20°23'39.00" / 43°26'34.72"	9,40	5,36	6,73	-1,38	1,60	1,30	85	7	3	5
S6	20°22'31.41" / 43°24'53.11"	6,30	5,71	6,63	-0,92	2,78	2,48	54	32	8	6
S7	20°22'06.91" / 43°22'31.91"	3,10	5,75	6,35	-0,60	1,91	1,41	81	10	3	6
S8	20°21'00.32" / 43°18'39.13"	3,10	5,73	6,25	-0,52	1,33	1,03	77	15	3	5
S9	20°21'30.52" / 43°12'09.71"	3,10	5,80	6,27	-0,47	1,71	1,41	67	29	1	3
S10	20°21'43.43" / 43°08'31.15"	15,70	5,66	6,23	-0,57	3,78	3,08	48	24	16	12
S11	20°17'09.02" / 43°03'36.71"	1,30	5,85	6,21	-0,36	1,59	0,89	55	35	5	5
S12	20°15'19.87" / 42°59'30.88"	1,30	5,89	6,10	-0,21	1,45	1,15	77	18	2	3
S13	20°16'46.83" / 42°55'30.08"	1,30	6,06	6,32	-0,26	1,22	0,92	92	3	1	4

<sup>a</sup> CTC capacidade de troca catiônica (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), <sup>b</sup> CTC potencial a pH 7,0.



**Figura 2.** Difratoigramas de raios X da fração silte das amostras de sedimentos. Pontos de amostragem S1 a S13.

### 3.1.2. Elementos terras raras totais

A Tabela 2 apresenta as concentrações totais de ETR para as 13 amostras de sedimentos. Os resultados obtidos mostram grandes variações nas distribuições das concentrações totais dos ETR em todos os pontos de amostragem, exceto Pr, Eu, Tb, Tm e Lu, os quais apresentaram concentrações praticamente constantes e relativamente baixas. Os elementos Sc, Y, Ce e La apresentaram as maiores concentrações (4,11-24,60 mg kg<sup>-1</sup>). As concentrações relativamente altas destes elementos está correlacionada com a presença de diversas estruturas minerais que apresentam em sua constituição primária estes elementos, encontrados ligados a óxidos de Fe, Mn e Ti.<sup>9</sup> Além disso, estes mesmos autores também encontraram concentrações de ETR semelhantes em amostras de solos coletados em vários pontos de amostragem no Brasil, inclusive na região estudada.

Ainda em relação a Tabela 2, observa-se que os pontos de amostragem S9 e S10 apresentaram as maiores concentrações totais de ETR. A soma da concentração total dos ETR variou de 11,96-50,11 mg kg<sup>-1</sup> com valor médio de 27,33 mg kg<sup>-1</sup>, ETR leves variou de 10,82 a 46,02 mg kg<sup>-1</sup> com valor médio de 24,63 mg kg<sup>-1</sup>, e ETR pesados variou de 1,14 a 4,87 mg kg<sup>-1</sup> com valor médio de 2,70 mg kg<sup>-1</sup>. ETR leves foram 9,12 vezes mais abundantes que os ETR pesados nos sedimentos superficiais. Paye *et al.*<sup>9</sup> estudaram a distribuição de ETR ao longo de todo o território brasileiro determinando a concentração total de ETR em 144 amostras de solos (superficiais e subsolos). A concentração média dos ETR foram de 13,07 e 14,25 mg kg<sup>-1</sup> para amostras de solos superficiais e subsolos, respectivamente, com a prevalência de ETR leves sobre os ETR pesados. La (média 39,54 mg kg<sup>-1</sup>) e Ce (média 93,53 mg kg<sup>-1</sup>) foram encontrados em maior quantidade em relação aos outros ETR.

**Tabela 2.** Resultados obtidos para a concentração total de ETR para cada ponto de coleta (média  $\pm$  desvio padrão, n=3)

Amostras	Concentração dos ETR (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
S1	9,99 $\pm$ 0,48	10,31 $\pm$ 0,30	2,52 $\pm$ 0,06	14,19 $\pm$ 0,38	0,09 $\pm$ 0,03	1,42 $\pm$ 0,10	1,02 $\pm$ 0,15	0,37 $\pm$ 0,03
S2	15,71 $\pm$ 0,31	8,57 $\pm$ 0,02	3,46 $\pm$ 0,09	7,92 $\pm$ 0,22	0,14 $\pm$ 0,04	2,65 $\pm$ 0,11	1,11 $\pm$ 0,05	0,33 $\pm$ 0,03
S3	19,33 $\pm$ 0,39	11,61 $\pm$ 0,23	3,78 $\pm$ 0,02	10,34 $\pm$ 0,09	0,17 $\pm$ 0,02	2,93 $\pm$ 0,03	1,19 $\pm$ 0,05	0,35 $\pm$ 0,05
S4	15,22 $\pm$ 0,04	7,08 $\pm$ 0,15	2,78 $\pm$ 0,06	5,44 $\pm$ 0,07	0,11 $\pm$ 0,05	2,13 $\pm$ 0,01	0,70 $\pm$ 0,03	0,18 $\pm$ 0,05
S5	13,168 $\pm$ 0,37	10,17 $\pm$ 0,95	4,05 $\pm$ 0,57	8,74 $\pm$ 0,95	0,18 $\pm$ 0,05	3,38 $\pm$ 0,75	0,99 $\pm$ 0,03	0,27 $\pm$ 0,05
S6	11,05 $\pm$ 0,69	8,05 $\pm$ 0,05	5,84 $\pm$ 0,36	10,90 $\pm$ 0,54	0,20 $\pm$ 0,07	3,03 $\pm$ 0,57	0,83 $\pm$ 0,03	0,18 $\pm$ 0,06
S7	11,35 $\pm$ 0,29	8,54 $\pm$ 0,21	1,79 $\pm$ 0,18	4,44 $\pm$ 0,53	0,09 $\pm$ 0,01	1,79 $\pm$ 0,03	0,54 $\pm$ 0,08	0,17 $\pm$ 0,03
S8	8,41 $\pm$ 0,50	4,23 $\pm$ 0,38	1,51 $\pm$ 0,07	3,31 $\pm$ 0,16	0,07 $\pm$ 0,02	1,35 $\pm$ 0,05	0,35 $\pm$ 0,05	0,10 $\pm$ 0,02
S9	18,21 $\pm$ 0,21	8,05 $\pm$ 0,18	7,62 $\pm$ 0,11	13,98 $\pm$ 0,17	0,34 $\pm$ 0,03	6,09 $\pm$ 0,18	1,16 $\pm$ 0,17	0,24 $\pm$ 0,02
S10	24,60 $\pm$ 0,23	12,23 $\pm$ 0,22	7,55 $\pm$ 0,46	17,88 $\pm$ 0,23	0,35 $\pm$ 0,03	6,48 $\pm$ 0,05	1,51 $\pm$ 0,03	0,35 $\pm$ 0,08
S11	10,76 $\pm$ 0,35	6,76 $\pm$ 0,05	3,19 $\pm$ 0,04	7,19 $\pm$ 0,09	0,15 $\pm$ 0,02	2,76 $\pm$ 0,05	0,63 $\pm$ 0,02	0,14 $\pm$ 0,02
S12	8,67 $\pm$ 0,08	5,32 $\pm$ 0,12	2,18 $\pm$ 0,39	5,84 $\pm$ 0,37	0,11 $\pm$ 0,01	1,92 $\pm$ 0,14	0,45 $\pm$ 0,08	0,11 $\pm$ 0,02
S13	8,54 $\pm$ 0,13	5,74 $\pm$ 0,08	2,11 $\pm$ 0,11	4,21 $\pm$ 0,29	0,10 $\pm$ 0,01	1,89 $\pm$ 0,20	0,47 $\pm$ 0,10	0,13 $\pm$ 0,05

Tabela 2. Continuação

Amostras	Concentração dos ETR (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S1	1,48 ± 0,08	0,18 ± 0,02	1,09 ± 0,15	0,22 ± 0,06	0,70 ± 0,09	0,09 ± 0,03	0,63 ± 0,07	0,11 ± 0,05
S2	1,10 ± 1,32	0,14 ± 0,07	0,78 ± 0,05	0,14 ± 0,06	0,46 ± 0,03	0,06 ± 0,04	0,44 ± 0,03	0,07 ± 0,03
S3	1,34 ± 0,05	0,16 ± 0,02	0,95 ± 0,12	0,17 ± 0,02	0,55 ± 0,03	0,07 ± 0,05	0,51 ± 0,05	0,08 ± 0,05
S4	0,78 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,55 ± 0,02	0,10 ± 0,05	0,31 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,29 ± 0,02	0,04 ± 0,01
S5	1,06 ± 0,11	0,12 ± 0,03	0,64 ± 0,03	0,11 ± 0,03	0,34 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,33 ± 0,05	0,05 ± 0,01
S6	0,93 ± 0,02	0,09 ± 0,03	0,52 ± 0,02	0,09 ± 0,03	0,28 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,04 ± 0,01
S7	0,58 ± 0,03	0,07 ± 0,04	0,45 ± 0,06	0,08 ± 0,02	0,27 ± 0,03	0,04 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,04 ± 0,02
S8	0,35 ± 0,07	0,04 ± 0,02	0,25 ± 0,05	0,04 ± 0,01	0,15 ± 0,04	0,02 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,02 ± 0,01
S9	1,05 ± 0,13	0,12 ± 0,05	0,60 ± 0,07	0,10 ± 0,01	0,31 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,04 ± 0,01
S10	1,49 ± 0,43	0,17 ± 0,05	0,91 ± 0,03	0,15 ± 0,05	0,46 ± 0,08	0,06 ± 0,02	0,45 ± 0,03	0,06 ± 0,01
S11	0,66 ± 0,04	0,08 ± 0,02	0,42 ± 0,09	0,07 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,22 ± 0,05	0,03 ± 0,01
S12	0,46 ± 0,12	0,06 ± 0,02	0,33 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,19 ± 0,07	0,03 ± 0,01	0,18 ± 0,03	0,03 ± 0,01
S13	0,42 ± 0,08	0,05 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,17 ± 0,03	0,03 ± 0,01

### 3.1.3. Fracionamento

A Figura 3 mostra os resultados obtidos para o fracionamento de ETR para as amostras de sedimentos coletadas no Córrego do Tripuí (S1) e no Rio do Carmo (S2 a S13). As proporções relativas de ETR na fração solúvel em ácido (F1) foram geralmente baixas (< 10%). A presença de ETR na fração F1 (troçável e ligada a carbonatos) pode ser atribuída principalmente à sua associação com carbonatos presentes nos sedimentos, devido à extensa alteração nos carbonatos nos depósitos de minério desta região.<sup>37</sup> Metais presentes na fração F1 são considerados como mais fracamente ligados aos sedimentos, podendo equilibrar-se com a fase aquosa e, portanto, tornar-se mais prontamente disponíveis.<sup>38-41</sup>

Em relação a fração redutível (F2), observa-se que Pr, Ho, Er e Tm apresentaram uma forte afinidade com esta fração que é potencialmente disponível. Em média, 27,2%, 25,4%, 25,2% e 22,7% de Pr, Ho, Er e Tm, respectivamente, foram encontrados nesta fração com o intervalo de 3,6-33,8%, 8,5-38,1%, 7,2-38,5% e 9,7-39,7%, respectivamente. Devido às suas grandes áreas superficiais de adsorção, os hidróxidos de Fe e Mn contidos nesta fração podem facilmente adsorver estes metais. Esses metais adsorvidos possuem potencial para serem transferidos para as formas disponíveis por meio de mudanças no potencial redox ou pH do meio. Na fração oxidável (F3), observa-se valores relativamente baixos para todos os ETR (2,1-9,5%). Associação dos metais com a matéria orgânica (MO) pode estar relacionada à alta afinidade dos mesmos pelas substâncias húmicas presentes nas amostras de sedimentos.<sup>8</sup> Embora a amostra S10 tenha apresentado alto teor de matéria orgânica (Tabela 1), não houve correlação com a porcentagem de ETR na fração oxidável.

Na fração residual (R) observa-se que as maiores concentrações dos ETR estavam presentes nesta fração Sc (79,8-95,5%), Y (70,5-94%), La (48,5-97,1%), Ce (42,5-93,4%), Pr (32,4-89,5%), Nd (51,0-96,0%) Sm (45,5-98,5%), Eu (40,6-99,0%), Gd (37,6-98,5%), Tb (49,7-99,5%), Dy (40,5-98,9%), Ho (41,1-99,6%), Er (35,1-99,0%), Tm (41,8-100%), Yb (44,9-98,8%) e Lu (49,4-89,1%). A prevalência desses metais nesta fração, mostra que os mesmos estão ligados a rede cristalina dos minerais primários e secundários do sedimento e dificilmente serão remobilizados para o ambiente aquático.<sup>9</sup>

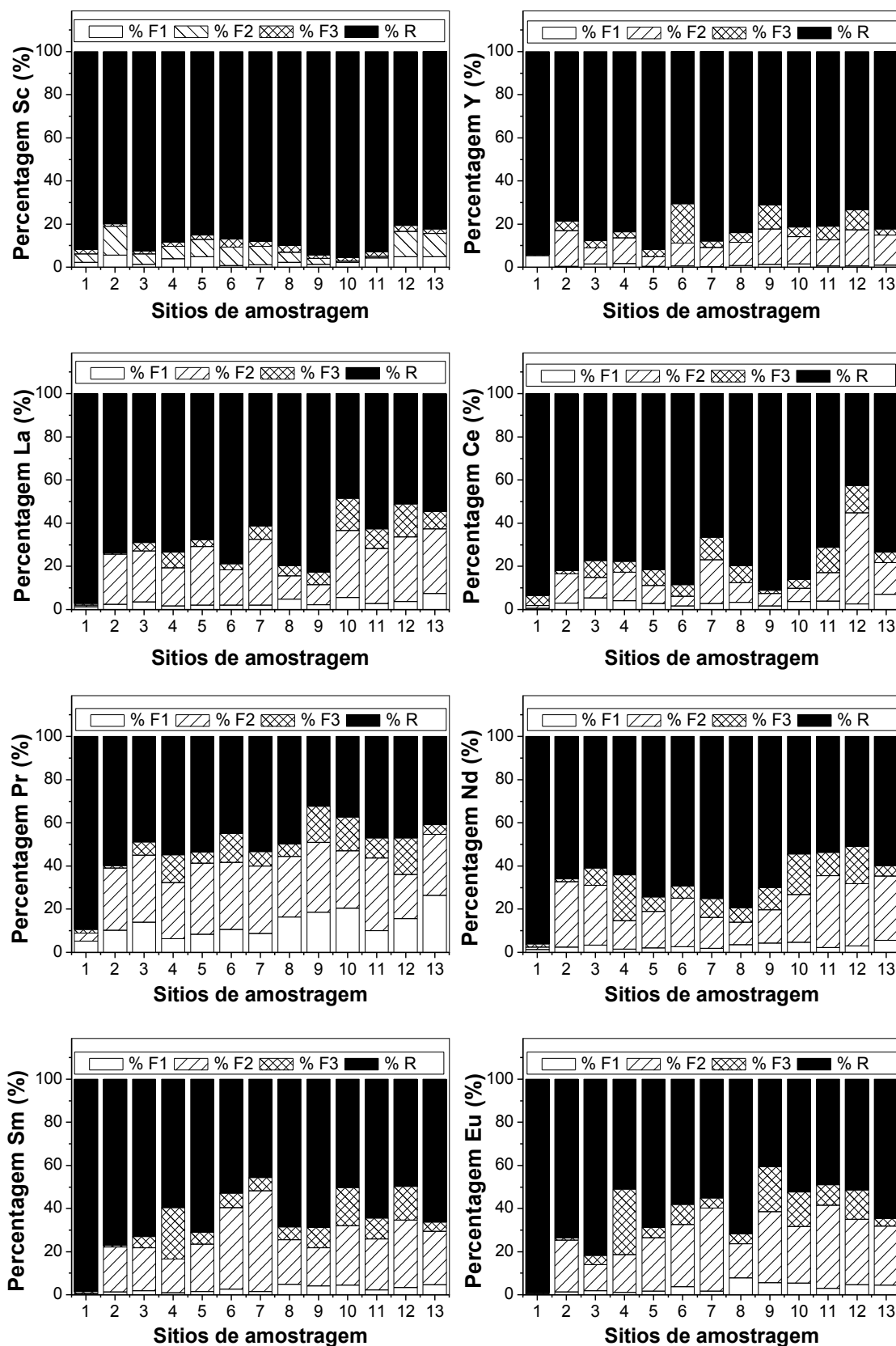


Figura 3. Fracionamento de ETR em sedimentos do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo.

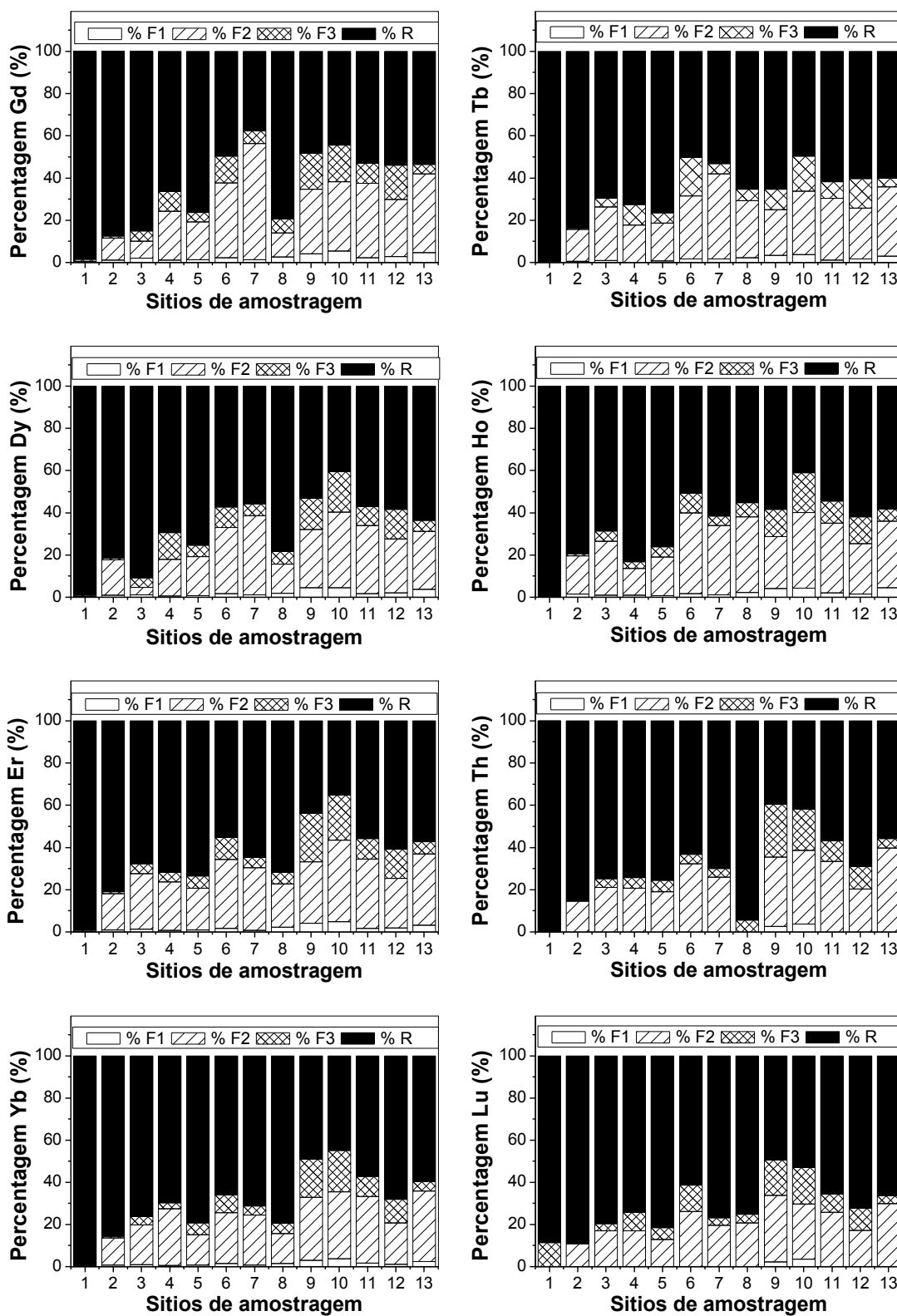


Figura 3. Fracionamento de ETR em sedimentos do Córrego do Tripuí e Rio do Carmo.

A digestão pseudototal das amostras de sedimentos (Tabela 2) em água régia foi utilizada como ferramenta para avaliação interna da recuperação do método. A relação entre a soma das quantidades obtidas a partir da extração sequencial (incluindo a fração residual) e o conteúdo pseudototal permitido para o cálculo da recuperação. Os resultados mostraram porcentagens de recuperação aceitáveis para o método BCR, variando de 88% a 104% para as amostras de sedimentos. A aplicação deste método ao material de referência SRM 2704 NIST, conforme apresentado na Tabela 3, também mostrou recuperações satisfatórias em relação aos valores certificados, variando de Sc (97%) a Eu (115%). Boa concordância entre os valores obtidos também foram alcançados, onde não se obteve diferenças significativas entre os valores a nível de confiança de 95% (teste-t). Recuperações maiores que 99% e menores que 103% foram obtidas nos experimentos de recuperação de adição realizadas na amostra S11 usando os três níveis de concentração ( $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $25 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).<sup>34</sup> Esses valores refletem a eficiência do método, bem como a precisão dos resultados, e são considerados satisfatórios, dada a natureza complexa da matriz do sedimento.<sup>24,27</sup>

**Tabela 3.** Resultados obtidos para o material de referência SRM 2704

Metal	Valor Certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor Encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Sc	12,0	11,6	97
La	29,0	32,5	112
Ce	72,0	74,6	104
Sm	6,7	6,8	101
Eu	1,3	1,5	115
Dy	6,0	6,2	103
Yb	2,8	2,9	104
Lu	0,6	0,6	100

Recuperação (%) = (valor encontrado/valor esperado)\*100.

#### 3.1.4. Disponibilidade dos ETR

As concentrações dos ETR (em mg/kg) foram obtidas para cada etapa do método de extração sequencial BCR, juntamente com a soma das quatro frações (F1 + F2 + F3 + R) e as porcentagens (%) dos 16 elementos extraídos das frações mais lábeis (F1 + F2 + F3), são apresentadas na Tabela 4. Os resultados mostram que as frações residuais das amostras de sedimentos para todos os ETR apresentaram as maiores concentrações, enquanto a fração solúvel em ácido apresentou as menores concentrações, conforme também mostrado na

Figura 3, que ilustra os resultados das porcentagens de cada elemento extraído em cada fração do sedimento. No entanto, verifica-se que quantidades significativas de Pr, Eu, Gd e Er estavam presentes nas frações lábeis (F1 + F2 + F3), com valores médios de 49, 37, 36 e 36%, respectivamente, do conteúdo total.

O predomínio da fração residual em relação às outras frações do sedimento mostra que os ETR na região do Quadrilátero Ferrífero encontram-se em sua grande maioria principalmente associada a silicatos e a minerais primários e, portanto, apresenta menor disponibilidade. No entanto, a presença desses elementos nas frações lábeis é indicativo de risco potencial de contaminação da biota aquática, uma vez que possíveis mudanças nas condições ambientais, como pH ou potencial redox do meio, poderiam levar à remobilização dos elementos do sedimento para o meio aquático.<sup>8</sup>

**Tabela 4.** Resultados obtidos para a concentração média de ETR em cada fração,  $\Sigma F1 + F2 + F3 + R$  e  $\Sigma F1 + F2 + F3$  para sedimentos do Rio do Carmo (média  $\pm$  desvio padrão, n=3)

Metal	Fração 1 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Fração 2 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Fração 3 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Residual ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	$\Sigma F1 + F2 + F3 + R$ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	$\Sigma F1 + F2 + F3$ (%)
Sc	373,07 $\pm$ 171,45	768,08 $\pm$ 353,23	259,97 $\pm$ 52,23	11846,30 $\pm$ 3926,94	13247,43 $\pm$ 3946,87	12 $\pm$ 4
Y	103,29 $\pm$ 84,29	826,99 $\pm$ 263,70	438,80 $\pm$ 256,99	6585,84 $\pm$ 1817,09	7954,93 $\pm$ 1855,94	18 $\pm$ 6
La	119,16 $\pm$ 63,34	790,72 $\pm$ 338,63	249,73 $\pm$ 184,49	2614,61 $\pm$ 1083,46	3774,23 $\pm$ 1151,78	31 $\pm$ 11
Ce	261,39 $\pm$ 118,56	874,35 $\pm$ 360,41	501,95 $\pm$ 229,39	7052,45 $\pm$ 3438,79	8690,14 $\pm$ 3467,25	22 $\pm$ 9
Pr	23,89 $\pm$ 15,41	47,72 $\pm$ 24,37	17,69 $\pm$ 14,14	78,10 $\pm$ 23,77	167,40 $\pm$ 39,95	49 $\pm$ 9
Nd	92,21 $\pm$ 58,06	609,17 $\pm$ 293,82	300,91 $\pm$ 219,87	1865,29 $\pm$ 728,38	2867,59 $\pm$ 817,67	33 $\pm$ 9
Sm	21,01 $\pm$ 11,53	190,19 $\pm$ 83,59	72,64 $\pm$ 50,37	558,12 $\pm$ 245,82	841,97 $\pm$ 264,74	35 $\pm$ 10
Eu	6,49 $\pm$ 3,41	50,36 $\pm$ 21,58	20,19 $\pm$ 16,16	147,53 $\pm$ 76,80	224,57 $\pm$ 81,47	37 $\pm$ 13
Gd	21,03 $\pm$ 12,98	201,25 $\pm$ 105,91	74,94 $\pm$ 50,49	600,38 $\pm$ 304,85	897,61 $\pm$ 326,91	36 $\pm$ 17
Tb	1,63 $\pm$ 1,13	23,47 $\pm$ 9,05	8,08 $\pm$ 5,52	76,06 $\pm$ 34,63	109,25 $\pm$ 36,23	33 $\pm$ 10
Dy	10,36 $\pm$ 6,52	114,42 $\pm$ 55,67	45,29 $\pm$ 27,80	415,10 $\pm$ 211,82	585,17 $\pm$ 220,87	32 $\pm$ 14
Ho	1,85 $\pm$ 1,12	23,72 $\pm$ 9,98	7,25 $\pm$ 4,61	72,38 $\pm$ 35,72	105,20 $\pm$ 37,39	35 $\pm$ 12
Er	5,70 $\pm$ 3,07	76,19 $\pm$ 29,26	26,18 $\pm$ 17,68	223,29 $\pm$ 106,82	331,36 $\pm$ 112,20	36 $\pm$ 14
Tm	0,24 $\pm$ 0,41	9,10 $\pm$ 3,79	2,99 $\pm$ 2,28	31,14 $\pm$ 15,31	43,47 $\pm$ 15,94	31 $\pm$ 14
Yb	4,35 $\pm$ 2,61	63,25 $\pm$ 24,60	21,87 $\pm$ 14,71	233,39 $\pm$ 111,71	322,86 $\pm$ 115,36	30 $\pm$ 11
Lu	0,24 $\pm$ 0,28	8,39 $\pm$ 3,09	4,10 $\pm$ 2,81	36,89 $\pm$ 17,37	49,62 $\pm$ 17,87	28 $\pm$ 10

### 3.2. Análise da água

A Tabela 5 mostra os parâmetros físico-químicos das amostras de água coletadas no Córrego do Tripuí (S1) e no Rio do Carmo (S2-S13). Os valores de pH in situ obtidos para os pontos de amostragem S1 a S13 variaram de 6,8 a 7,8. Estes resultados estão dentro dos limites normais, ou seja, não violam os limites estabelecidos na legislação brasileira (faixa 6 a 9), que são valores adequados para a manutenção da vida aquática.<sup>42</sup> O potencial redox (Eh) das amostras variou de 183 a 262 mV, indicando condições oxidativas, conforme esperado para águas superficiais bem oxigenadas. Em relação ao oxigênio dissolvido, todos os resultados estavam em conformidade com o limite estabelecido pela legislação ambiental brasileira (valores superiores a 5 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>).<sup>42</sup> O oxigênio atua como principal receptor de elétrons no ambiente. Quando presente em grandes quantidades, as demais espécies químicas dissolvidas como Fe, Mn, compostos de nitrogênio e enxofre, estarão predominantemente nas formas oxidadas, conferindo ao meio aquático valores de potencial redox (Eh) mais elevados. As diferenças de temperatura entre os sítios de coleta podem ser consideradas normais, devido às variações diurnas.

A Tabela 6 mostra a concentração total de ETR nas amostras de água. Os ETR apresentaram concentrações com valores menores que 1 µg L<sup>-1</sup>, exceto Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Dy que apresentaram concentrações entre 1 e 30 µg L<sup>-1</sup>. Em relação ao conteúdo total de ETR em águas não existe na legislação brasileira com valores de referência para ETR para cursos de águas Classe 2, destinadas ao consumo humano, não sendo assim possível comparar com valores de referência.

A precisão dos resultados da análise dos ETR nas amostras de água foi determinada por meio de uma solução padrão multielementar. As porcentagens de recuperações variaram de 88 a 104%. Tais resultados estão de acordo com as diretrizes da AOAC (recuperação aceitável de 80%-110%) para as concentrações trabalhadas, demonstram não haver influência da matriz sobre as taxas de recuperação, permanecendo os elementos solubilizados no extrato.<sup>43</sup> Os resultados obtidos para as amostras de checagem (que foram analisadas a cada 10 leituras) apresentaram variação ≤ 2,0%.

**Tabela 5.** Parâmetros físico-químicos relacionados a qualidade da água

	pH	Potencial Redox (mV)	Temperatura (° C)	Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )
PAB <sup>a</sup>	6,0 – 9,0			> 5
Amostras				
S1	7,8	186	16,1	5,4
S2	7,8	215	17,2	5,7
S3	6,9	172	18,4	5,6
S4	7,7	128	19,0	6,0
S5	6,8	173	19,2	5,9
S6	7,9	158	20,5	5,4
S7	7,2	160	21,8	5,6
S8	7,6	212	21,9	6,6
S9	7,2	240	23,3	6,9
S10	7,7	189	22,9	6,1
S11	7,4	205	24,1	5,3
S12	7,9	170	16,9	5,1
S13	7,4	202	22,6	6,5

<sup>a</sup>Valores estabelecidos pelos padrões ambientais brasileiro (PAB) para águas destinadas ao consumo humano (CONAMA 2005).

**Tabela 6.** Níveis totais de ETR em amostras de águas

Amostras	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>							
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
S1	0,60 ± 0,01	0,55 ± 0,05	3,15 ± 0,05	5,25 ± 0,01	0,45 ± 0,05	1,85 ± 0,02	0,15 ± 0,005	<LD
S2	0,25 ± 0,05	0,35 ± 0,08	1,35 ± 0,10	2,15 ± 0,05	0,45 ± 0,06	0,90 ± 0,01	<LD	<LD
S3	1,35 ± 0,02	0,45 ± 0,01	1,05 ± 0,01	2,4 ± 0,01	0,25 ± 0,05	0,85 ± 0,02	0,15 ± 0,02	<LD
S4	13,35 ± 0,08	5,85 ± 0,02	9,10 ± 0,01	30,00 ± 0,02	2,05 ± 0,02	8,05 ± 0,03	1,90 ± 0,01	0,5 ± 0,01
S5	4,45 ± 0,02	1,55 ± 0,01	2,35 ± 0,02	7,05 ± 0,02	0,55 ± 0,01	2,45 ± 0,05	0,55 ± 0,01	0,15 ± 0,01
S6	3,90 ± 0,02	2,45 ± 0,01	6,52 ± 0,02	11,43 ± 0,14	1,03 ± 0,01	2,98 ± 0,06	2,55 ± 0,01	0,25 ± 0,01
S7	1,15 ± 0,01	1,15 ± 0,03	6,05 ± 0,04	13,85 ± 0,08	1,45 ± 0,02	4,8 ± 0,01	0,55 ± 0,01	<LD
S8	0,90 ± 0,01	0,57 ± 0,05	1,64 ± 0,01	4,12 ± 0,05	0,31 ± 0,01	1,17 ± 0,01	0,20 ± 0,05	0,05 ± 0,005
S9	7,75 ± 0,04	2,15 ± 0,01	9,35 ± 0,01	21,1 ± 0,04	1,55 ± 0,06	5,65 ± 0,01	0,75 ± 0,01	0,15 ± 0,01
S10	3,75 ± 0,01	0,45 ± 0,05	3,05 ± 0,01	5,75 ± 0,01	0,45 ± 0,02	1,75 ± 0,02	0,15 ± 0,01	<LD
S11	4,60 ± 0,32	2,45 ± 0,06	3,37 ± 0,06	5,78 ± 0,15	0,56 ± 0,01	1,84 ± 0,09	0,18 ± 0,05	0,25 ± 0,05
S12	3,10 ± 0,01	0,35 ± 0,05	4,45 ± 0,03	7,85 ± 0,01	0,55 ± 0,05	1,7 ± 0,01	0,10 ± 0,01	<LD
S13	1,07 ± 0,02	0,58 ± 0,01	1,95 ± 0,05	4,59 ± 0,04	0,36 ± 0,01	1,32 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,05 ± 0,005

<sup>a</sup>Média de 3 repetições ± desvio padrão.

Tabela 6. Continuação

Amostras	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>a</sup>							
	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S1	0,25 ± 0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
S2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
S3	0,15 ± 0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
S4	2,1 ± 0,01	0,15 ± 0,005	0,90 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,55 ± 0,01	<LD	0,45 ± 0,005	<LD
S5	0,55 ± 0,01	<LD	0,15 ± 0,01	<LD	0,10 ± 0,001	<LD	0,15 ± 0,001	<LD
S6	0,39 ± 0,05	0,15 ± 0,001	0,55 ± 0,05	<LD	0,25 ± 0,05	<LD	0,15 ± 0,05	<LD
S7	0,60 ± 0,01	<LD	0,25 ± 0,01	<LD	0,15 ± 0,01	<LD	0,15 ± 0,005	<LD
S8	0,27 ± 0,05	0,15 ± 0,01	1,05 ± 0,15	0,15 ± 0,05	0,45 ± 0,02	<LD	0,45 ± 0,05	<LD
S9	1,05 ± 0,01	<LD	0,25 ± 0,05	<LD	0,15 ± 0,05	<LD	0,15 ± 0,01	<LD
S10	0,25 ± 0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
S11	0,27 ± 0,01	0,15 ± 0,05	0,45 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,35 ± 0,05	<LD	0,15 ± 0,005	<LD
S12	0,25 ± 0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
S13	2,65 ± 0,05	0,15 ± 0,005	0,95 ± 0,05	0,15 ± 0,05	0,55 ± 0,01	<LD	0,35 ± 0,001	<LD

<sup>a</sup> Média de 3 repetições ± desvio padrão.

#### 4. CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou os conteúdos totais de elementos terras raras na água e suas partições em amostras de sedimento de amostras coletadas no Córrego do Tripuí e no Rio do Carmo, na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero, Brasil. Os resultados mostraram que Sc, Y, Ce e La estavam presentes nos sedimentos em maior concentração em relação aos outros elementos estudados em todos os pontos de amostragem. O fracionamento dos ETR pelo método BCR nas amostras de sedimentos mostrou quantidades significativas de Pr, Eu, Gd e Er estavam presentes nas frações lábeis (F1 + F2 + F3), com valores médios de 49, 37, 36 e 36%, respectivamente. A maior fração dos ETR foi encontrada na fração residual (> 50%), mostrando que os mesmos estavam presentes ligados a frações minerais do sedimento. Porém, a presença de ETR associados com as frações mais lábeis (F1, F2 e F3) mostra que é possível a disponibilização dos mesmos para o meio aquático devido a pequenas flutuações do pH ou potencial redox do meio. As concentrações totais dos ETR nas amostras de águas variaram de 5,45 a 75,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ . No entanto, como não existe uma legislação ambiental brasileira para a concentração máxima permitida de ETR em cursos de água destinados ao consumo humano, não se pode inferir sobre a periculosidade desses elementos nos cursos dos rios do Quadrilátero Ferrífero.

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A.; Buchert, M.; *J. Clean. Prod.* **2013**, *51*, 1.
2. Gonzalez, V.; Vignati, D. A. L.; Pons, M. N.; Montarges-Pelletier, E.; Bojic, C.; Giamberini, L.; *Environ. Pollut.* **2015**, *199*, 139.
3. Zhu, Y.; Zheng, Y.; Wang, A.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *72*, 410.
4. Cheng, H.; Hao, F.; Ouyang, W.; Liu, S.; Chunye, L.; Wenjing, Y.; *J. Rare Earths* **2012**, *30*, 731.
5. Dutta, T.; Kim, K. H.; Uchimiya, M.; Kwon, E. E.; Jeon, B. H.; Deep, A.; Yun, S. T.; *Environ. Res.* **2016**, *150*, 182.
6. Filho, P. C. de S.; Serra, O. A.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 753.
7. Zhang, Y.; Gao, X.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2015**, *164*, 86.
8. Zhang, Y.; Gao, X.; Chen, C. A.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2014**, *105*, 72.
9. Paye, H. de S.; de Mello, J. W. V.; de Magalhães Mascarenhas, G. R. L.; Gasparon, M.; *J. Geochemical Explor.* **2016**, *161*, 27.
10. Lima, F. M.; Lovon-Canchumani, G.A.; Sampaio, M.; Tarazona-Alvarado, L. G.; *Procedia CIRP* **2018**, *69*, 481.
11. Rosado, D.; Usero, J.; Morillo, J.; *Mar. Pollut. Bull.* **2016**, *102*, 65.
12. Abollino, O.; Malandrino, M.; Giacomino, A.; Mentasti, E.; *Anal. Chim. Acta* **2011**, *688*, 104.
13. Sungur, A.; Soylak, M.; Ozcan, H.; *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2014**, *26*, 219.
14. Xinde, C.; Xiaorong, W.; Guiwen, Z.; *Chemosphere* **2000**, *40*, 23.
15. Ma, X.; Zuo, H.; Tian, M.; Zhang, L.; Meng, J.; Zhou, X.; *Chemosphere* **2016**, *144*, 264.

16. Nemati, K.; Bakar, N. K. A.; Abas, M. R.; Sobhanzadeh, E.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 402.
17. Sungur, A.; Soylak, M.; Yilmaz, S.; Özcan, H.; *Environ. Earth Sci.* **2014**, *72*, 3293.
18. Prohic, E.; Kniewald, G.; *Mar. Chem.* **1987**, *22*, 279.
19. Varejão, E. V. V; Bellato, C. R.; Fontes, M. P. F.; Mello, J. W. V; *Environ. Monit. Assess.* **2011**, *172*, 631.
20. Xu, Y.; Song, J.; Duan, L.; Li, X.; Yuan, H.; Li, N.; Zhang, P.; Zhang, Y.; Xu, S.; Zhang, M.; Wu, X.; Yin, X.; *Environ. Monit. Assess.* **2012**, *184*, 7275.
21. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844.
22. Rauret, G.; López-Sánchez, J. F.; Sahuquillo, a; Rubio, R.; Davidson, C.; Ure, a; Quevauviller, P.; *J. Environ. Monit.* **1999**, *1*, 57.
23. Ure, A. M.; Quevauviller, P.; Muntau, H.; Griepink, B.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 135.
24. Passos, E. D. A.; Alves, J. D. P. H.; Garcia, C. A. B.; Costa, A. C. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 828.
25. Huang, L.; Pu, X.; Pan, J. F.; Wang, B.; *Chemosphere* **2013**, *93*, 1957.
26. Wali, A.; Colinet, G.; Ksibi, M.; *Environ. Res. Eng. Manag.* **2015**, *70*, 14.
27. Passos, E. de A.; Alves, J. C.; dos Santos, I. S.; Alves, J. do P. H.; Garcia, C. A. B.; Spinola Costa, A. C.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 50.
28. Pereira, J. C.; Guimarães-Silva, A. K.; Nalini, H. A.; Pacheco-Silva, É.´; De Lena, J. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1249.
29. Shelton, L. R.; Capel, P. D.; Guidelines for collecting and processing samples of stream bed sediments for analysis of trace elements and organic contaminants for the National Water-Quality Assessment Program, USGS, **1994**, Open-File Report 94-458.
30. Donagema, G. K.; Campos, D. V. B. de; Calderano, S. B.; Teixeira, W. G.; Viana, J. H. M.; *Manual de Métodos de Análise de Solo. 2nd ed.* Rio de Janeiro: Embrapa

- 
- Solos, 2011.
31. Mebius, L. J.; *Anal. Chim. Acta* **1960**, 22, 120.
32. Yeomans, J. C.; Brenner, J. M.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1988**, 19, 1467.
33. Ruiz, H. A.; *Rev. Bras. Cienc. Solo* **2005**, 29, 297.
34. Junior, R. a M.; Mimura, A. M. S.; Divino, A. C.; Silva, R. F.; Silva, J. C. J.; Ciminelli, V. S. T.; *Soil Sediment Contam.* **2014**, 23, 257.
35. Rieuwerts, J. S.; Ashmore, M. R.; Farago, M. E.; Thornton, I.; *Sci. Total Environ.* **2006**, 366, 864.
36. Fernandez, R. O.; Giráldez Cervera, J. V.; Vanderlinden, K.; Carbonell Bojollo, R.; González Fernández, P.; *Water. Air. Soil Pollut.* **2007**, 178, 229.
37. Borba, R. P.; Figueiredo, B. R.; Matschullat, J.; *Environ. Geol.* **2003**, 44, 39.
38. Guillén, M. T.; Delgado, J.; Albanese, S.; Nieto, J. M.; Lima, A.; De Vivo, B.; *J. Geochemical Explor.* **2012**, 119–120, 32.
39. Yang, Y.; Chen, F.; Zhang, L.; Liu, J.; Wu, S.; Kang, M.; *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, 64, 1947.
40. Kartal, Ş.; Aydin, Z.; Tokalioğlu, Ş.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 132, 80.
41. Zhuang, W.; Liu, Y.; Chen, Q.; Wang, Q.; Zhou, F.; *Ecol. Indic.* **2016**, 69, 252.
38. CONAMA – *Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No. 357*. Brasil: Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Brasília., **2005**.
39. González, A. G.; Herrador, M. A.; Asuero, A. G.; *Talanta* **1999**, 48, 729.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Neste trabalho foram avaliados os conteúdos totais de elementos traço e terras raras em amostras de águas e de sedimentos e suas partições nos sedimentos de amostras coletadas no Córrego do Tripuí, Rio do Carmo e Rio das Velhas, na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero, no Brasil. Os resultados encontrados mostraram que, além do As, os metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram encontrados em concentrações elevadas nos sedimentos. Significativas quantidades desses elementos foram encontradas nas frações lábeis (F1, F2 e F3) do sedimento, o que mostra o potencial de remobilização dos mesmos do sedimento para o meio aquático através de eventuais mudanças nas condições ambientais tais como pH e potencial redox do meio. Entretanto, com exceção do arsênio, suas concentrações na água estiveram abaixo dos limites máximos recomendados para águas destinadas ao consumo humano.

O método BCR forneceu boas porcentagens de recuperação dos elementos químicos estudados para as amostras em relação ao conteúdo pseudototal, e também a partir de material de referência com valores certificados. Sendo, portanto, uma ferramenta útil para a avaliação da disponibilidade de elementos traço e elementos terras raras em sedimentos.

Em síntese, conforme demonstrado pelos resultados, a presença de elementos traço em frações lábeis pode estar relacionada às atividades de mineração, em grande ou pequena escala, sendo responsáveis pelo sério comprometimento dos recursos hídricos na região do Quadrilátero Ferrífero, particularmente no Rio do Carmo e na bacia do Rio das Velhas, implicando em risco à saúde da população local.

## **PERSPECTIVAS FUTURAS**

Novas pesquisas podem ser desenvolvidas com base nos estudos realizados neste trabalho:

- Aplicar o método de extração sequencial BCR em sedimentos de outros rios da região do Quadrilátero Ferrífero, avaliando a distribuição e a mobilidade de arsênio, metais traço e elementos terras raras;
- Aplicar novamente o método de extração sequencial BCR nas amostras de sedimentos que tiveram a deposição da lama de rejeitos para os elementos traço estudados, além de determinar as suas concentrações na água.

## ANEXO A – Capítulo I

**Tabela A1.** Condições operacionais e parâmetros do ICP-MS

Parâmetro	
Câmara de spray do Nebulizador	Cyclonic glass
Nebulizador	Meinhard concentric. Type C
Potência RF (W)	1500
Fluxo do plasma (L min <sup>-1</sup> )	16
Fluxo do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,10
Fluxo do gás Nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	1,02
Replicatas	3
Isótopos	<sup>75</sup> As, <sup>111</sup> Cd, <sup>59</sup> Co, <sup>52</sup> Cr, <sup>63</sup> Cu, <sup>60</sup> Ni, <sup>208</sup> Pb and <sup>66</sup> Zn

**Tabela A2.** Protocolo BCR

Agitação	Tempo (h)	Temp. (° C)	Vol. (mL) <sup>a</sup>	Extratores	Fração	Etapa
40 rpm	16	22 ± 5	32	CH <sub>3</sub> COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>	Trocável e solúvel em ácido	1
40 rpm	16	22 ± 5	32	NH <sub>2</sub> OH HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> (pH 1,5) <sup>b</sup>	Redutível	2
Ocasional	1	22 ± 5	8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol L <sup>-1</sup> (pH 2) <sup>b</sup>	Oxidável	3
Ocasional	1	80 ± 5				
Ocasional	1	80 ± 5	8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol L <sup>-1</sup> (pH 2) <sup>b</sup>		
40 rpm	16	22 ± 5	40	NH <sub>4</sub> OAc 1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2) <sup>b</sup>		
Digestão em Micro-ondas			12	Água régia (HCl/HNO <sub>3</sub> , 3:1)	Residual	4

<sup>a</sup> Relacionado a massa de amostra de 0,8 g.

<sup>b</sup> Valores de pH ajustados com ácido nítrico concentrado.

**Tabela A3.** Figuras de mérito para a determinação quantitativa de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS

Parâmetros	Isótopos							
	<sup>75</sup> As	<sup>111</sup> Cd	<sup>59</sup> Co	<sup>52</sup> Cr	<sup>63</sup> Cu	<sup>60</sup> Ni	<sup>208</sup> Pb	<sup>66</sup> Zn
Limite de detecção <sup>a</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	0,07	0,03	0,01	0,05	0,07	0,08	0,04	0,09
Limite de quantificação <sup>b</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	0,21	0,09	0,03	0,15	0,21	0,24	0,12	0,27
Coeficiente de correlação linear (r)	0,999	0,998	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998	0,999
Curva de calibração (µg L <sup>-1</sup> )	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100
Precisão das medidas <sup>c</sup> (%)	1,2	1,7	1,1	1,5	1,9	1,4	1,2	1,6

<sup>a</sup> LD = três vezes a média do desvio padrão da leitura de dez brancos dividido pela inclinação da curva analítica.

<sup>b</sup> LQ = 3 × LD.

<sup>c</sup> Coeficiente de variação obtido a partir de n = 10 leituras de uma solução padrão contendo 10 µg L<sup>-1</sup> de cada elemento.

## ANEXO B – Capítulo II

Tabela B1. Condições operacionais e parâmetros do ICP-MS

Parâmetro	
Câmara de spray do Nebulizador	Cyclonic glass
Nebulizador	Meinhard concentric. Type C
Potência RF (W)	1500
Fluxo do plasma (L min <sup>-1</sup> )	16
Fluxo do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,10
Fluxo do gás Nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	1,02
Replicatas	3
Isótopos	<sup>75</sup> As, <sup>111</sup> Cd, <sup>59</sup> Co, <sup>52</sup> Cr, <sup>63</sup> Cu, <sup>60</sup> Ni, <sup>208</sup> Pb and <sup>66</sup> Zn

**Tabela B2.** Protocolo BCR

Agitação	Tempo (h)	Temp. (° C)	Vol. (mL) <sup>a</sup>	Extratores	Fração	Etapa
40 rpm	16	22 ± 5	32	CH <sub>3</sub> COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>	Trocável e solúvel em ácido	1
40 rpm	16	22 ± 5	32	NH <sub>2</sub> OH HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> (pH 1,5) <sup>b</sup>	Redutível	2
Ocasional	1	22 ± 5	8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol L <sup>-1</sup> (pH 2) <sup>b</sup>	Oxidável	3
Ocasional	1	80 ± 5				
Ocasional	1	80 ± 5	8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol L <sup>-1</sup> (pH 2) <sup>b</sup>		
40 rpm	16	22 ± 5	40	NH <sub>4</sub> OAc 1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2) <sup>b</sup>		
Digestão em Micro-ondas			12	Água régia (HCl/HNO <sub>3</sub> , 3:1)	Residual	4

<sup>a</sup> Relacionado a massa de amostra de 0,8 g.

<sup>b</sup> Valores de pH ajustados com ácido nítrico concentrado.

**Tabela B3.** Figuras de mérito para a determinação quantitativa de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS

Parâmetros	Isótopos							
	<sup>75</sup> As	<sup>111</sup> Cd	<sup>59</sup> Co	<sup>52</sup> Cr	<sup>63</sup> Cu	<sup>60</sup> Ni	<sup>208</sup> Pb	<sup>66</sup> Zn
Limite de detecção <sup>a</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	0,07	0,03	0,01	0,05	0,07	0,08	0,04	0,09
Limite de quantificação <sup>b</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	0,21	0,09	0,03	0,15	0,21	0,24	0,12	0,27
Coefficiente de correlação linear (r)	0,999	0,998	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998	0,999
Curva de calibração (µg L <sup>-1</sup> )	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100
Precisão das medidas <sup>c</sup> (%)	1,2	1,7	1,1	1,5	1,9	1,4	1,2	1,6

<sup>a</sup> LD = três vezes a média do desvio padrão da leitura de dez brancos dividido pela inclinação da curva analítica.

<sup>b</sup> LQ = 3 × LD.

<sup>c</sup> Coeficiente de variação obtido a partir de n = 10 leituras de uma solução padrão contendo 10 µg L<sup>-1</sup> de cada elemento.

**Tabela B4.** Arsênio e metais traço (em miligramas por quilograma; média de três repetições  $\pm$  desvio padrão) quantidades recuperadas do sedimento pela aplicação do método de extração sequencial BCR

S1						
	Etapa				PT	(%) <sup>a</sup>
	1	2	3	Residual		
As	0,73 $\pm$ 0,16	0,49 $\pm$ 0,03	0,23 $\pm$ 0,10	29,20 $\pm$ 0,92	30,80 $\pm$ 0,28	100
Cd	1,56 $\pm$ 0,36	1,06 $\pm$ 0,17	0,50 $\pm$ 0,11	2,47 $\pm$ 0,31	6,30 $\pm$ 0,10	89
Co	4,49 $\pm$ 0,15	5,10 $\pm$ 0,30	1,72 $\pm$ 0,43	10,13 $\pm$ 0,12	19,25 $\pm$ 0,11	111
Cr	1,23 $\pm$ 0,09	5,49 $\pm$ 0,29	18,25 $\pm$ 0,12	85,68 $\pm$ 0,18	133,15 $\pm$ 0,35	83
Cu	0,68 $\pm$ 0,07	4,49 $\pm$ 0,35	1,27 $\pm$ 0,17	21,73 $\pm$ 0,42	28,70 $\pm$ 0,70	98
Ni	2,23 $\pm$ 0,28	3,92 $\pm$ 0,30	4,95 $\pm$ 0,17	34,39 $\pm$ 0,57	45,50 $\pm$ 0,60	100
Pb	0,48 $\pm$ 0,14	1,49 $\pm$ 0,34	0,22 $\pm$ 0,07	2,10 $\pm$ 0,46	4,45 $\pm$ 0,10	97
Zn	3,39 $\pm$ 0,14	4,02 $\pm$ 0,18	9,12 $\pm$ 0,24	2,72 $\pm$ 0,15	20,50 $\pm$ 0,40	94
S2						
	Etapa				PT	(%) <sup>a</sup>
	1	2	3	Residual		
As	0,68 $\pm$ 0,12	3,27 $\pm$ 0,14	2,08 $\pm$ 0,50	37,13 $\pm$ 0,12	44,65 $\pm$ 0,13	97
Cd	1,44 $\pm$ 0,47	1,56 $\pm$ 0,16	0,81 $\pm$ 0,17	1,48 $\pm$ 0,56	5,80 $\pm$ 0,50	91
Co	5,07 $\pm$ 0,91	7,66 $\pm$ 0,11	2,33 $\pm$ 0,78	8,20 $\pm$ 0,16	20,20 $\pm$ 0,60	115
Cr	1,69 $\pm$ 0,06	5,81 $\pm$ 0,12	18,99 $\pm$ 0,16	105,44 $\pm$ 0,31	151,50 $\pm$ 0,37	87

Cu	0,84 ± 0,13	7,37 ± 0,17	1,41 ± 0,41	38,50 ± 0,10	55,05 ± 0,95	87
Ni	3,18 ± 0,12	5,23 ± 0,14	5,49 ± 0,47	37,91 ± 0,25	53,45 ± 0,29	97
Pb	0,48 ± 0,05	2,56 ± 0,06	0,12 ± 0,03	8,86 ± 0,78	11,20 ± 0,15	106
Zn	0,71 ± 0,08	9,44 ± 0,05	6,43 ± 0,19	6,53 ± 0,63	23,20 ± 0,17	100

## S3

	Etapa				PT	(%) <sup>a</sup>
	1	2	3	Residual		
As	0,27 ± 0,04	4,53 ± 0,85	44,84 ± 0,29	158,61 ± 0,40	206,70 ± 1,25	101
Cd	1,04 ± 0,21	1,36 ± 0,33	0,74 ± 0,12	2,76 ± 0,41	6,15 ± 0,50	96
Co	4,86 ± 0,05	7,39 ± 0,21	3,73 ± 0,08	10,78 ± 0,06	27,35 ± 0,11	98
Cr	1,27 ± 0,12	6,31 ± 0,02	21,22 ± 0,44	136,63 ± 0,56	186,55 ± 0,33	89
Cu	0,17 ± 0,03	7,23 ± 0,31	3,86 ± 0,11	36,31 ± 0,10	62,85 ± 0,65	76
Ni	3,06 ± 0,26	5,06 ± 0,08	6,07 ± 0,07	51,36 ± 0,13	72,15 ± 0,27	91
Pb	0,57 ± 0,02	2,13 ± 0,10	0,08 ± 0,02	1,87 ± 0,02	4,75 ± 0,10	98
Zn	4,52 ± 0,18	20,51 ± 0,10	10,12 ± 0,33	14,58 ± 0,35	53,15 ± 0,25	94

## S4

	Etapa				PT	(%) <sup>a</sup>
	1	2	3	Residual		
As	0,58 ± 0,09	1,76 ± 0,28	23,61 ± 0,46	111,41 ± 1,34	131,60 ± 0,50	103
Cd	0,97 ± 0,16	1,25 ± 0,35	0,25 ± 0,06	3,75 ± 0,56	6,75 ± 0,50	92

---

Co	1,39 ± 0,17	9,48 ± 0,93	13,53 ± 0,26	23,03 ± 0,78	56,30 ± 0,12	84
Cr	1,07 ± 0,32	6,43 ± 0,78	23,81 ± 0,27	248,87 ± 0,27	302,50 ± 2,57	93
Cu	0,56 ± 0,18	6,75 ± 0,13	4,14 ± 0,11	35,28 ± 0,81	58,25 ± 0,95	79
Ni	1,38 ± 0,17	5,06 ± 0,14	42,23 ± 0,58	87,19 ± 0,19	140,10 ± 0,31	97
Pb	0,63 ± 0,07	1,28 ± 0,23	0,51 ± 0,17	2,97 ± 0,29	5,50 ± 0,50	98
Zn	16,90 ± 0,22	32,96 ± 0,25	9,47 ± 0,47	28,63 ± 0,59	89,80 ± 1,40	98

---

PT digestão pseudototal, <sup>a</sup>Porcentagem de recuperação.

**Tabela B5.** Valores de arsênio e metais traço ( $\text{mg kg}^{-1}$ )<sup>a</sup> para o material de referência SRM 2704 (Buffalo River Sediment)

	Steps				VC <sup>b</sup>	(%) <sup>c</sup>
	1	2	3	Residual		
As	1,19 ± 0,06	5,06 ± 0,05	0,31 ± 0,01	15,79 ± 0,19	23,4 ± 0,8	95
Cd	0,78 ± 0,07	0,38 ± 0,03	0,25 ± 0,02	1,39 ± 0,03	3,45 ± 0,22	81
Co	1,09 ± 0,01	1,31 ± 0,02	0,66 ± 0,08	9,09 ± 0,06	14,00 ± 0,6	87
Cr	2,20 ± 0,02	17,33 ± 0,06	22,19 ± 2,43	90,16 ± 3,09	135,00 ± 5	98
Cu	4,21 ± 1,20	3,63 ± 0,20	2,14 ± 0,50	87,41 ± 0,12	98,6 ± 5,0	99
Ni	6,54 ± 0,30	13,00 ± 0,20	5,34 ± 0,01	16,59 ± 0,18	44,1 ± 3,0	94
Pb	3,69 ± 0,04	66,97 ± 1,11	8,44 ± 0,66	73,78 ± 0,20	161 ± 17	93
Zn	60,38 ± 0,32	84,44 ± 1,67	1,13 ± 0,12	272,28 ± 0,56	438 ± 12	95

<sup>a</sup>Média de 3 repetições ± desvio padrão; <sup>b</sup>Valores certificados para o material de referência;

<sup>c</sup>Recuperação em porcentagem.

## ANEXO C – Capítulo III

Tabela C1. Condições operacionais e parâmetros do ICP-MS

Parâmetro	
Câmara de spray do Nebulizador	Cyclonic glass
Nebulizador	Meinhard concentric. Type C
Potência RF (W)	1500
Fluxo do plasma (L min <sup>-1</sup> )	16
Fluxo do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,10
Fluxo do gás Nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	1,02
Replicatas	3
Isótopos	<sup>45</sup> Sc, <sup>89</sup> Y, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>142</sup> Nd, <sup>152</sup> Sm, <sup>153</sup> Eu, <sup>158</sup> Gd, <sup>159</sup> Tb, <sup>164</sup> Dy, <sup>165</sup> Ho, <sup>166</sup> Er, <sup>169</sup> Tm, <sup>174</sup> Yb e <sup>175</sup> Lu

**Tabela C2.** Protocolo BCR

Agitação	Tempo (h)	Temp. (° C)	Vol. (mL) <sup>a</sup>	Extratores	Fração	Etapa
40 rpm	16	22 ± 5	32	CH <sub>3</sub> COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>	Trocável e solúvel em ácido	1
40 rpm	16	22 ± 5	32	NH <sub>2</sub> OH HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> (pH 1,5) <sup>b</sup>	Redutível	2
Ocasional	1	22 ± 5	8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol L <sup>-1</sup> (pH 2) <sup>b</sup>	Oxidável	3
Ocasional	1	80 ± 5				
Ocasional	1	80 ± 5	8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol L <sup>-1</sup> (pH 2) <sup>b</sup>		
40 rpm	16	22 ± 5	40	NH <sub>4</sub> OAc 1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2) <sup>b</sup>		
Digestão em Micro-ondas			12	Água régia (HCl/HNO <sub>3</sub> , 3:1)	Residual	4

<sup>a</sup> Relacionado a massa de amostra de 0,8 g.

<sup>b</sup> Valores de pH ajustados com ácido nítrico concentrado.

**Tabela C3.** Figuras de mérito para a determinação quantitativa dos elementos terras raras por ICP-MS

Parâmetros	Isótopos							
	<sup>45</sup> Sc	<sup>89</sup> Y	<sup>139</sup> La	<sup>140</sup> Ce	<sup>141</sup> Pr	<sup>142</sup> Nd	<sup>152</sup> Sm	<sup>153</sup> Eu
Limite de detecção <sup>a</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01
Limite de quantificação <sup>b</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	0,03	0,03	0,03	0,03	0,09	0,03	0,06	0,03
Coefficiente de correlação linear (r)	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Curva de calibração (µg L <sup>-1</sup> )	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100
Precisão das medidas <sup>c</sup> (%)	0,9	1,2	0,8	1,2	1,5	1,0	1,2	1,9

<sup>a</sup> LD = três vezes a média do desvio padrão da medida de dez brancos dividido pela inclinação da curva analítica.

<sup>b</sup> LQ = 3 × LD.

<sup>c</sup> Coeficiente de variação obtido a partir de n = 10 leituras de uma solução padrão contendo 10 µg L<sup>-1</sup> de cada elemento.

Tabela C3. Continuação

Parâmetros	Isótopos							
	<sup>158</sup> Gd	<sup>159</sup> Tb	<sup>164</sup> Dy	<sup>165</sup> Ho	<sup>166</sup> Er	<sup>169</sup> Tm	<sup>174</sup> Yb	<sup>175</sup> Lu
Limite de detecção <sup>a</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01
Limite de quantificação <sup>b</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	0,03	0,03	0,03	0,03	0,09	0,03	0,03	0,03
Coefficiente de correlação linear (r)	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Curva de calibração (µg L <sup>-1</sup> )	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100	0,1–100
Precisão das medidas <sup>c</sup> (%)	0,9	1,2	1,1	1,7	1,8	0,7	0,9	1,5

<sup>a</sup>LD = três vezes a média do desvio padrão da medida de dez brancos dividido pela inclinação da curva analítica.

<sup>b</sup>LQ = 3 × LD.

<sup>c</sup>Coefficiente de variação obtido a partir de n = 10 leituras de uma solução padrão contendo 10 µg L<sup>-1</sup> de cada elemento.