

RAFAEL BISCOTTO DAVILA

**METAIS PESADOS NO REJEITO E EM SOLOS DE PLANÍCIES ALUVIAIS  
AFETADAS PELO ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO,  
MARIANA (MG)**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2018

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

T

D259m Davila, Rafael Biscotto, 1992-  
2018 Metais pesados no rejeito e em solos de planícies aluviais  
afetadas pelo rompimento da barragem de Fundão, Mariana  
(MG) / Rafael Biscotto Davila. – Viçosa, MG, 2018.  
viii, 124 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Mineralogia do solo - Mariana (MG). 2. Doce, Rio,  
Bacia (MG e ES). 3. Metais pesados. 4. Desastres ambientais -  
Mariana (MG). I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento  
de Solos. Programa Pós-Graduação em Solos e Nutrição de  
Plantas. II. Título.

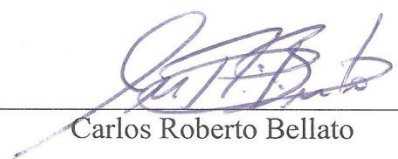
CDD 22. ed. 631.498151

RAFAEL BISCOTTO DAVILA

**METAIS PESADOS NO REJEITO E EM SOLOS DE PLANÍCIES ALUVIAIS  
AFETADAS PELO ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO,  
MARIANA (MG)**

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

APROVADA: 13 de julho de 2018

  
Carlos Roberto Bellato

  
João Carlos Ker

  
Anderson Almeida Pacheco  
(Coorientador)

  
Mauricio Paulo Ferreira Fontes  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ney e Geani, e aos meus irmãos Gabriel e Neilane pelo incentivo e apoio desde os primeiros anos de estudo.

À Universidade Federal de Viçosa, por toda a estrutura de ensino e pesquisa de alta qualidade proporcionada desde a graduação.

Ao Programa de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela seriedade e competência de todos os seus professores e funcionários.

Ao professor Mauricio Paulo Ferreira Fontes, que com sua orientação e didática transmitiu conhecimento e tranquilidade para conduzir os trabalhos de forma segura.

Aos professores Carlos Roberto Bellato e João Carlos Ker pelas contribuições na discussão deste trabalho.

Aos professores Raphael Bragança, Jaime Mello, Igor Assis, Walter Abrahão e Genelício Rocha pelos conhecimentos adquiridos durante as disciplinas.

Ao coorientador Dr. Anderson Almeida Pacheco por me orientar durante todas as etapas do trabalho, desde o planejamento, trabalhos de campo e interpretação dos resultados, com grande dedicação e conhecimento, inclusive para operar aparelhos fundamentais quando o laboratório ficou, de forma inesperada, sem seu laboratorista.

Ao saudoso José Francisco Dias, o famoso Chico da mineralogia, com quem tive a oportunidade de conviver durante a iniciação científica e no início do mestrado, sempre com seus conhecimentos práticos de grande valor e seu inesquecível “cafezinho”.

Ao técnico e amigo José Mauricio Lino, que com seu empenho e bom humor pode contribuir bastante para este trabalho em tão pouco tempo como novo técnico do laboratório.

À técnica Adriana Mendonça, que não mediu esforços para compreender os objetivos do meu trabalho e buscou inúmeras alternativas para aumentar a confiabilidade das análises no ICP-OES, sempre ensinando cada etapa de forma clara.

Aos técnicos Carlinhos, Janilson, Zélia, Cláudio e Evandro pela colaboração e receptividade nos laboratórios.

Ao funcionário Sérgio, por seu constante bom humor e conversas agradáveis.

Aos amigos Matheus Ferreira, Fábio Maia e Renato Epifânio pelo excelente convívio e inúmeras ajudas prestadas em laboratório.

Aos amigos de departamento Francis, Luiz Aníbal, Cristiano, Danilo, Gabriel, Jéssica, Angélica, Juliana, Rayanne, Athos, Cristian e Demetrio pelos momentos de estudo e descontração.

Aos amigos de república, Guilherme e Marcelo, pelos momentos de descontração e bom convívio.

Aos professores da Roger Williams University, que ainda no intercâmbio aumentaram meu interesse por pesquisa e contribuíram para maior compreensão de trabalhos de língua inglesa.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e à FAPEMIG pelo auxílio financeiro no projeto de pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

RAFAEL BISCOTTO DAVILA, filho de Ney Daniel Magri Davila e Geani Mendes Biscotto Davila, nasceu em Juiz de Fora, Minas Gerais, no ano de 1992.

Morou e estudou na cidade de Ubá até concluir o ensino médio, em 2009.

Em março de 2010 iniciou o curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em janeiro de 2016. Foi bolsista do programa Ciência Sem Fronteiras/CAPES na modalidade “graduação sanduíche” entre agosto de 2014 e maio de 2015 na Roger Williams University, Estados Unidos.

Em agosto de 2016, ingressou no mestrado do Programa de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa em julho de 2018.

## SUMÁRIO

|                                                                            |      |
|----------------------------------------------------------------------------|------|
| RESUMO .....                                                               | vii  |
| ABSTRACT .....                                                             | viii |
| INTRODUÇÃO GERAL .....                                                     | 1    |
| REFERÊNCIAS .....                                                          | 3    |
| CAPÍTULO 1: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DO REJEITO ..... | 5    |
| RESUMO .....                                                               | 5    |
| ABSTRACT .....                                                             | 6    |
| INTRODUÇÃO.....                                                            | 7    |
| MATERIAL E MÉTODOS.....                                                    | 8    |
| Caracterização da área de estudo.....                                      | 8    |
| Coleta de amostras.....                                                    | 9    |
| Caracterização física, química e mineralógica .....                        | 13   |
| Análise estatística .....                                                  | 14   |
| RESULTADOS .....                                                           | 15   |
| Classificação dos solos .....                                              | 15   |
| Atributos físicos.....                                                     | 17   |
| Atributos químicos .....                                                   | 19   |
| Dissolução seletiva de óxidos de ferro .....                               | 24   |
| Caracterização mineralógica.....                                           | 27   |
| DISCUSSÃO .....                                                            | 37   |
| Caracterização física.....                                                 | 37   |
| Caracterização química.....                                                | 39   |
| Dissolução seletiva de óxidos de ferro .....                               | 41   |
| Mineralogia das frações argila, silte e areia .....                        | 42   |

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CONCLUSÕES .....                                                                                         | 45 |
| REFERÊNCIAS .....                                                                                        | 46 |
| CAPÍTULO 2: METAIS PESADOS NO REJEITO E EM SOLOS AFETADOS PELO<br>ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO ..... | 51 |
| RESUMO .....                                                                                             | 51 |
| ABSTRACT .....                                                                                           | 52 |
| INTRODUÇÃO.....                                                                                          | 53 |
| MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                  | 54 |
| Amostragem do material .....                                                                             | 55 |
| Quantificação dos teores de metais .....                                                                 | 58 |
| Extração sequencial dos metais pesados .....                                                             | 59 |
| Análise estatística .....                                                                                | 60 |
| RESULTADOS .....                                                                                         | 61 |
| Taxas de recuperação das amostras certificadas.....                                                      | 61 |
| Teores semitotais e totais de metais .....                                                               | 64 |
| Análise de correlação e agrupamento hierárquico.....                                                     | 71 |
| Teores de metais por extração sequencial .....                                                           | 76 |
| DISCUSSÃO .....                                                                                          | 79 |
| Teores semitotais e totais de metais .....                                                               | 79 |
| Análise de correlação e agrupamento hierárquico.....                                                     | 84 |
| Extração sequencial dos metais .....                                                                     | 85 |
| CONCLUSÕES .....                                                                                         | 90 |
| REFERÊNCIAS .....                                                                                        | 91 |
| CONCLUSÕES GERAIS .....                                                                                  | 97 |
| APÊNDICES .....                                                                                          | 98 |



## RESUMO

DAVILA, Rafael Biscotto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Metais pesados no rejeito e em solos de planícies aluviais afetadas pelo rompimento da barragem de Fundão, Mariana (MG).** Orientador: Mauricio Paulo Ferreira Fontes. Coorientadores: Anderson Almeida Pacheco e Raphael Bragança Alves Fernandes.

A bacia do rio Doce é uma área de grande importância socioeconômica e ambiental que vem passando por desenvolvimento econômico sem o devido planejamento, o que traz impactos negativos à região. O rompimento da barragem de Fundão causou a liberação de grande volume do rejeito de mineração que foi aportado ao longo dos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce. O trecho compreendido entre o distrito de Bento Rodrigues e a barragem de Candonga foi o mais afetado do ponto de vista das planícies de inundação, trazendo grande preocupação com relação à contaminação por metais pesados. Desta forma, os objetivos no presente estudo foram avaliar os teores de metais pesados no rejeito depositado sobre os solos aluviais, investigar a dinâmica desses elementos e verificar a relação com os parâmetros físicos, químicos e mineralógicos. Foram coletadas amostras de rejeito nas planícies de inundação e dentro da barragem de Fundão, além de solos não afetados da mesma região, funcionando como um grupo controle. Além da caracterização física, química e mineralógica dessas amostras, os teores semitotais e totais de metais pesados foram obtidos pelos métodos EPA 3051A e 3052, respectivamente, enquanto o fracionamento dos elementos foi realizado por extração sequencial BCR. O rejeito apresentou predomínio das frações areia fina e silte, elevada densidade de partículas e baixa fertilidade. Os teores de metais pesados no material foram inferiores àqueles obtidos para solos e sedimentos não afetados da mesma área, descartando a hipótese de contaminação pela lama. O ferro foi o único elemento encontrado em maior quantidade no rejeito, alcançando teor total de até  $224 \text{ g kg}^{-1}$ . A extração sequencial mostrou que a maior parte dos elementos se encontra na fração residual e, portanto, de difícil liberação para o ambiente, com exceção de Mn, Ba e Co que predominaram na fração redutível e podem ser solubilizados de forma significativa com variações do potencial redox, como no caso de drenagem deficiente do solo. O trabalho permitiu visualizar as profundas modificações introduzidas no ambiente por esse desastre, com características distintas entre rejeito e solos anteriormente presentes.

## ABSTRACT

DAVILA, Rafael Biscotto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Heavy metals in the mine waste and floodplain soils affected by collapse of Fundão dam, Mariana (MG).** Advisor: Mauricio Paulo Ferreira Fontes. Co-advisors: Anderson Almeida Pacheco and Raphael Bragança Alves Fernandes.

The Doce river basin is an important socioeconomic and environmental area that has been undergoing economic development without proper planning, leading to negative impacts on the region. Disruption of Fundão dam caused the release of large volumes of mining waste to Gualaxo do Norte, Carmo and Doce rivers. The stretch between the district of Bento Rodrigues and the Candonga dam was the most affected from the point of view of the flood plains, bringing great concern regarding the contamination by heavy metals. Thus, the aims of this study were to evaluate the heavy metals contents in the mine waste deposited on the alluvial soils, to investigate the dynamics of these elements and to verify the relationship with the physical, chemical and mineralogical parameters. Waste samples were collected in the flood plains and within the Fundão dam. Unaffected soils of the same region were also collected, functioning as a control group. In addition to the physical, chemical and mineralogical characterization of these samples, the pseudo-total and total contents of heavy metals were obtained by EPA methods 3051A and 3052, respectively, while the fractionation of the elements was performed by the BCR sequential extraction method. The mine waste showed predominance of fine sand and silt fractions, high particle density and low fertility. The contents of heavy metals were inferior to those obtained for unaffected soils and sediments of the same area, discarding the hypothesis of contamination by the mud. Iron was the only element found in greater quantity in the tailings, reaching a total content of up to 224 g kg<sup>-1</sup>. The sequential extraction showed that most of the elements are in the residual fraction and therefore difficult to release to the environment, with the exception of Mn, Ba and Co that predominated in the reducible fraction and can be significantly solubilized with potential redox variations, as in the case of poor soil drainage. This study showed the significant modifications introduced by this disaster in the environment, with different characteristics between tailings and soils previously present.

## INTRODUÇÃO GERAL

A bacia hidrográfica do rio Doce se apresenta como área de grande relevância social e ambiental. A região possui 228 municípios em uma área de 86.711 km<sup>2</sup>, população estimada de 3,5 milhões de pessoas, rica biodiversidade, com 98% da área inserida no bioma Mata Atlântica e o restante no Cerrado, além de ser fonte de recursos hídricos para uso doméstico, agropecuário, industrial e geração de energia elétrica (CBH-DOCE, 2017).

A bacia se configura, ainda, como uma área de elevada importância econômica, com destaque para a atividade agropecuária, a mineração e atividades industriais como a produção de celulose, laticínios e siderurgia, com a presença de um dos maiores complexos siderúrgicos da América Latina (PIRH-DOCE, 2010).

No entanto, o desenvolvimento econômico sem o devido planejamento, incluindo a destinação final inadequada dos resíduos e o lançamento de efluentes sem tratamento aos cursos d'água, vem trazendo impactos negativos à região, sobretudo nas últimas décadas (Costa, 2001; Pacheco, 2015).

Os corpos d'água da bacia do rio Doce apresentam, em geral, elevada incidência de contaminação por elementos tóxicos associados aos efluentes industriais, à mineração e às atividades agrícolas, com destaque para os metais pesados (PIRH-DOCE, 2010). Apenas 41 cidades em toda a bacia realizam alguma forma de tratamento do esgoto, e dessas, somente 28 tratam mais de 50% do volume produzido, sendo os afluentes do rio Doce os mais impactados por esta realidade (ANA, 2015).

Como agravante desse cenário, em novembro de 2015 a barragem de Fundão, pertencente à mineradora Samarco, se rompeu em Mariana - MG, liberando rejeito de minério de ferro que atingiu primeiramente o distrito de Bento Rodrigues, alcançando em seguida os rios Gualaxo do Norte, do Carmo e Doce, em um trajeto que só terminou na foz deste último rio, no estado do Espírito Santo. O incidente causou a morte de 19 pessoas e foi considerado o maior desastre ambiental já ocorrido no Brasil, agravando sobremaneira a degradação de uma bacia que já sofria com diversos impactos anteriormente (IBAMA, 2015; Fernandes et al., 2016; Freitas et al., 2016; Meira et al., 2016; Miranda e Marques, 2016; Neves et al., 2016; Porto, 2016; Segura et al., 2016; Guerra et al., 2017).

Os principais impactos relacionados aos solos das planícies ocorreram nas cidades de Mariana, Barra Longa, Rio Doce e Santa Cruz do Escalvado, envolvendo os

rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce, de sua formação até a Usina Hidrelétrica Risoleta Neves, também denominada barragem de Candonga (Freitas et al., 2016). Nessas áreas, houve forte degradação e perda dos solos, revolvimento dos sedimentos consolidados nos fundos de rios e deposição de volumes imensos de lama contendo rejeito e detritos.

Dada a importância dessa bacia hidrográfica e a magnitude dos impactos causados pelo rompimento da barragem, teve-se como objetivo no presente estudo avaliar a situação dos solos afetados nas planícies aluviais e investigar o impacto do desastre sobre os teores de metais pesados encontrados em solos e sedimentos da região, depois de dois anos do incidente.

O primeiro capítulo apresenta a caracterização física, química e mineralógica de solos, sedimentos e rejeito da área de estudo, de modo a fornecer uma visão holística de cada material e permitir comparações entre o que foi aportado e o que já se encontrava de forma natural no ambiente. Essa caracterização também é de grande relevância para subsidiar pesquisas científicas futuras, tais como experimentos para recuperação das diversas áreas degradadas ou até mesmo a transformação do rejeito em matéria prima para a construção civil, conforme já conduzido em outras regiões.

No segundo capítulo, apresentam-se de forma detalhada os teores de diversos metais pesados, de interesse ambiental e de saúde humana, encontrados nas amostras de rejeito e também em solos e sedimentos não afetados da mesma área. Comparações são realizadas entre os teores obtidos e aqueles estabelecidos pela legislação vigente no Brasil e no estado de Minas Gerais.

## REFERÊNCIAS

- ANA. Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce: Rompimento da Barragem em Mariana/MG. 2015.
- CBH-DOCE. Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce [Internet]. A Bacia. 2017.
- Costa AT. Geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do Rio Gualaxo do Norte, leste-sudeste do Quadrilátero Ferrífero (MG): Estudo de uma área afetada por atividades de extração mineral [Tese]. 2001.
- Fernandes GW, Goulart FF, Ranieri BD, Coelho MS, Dales K, Boesche N, Bustamante M, Carvalho FA, Carvalho DC, Dirzo R, Fernandes S, Galetti PM, Millan VEG, Mielke C, Ramirez JL, Neves A, Rogass C, Ribeiro SP, Scariot A, Soares-Filho B. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. *Nat e Conserv. Associação Brasileira de Ciência Ecológica e Conservação*; 2016;14:35–45.
- Freitas CM de, Silva MA da, Menezes FC de. O desastre na barragem de mineração da Samarco - fratura exposta dos limites do Brasil na redução de risco de desastres. *Cienc Cult*. 2016;68:25–30.
- Guerra MBB, Teaney BT, Mount BJ, Asunskis DJ, Jordan BT, Barker RJ, Santos EE, Schaefer CEGR. Post-catastrophe Analysis of the Fundão Tailings Dam Failure in the Doce River System, Southeast Brazil: Potentially Toxic Elements in Affected Soils. *Water, Air, Soil Pollut. Water, Air, & Soil Pollution*; 2017;228:252.
- IBAMA. Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. Inst. Bras. do Meio Ambient. e dos Recur. Nat. Renov. Ministério do Meio Ambient. 2015.
- Meira RMSA, Peixoto AL, Coelho MAN, Ponzio APL, Esteves VGL, Silva MC, Câmara PEAS, Meira-Neto JAA. Brazil's mining code under attack: giant mining companies impose unprecedented risk to biodiversity. *Biodivers Conserv*. 2016;25:407–409.
- Miranda LS, Marques AC. Hidden impacts of the Samarco mining waste dam collapse to Brazilian marine fauna - an example from the staurozoans (Cnidaria). *Biota Neotrop*. 2016;16.
- Neves AC de O, Nunes FP, de Carvalho FA, Fernandes GW. Neglect of ecosystems services by mining, and the worst environmental disaster in Brazil. *Nat e Conserv*. 2016;14:24–27.
- Pacheco AA. Avaliação da contaminação em solos e sedimentos da bacia hidrográfica do rio Doce por metais pesados e sua relação com o fundo geoquímico natural [Tese]. Universidade Federal de Viçosa; 2015.
- PIRH-DOCE. Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio doce e planos de ações para as unidades de planejamento e gestão de recursos hídricos no âmbito da bacia do rio Doce. 2010.
- Porto MF de S. A tragédia da mineração e do desenvolvimento no Brasil: desafios para a saúde coletiva. *Cad Saude Publica*. 2016;32:1–3.
- Segura FR, Nunes EA, Paniz FP, Paulelli ACC, Rodrigues GB, Braga GUL, dos Reis Pedreira Filho W, Barbosa F, Cerchiaro G, Silva FF, Batista BL. Potential risks of the

residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ Pollut.* 2016;218:813–825.

## **CAPÍTULO 1: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DO REJEITO**

### **RESUMO**

DAVILA, Rafael Biscotto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Caracterização química, física e mineralógica do rejeito.** Orientador: Mauricio Paulo Ferreira Fontes. Coorientadores: Anderson Almeida Pacheco e Raphael Bragança Alves Fernandes.

No dia 5 de novembro de 2015 a barragem de Fundão se rompeu liberando cerca de 35 milhões de metros cúbicos de rejeito de minério de ferro para o ambiente, dos quais uma quantidade expressiva ficou acumulada nas planícies aluviais dos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce, até alcançar a barragem de Candonga. Neste ponto, ocorreu o represamento do material, impedindo que as planícies à jusante fossem também afetadas. O objetivo no presente estudo foi realizar a caracterização física, química e mineralógica do rejeito depositado sobre as planícies de inundação. Foram coletadas amostras compostas na profundidade de 0 a 20 cm, no trecho localizado entre Bento Rodrigues e Candonga, além de uma amostra dentro da barragem de Fundão. Amostras de solos e sedimentos não afetados da mesma área também foram coletadas para critério de comparação. O rejeito apresentou predomínio das frações areia fina e silte, além de elevada densidade de partículas, conferida pela presença marcante dos óxidos de ferro goethita e hematita. A SB e a CTC apresentaram baixos valores no rejeito, por consequência do material de origem (itabirito) e dos baixos conteúdos de argila e matéria orgânica. A mineralogia da fração argila foi similar entre as amostras de rejeito e solos não afetados, sendo constituída principalmente por caulinita, goethita, hematita, gibbsita e ilita. Para o silte, foram observadas diferenças expressivas entre os dois tipos de amostra, com maior número de minerais identificados para as amostras sem rejeito. O refinamento de Rietveld para o rejeito permitiu verificar o predomínio de goethita e caulinita na argila e hematita na fração silte.

## ABSTRACT

DAVILA, Rafael Biscotto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Chemical, physical and mineralogical characterization of the mine waste.** Advisor: Mauricio Paulo Ferreira Fontes. Co-advisors: Anderson Almeida Pacheco and Raphael Bragança Alves Fernandes.

On November 5th, 2015, the Fundão dam collapsed, releasing about 35 million cubic meters of iron ore tailings into the environment, of which a significant amount was accumulated in the alluvial plains of the rivers Gualaxo do Norte, Carmo and Doce , until reaching the Candonga dam. At this point, damming occurred, preventing the plains downstream from being affected. The objective of the present study was to carry out the physical, chemical and mineralogical characterization of the deposit deposited on the flood plains. Composite samples were collected up to a depth of 20 cm, in the stretch between Bento Rodrigues and Candonga, in addition to a sample inside the Fundão dam. Soil samples and unaffected sediments from the same area were also collected for comparison criteria. The mine waste showed a predominance of fine sand and silt fractions, as well as high particle density, due to the great contents of goethite and hematite. The SB and CTC presented low values in the tailings, due to the parent material (itabirite) and the low contents of clay and organic matter. The mineralogy of the clay fraction was similar between the tailings samples and unaffected soils, being constituted mainly by kaolinite, goethite, hematite, gibbsite and illite. For the silt, significant differences were observed between the two sample types, with a higher number of minerals identified for the samples without mine waste. The Rietveld refinement for the tailings confirmed the predominance of goethite and kaolinite in the clay fraction and hematite in the silt fraction.



## INTRODUÇÃO

A barragem de Fundão está localizada na unidade de Germano, pertencente à mineradora Samarco no município de Mariana (MG). No dia 5 de novembro de 2015 a barragem apresentava um volume aproximado de 55 milhões de metros cúbicos de rejeito de mineração de ferro, dos quais cerca de 35 milhões foram liberados após o rompimento (IBAMA, 2015; SEDRU, 2016; Segura et al., 2016)

Inicialmente, o rejeito passou por cima da barragem de Santarém, a jusante, forçando o fluxo por cima desta, porém sem causar outro rompimento, o que se denomina galgamento da barragem (IBAMA, 2015; Segura et al., 2016). A barragem de Fundão continha material grosseiro e a barragem de Santarém, material fino. Por isso, com o galgamento da barragem, houve uma mistura e, principalmente o material mais fino foi liberado para os cursos d'água e planícies.

Segundo Freitas et al. (2016), nos últimos 50 anos ocorreram, mundialmente, cerca de 37 desastres considerados graves envolvendo barragens de mineração, e destes, o de Fundão é o que apresenta maior volume de rejeito lançado no meio ambiente, além de danos com a maior extensão territorial.

A lama contendo uma mistura de rejeito e detritos do que era destruído pelo caminho percorreu cerca de 660 km de cursos d'água até alcançar o oceano atlântico, no município de Linhares - ES. A enxurrada provocada pela passagem da lama causou assoreamento em diversos pontos da calha do rio Doce e modificou a dinâmica das inundações (ANA, 2015; IBAMA, 2015; Viana e Costa, 2016; Wanderley et al., 2016; Hatje et al., 2017).

Os principais impactos ambientais causados em escala microrregional ocorreram nas cidades de Mariana, Barra Longa, Rio Doce e Santa Cruz do Escalvado (Freitas et al., 2016). Somente nesta região, são mais de 100 km de rios e 1500 hectares de áreas atingidas (ANA, 2015; IBAMA, 2015). A degradação da qualidade do solo se reflete na dificuldade de infiltração da água e baixos níveis de matéria orgânica no rejeito, dificultando o crescimento radicular de plantas, a germinação de sementes, a presença de microrganismos, além da intensificação dos processos erosivos que contribuem para o assoreamento dos cursos d'água.

A passagem da lama de forma turbulenta sobre as planícies fluviais causou dois impactos subsequentes. O primeiro foi a violenta erosão na superfície das planícies que levou embora camadas de solos férteis. Na sequência, a enxurrada de lama foi se depositando e recobrando essas áreas, com características totalmente atípicas (EMBRAPA, 2015).

Assim, teve-se como objetivo no presente estudo realizar a caracterização química, física e mineralógica do rejeito e de solos não impactados da mesma área, de modo a verificar a atual situação do material e as principais diferenças em relação ao solo natural removido ou soterrado.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Caracterização da área de estudo**

O estudo foi realizado em Minas Gerais, no trecho compreendido entre o distrito de Bento Rodrigues e a barragem de Candonga (Usina Hidrelétrica Risoleta Neves), localizado entre os paralelos 20°10' e 20°24' de latitude sul e os meridianos 42°50' e 43°28' de longitude oeste (Figura 1). As altitudes variaram de 720 a 320 metros.

A escolha deste trecho para o presente trabalho se justifica pelo fato de que, a jusante de Candonga, as planícies de inundação não foram afetadas, devido ao represamento proporcionado pela barragem.

Verificou-se em campo uma camada de rejeito, na superfície, misturada com solos, sedimentos e detritos removidos à montante, seguida do que restou do solo original em subsuperfície. Essa camada superficial varia desde alguns centímetros até mais de um metro de profundidade, de acordo com os diferentes locais da coleta.

Além disso, a deposição de materiais de diferentes granulometrias ocorreu de forma heterogênea, sendo o crescimento de vegetação muito fraco ou inexistente nos pontos em que se concentrou o material mais grosseiro.

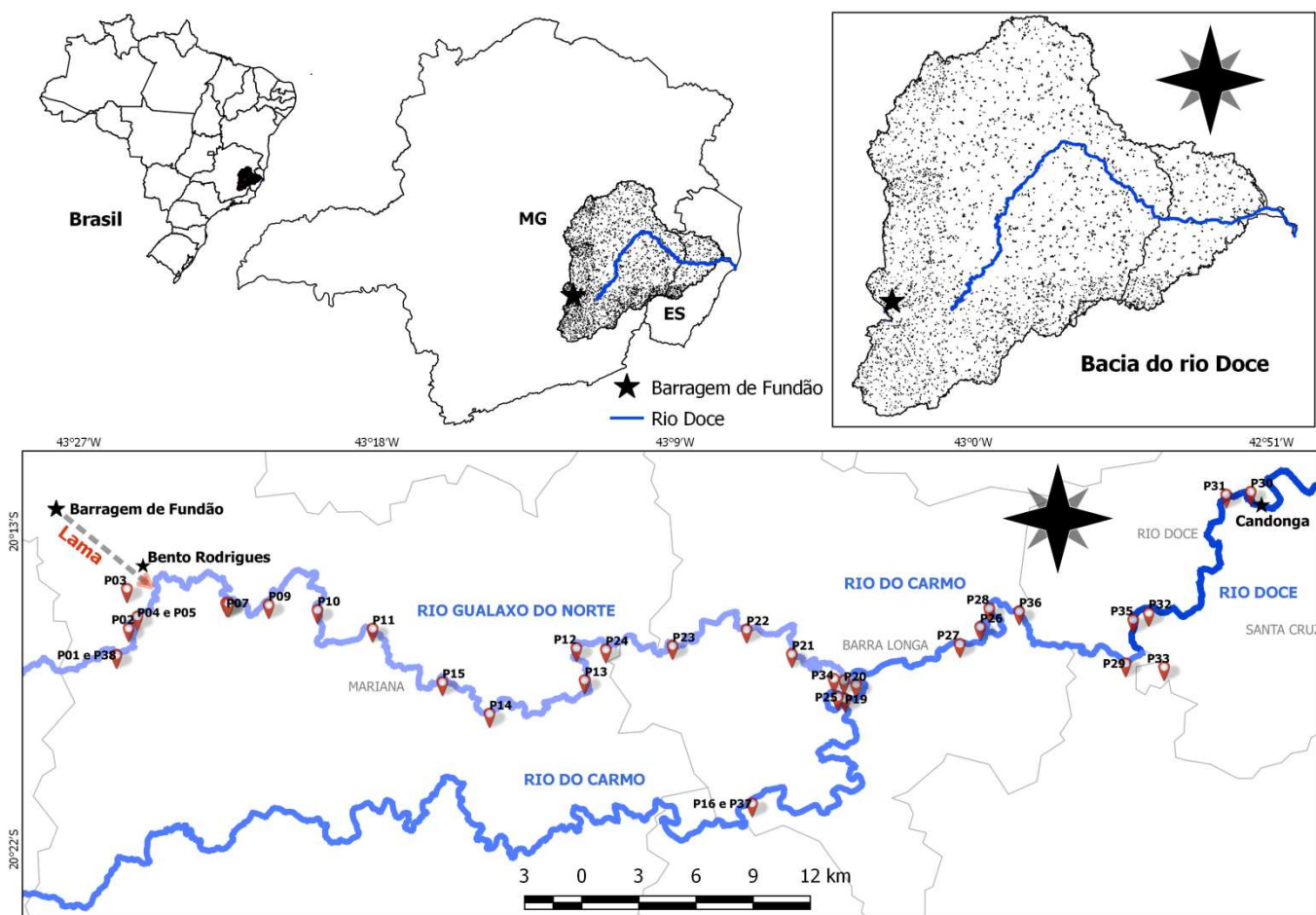


Figura 1. Área de estudo e pontos coletados

### Coleta de amostras

As amostras coletadas foram do tipo composta, constituídas de cinco pontos na camada de 0 a 20 cm em cada área (uma amostra central e uma para cada ponto cardeal), abertos na forma de minitrincheiras.

Foram coletados dois grupos de amostras, um com rejeito (grupo 1) e outro sem rejeito (grupo 2), conforme a Tabela 1. A maior parte das amostras é de rejeito depositado nas planícies aluviais, com um total de 25 amostras regularmente espaçadas ao longo do caminho percorrido pela lama.

Tabela 1. Tipos de amostras coletadas em cada grupo

| Grupo 1                        | Nº de amostras | Grupo 2                       | Nº de amostras |
|--------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Rejeito em planícies aluviais  | 25             | Neossolo Flúvico              | 6              |
| Rejeito sobre Neossolo Flúvico | 4              | Sedimento fluvial sem rejeito | 3              |
| Depósito de rejeito            | 3              |                               |                |
| Lama de Fundão                 | 1              |                               |                |

O grupo 1 incluiu os rejeitos depositados nas planícies de inundação, camadas de rejeito sobre Neossolo Flúvico, amostras retiradas de depósitos de rejeito e uma amostra da lama remanescente dentro da barragem de Fundão (Figura 2).

As amostras de depósitos de rejeito foram retiradas de dois locais na área de estudo, sendo uma amostra de propriedade rural do município de Barra Longa e outras duas nas proximidades de Candonga, onde estava ocorrendo a deposição do material dragado do fundo da barragem.

Já o grupo 2 incluiu Neossolos Flúvicos, sendo alguns sob camada de rejeitos e outros sem influência do material, além de sedimentos fluviais, todos de áreas próximas, porém sem influência do rejeito.



Figura 2. Ilustração dos pontos de coleta com rejeito – Rejeito sobre planície aluvial (A); rejeito sobre Neossolo Flúvico (B); depósito de rejeitos (C) e lama dentro de Fundão (D).



Para os Neossolos Flúvicos foi feita a abertura dos perfis e amostragem dos horizontes presentes (Figura 3). Para os sedimentos fluviais, foram coletadas amostras na profundidade de 20 cm, constituindo, também, amostras compostas.

A relação dos pontos coletados com as respectivas coordenadas geográficas é apresentada no Quadro 1.

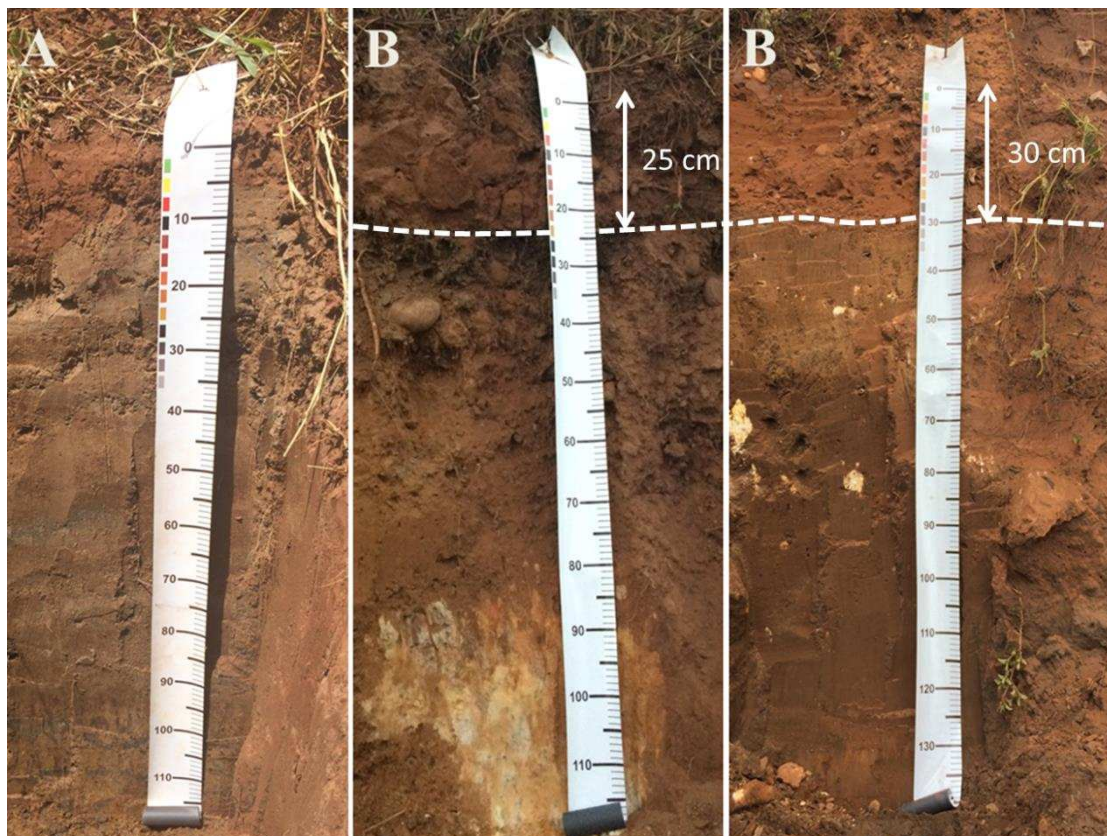


Figura 3. Perfis de Neossolos Flúvicos sem (A) e com camada de rejeito superficial (B). As linhas pontilhadas delimitam a camada de rejeito.

Quadro 1. Relação de pontos coletados com as coordenadas geográficas

| PONTO DE AMOSTRAGEM | TIPO DE AMOSTRA                                       | COORDENADAS |          |
|---------------------|-------------------------------------------------------|-------------|----------|
|                     |                                                       | LAT.        | LONG.    |
| P 00                | Rejeito remanescente na barragem de Fundão            | -20,2092    | -43,4613 |
| P 01                | Neossolo Flúvico em ponto não atingido pelo rejeito   | -20,2764    | -43,4311 |
| P 02                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2638    | -43,4249 |
| P 03                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2452    | -43,4258 |
| P 04                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2582    | -43,4206 |
| P 05                | Camada de rejeito sobre Neossolo Flúvico              | -20,2582    | -43,4206 |
|                     | Neossolo Flúvico sob o rejeito                        |             |          |
| P 06                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2518    | -43,3746 |
| P 07                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2518    | -43,3757 |
| P 08                | Camada de rejeito sobre Neossolo Flúvico              | -20,2520    | -43,3749 |
|                     | Neossolo Flúvico sob o rejeito                        |             |          |
| P 09                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2527    | -43,3545 |
| P 10                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2551    | -43,3298 |
| P 11                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2639    | -43,3022 |
| P 12                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2731    | -43,1996 |
| P 13                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2883    | -43,1954 |
| P 14                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,3041    | -43,2434 |
| P 15                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2892    | -43,2670 |
| P 16                | Neossolo Flúvico em ponto não atingido pelo rejeito   | -20,3464    | -43,1112 |
| P 18                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2902    | -43,0590 |
| P 19                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2971    | -43,0645 |
| P 20                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2884    | -43,0650 |
| P 21                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2759    | -43,0912 |
| P 22                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2643    | -43,1140 |
| P 23                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2721    | -43,1512 |
| P 24                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2738    | -43,1849 |
| P 25                | Camada de rejeito sobre Neossolo Flúvico              | -20,2962    | -43,0682 |
|                     | Neossolo Flúvico sob o rejeito                        |             |          |
| P 26                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2631    | -42,9965 |
| P 27                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2711    | -43,0068 |
| P 28                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2543    | -42,9919 |
| P 29                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2803    | -42,9233 |
| P 30                | Rejeito acumulado em Candonga - Setor 1               | -20,1993    | -42,8604 |
| P 31                | Rejeito acumulado em Candonga - Setor 3               | -20,2006    | -42,8727 |
| P 32                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2564    | -42,9116 |
| P 33                | Sedimento fluvial sem rejeito no Rio Piranga          | -20,2821    | -42,9039 |
| P 34                | Rejeito acumulado no depósito em Barra Longa          | -20,2877    | -43,0701 |
| P 35                | Camada de rejeito sobre Neossolo Flúvico              | -20,2597    | -42,9194 |
|                     | Neossolo Flúvico sob o rejeito                        |             |          |
| P 36                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2557    | -42,9768 |
| P 37                | Sedimento fluvial sem rejeito no Rio do Carmo         | -20,3464    | -43,1112 |
| P 38                | Sedimento fluvial sem rejeito no Rio Gualaxo do Norte | -20,2764    | -43,4311 |

## Caracterização física, química e mineralógica

Todas as amostras foram destorroadas, secas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Em seguida, foram armazenadas em potes fechados e à temperatura ambiente até a realização das análises.

A densidade de partículas foi realizada determinando-se o volume de álcool necessário para completar um balão volumétrico contendo solo seco em estufa (EMBRAPA, 2017). Esta análise foi a primeira a ser realizada, de modo a garantir maior confiabilidade às demais análises, como a granulometria e a separação das frações areia, silte e argila para as análises mineralógicas.

A análise granulométrica foi realizada de acordo com EMBRAPA (2017), dispersando-se a TFSA com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 16 h a 50 rpm em agitador vertical. As frações areia grossa e areia fina foram separadas por tamisação, enquanto as frações silte e argila foram separadas por sedimentação, pelo método da pipeta. A argila dispersa em água (ADA) também foi determinada segundo EMBRAPA (2017), utilizando agitador vertical e método da pipeta.

Os valores de pH em água e em KCl, acidez potencial (H + Al), teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> trocáveis e teores de Na, K e P disponível foram obtidos de acordo com EMBRAPA (2017). O fósforo remanescente (P<sub>rem</sub>) foi obtido conforme ALVAREZ et al. (2000). Posteriormente, foram calculados a soma de bases (SB), a capacidade de troca catiônica (t efetiva e T a pH 7,0), capacidade de troca catiônica corrigida pela argila (CTCr) (T x 1000 / conteúdo de argila), saturação por bases (V%); saturação por alumínio (m%) e o ΔpH (pH KCl – pH H<sub>2</sub>O).

O carbono orgânico total (CO) foi determinado pelo método Walkley-Black, utilizando-se oxidação por via úmida com solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em meio ácido e aquecimento externo seguida de titulometria com solução de sulfato ferroso (0,025 mol L<sup>-1</sup>) (EMBRAPA, 2017).

Os teores totais de Fe, Al e Mn foram obtidos por digestão da TFSA em microondas, de acordo com o método EPA 3052 (USEPA, 1996). A determinação dos teores de Fe livre foi realizada através de cinco extrações sucessivas na fração argila, utilizando-se ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), conforme a metodologia de Mehra e Jackson (1960). As formas de Fe de baixa cristalinidade (Fe<sub>o</sub>) foram obtidas

por uma única extração com oxalato de amônio, também na fração argila (McKeague e Day, 1966).

A mineralogia das frações argila, silte e areia foi obtida por difratometria de raios X (DRX) utilizando-se o difratômetro multifuncional Panalytical X'Pert PRO equipado com tubo de cobalto ( $\text{CoK}\alpha$ ) de 60 kV e detector X'Celerator. O intervalo de leitura foi de 4 a 48  $^{\circ}2\theta$ . Para a fração argila foram utilizadas lâminas orientadas e para as frações silte e areia, lâminas escavadas.

Para a identificação de minerais do tipo 2:1, foi feita a saturação da fração argila natural com  $\text{MgCl}_2$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , glicolação (glicerol:etanol 1:1), KCl 1 mol  $\text{L}^{-1}$  na temperatura ambiente (25  $^{\circ}\text{C}$ ) e aquecimento nas temperaturas 350  $^{\circ}\text{C}$  e 550  $^{\circ}\text{C}$  (Whitting e Allardice, 1986).

Foi feita, ainda, a análise quantitativa das fases minerais presentes nas frações silte e argila empregando-se a técnica de refinamento de Rietveld (EMBRAPA, 2017). A técnica se baseia na comparação entre o padrão de difração de raios x observado com um padrão calculado a partir dos dados de parâmetros cristalográficos dos minerais previamente identificados na amostra (König et al., 2002).

Utilizou-se amostra em pó dentro de porta amostras procurando a menor orientação possível do material (amostra escavada) e o intervalo de leitura foi de 8 a 100  $^{\circ}2\theta$ . O software empregado foi o GSAS II (Toby e Von Dreele, 2013), um programa de código aberto.

### **Análise estatística**

Os dados foram submetidos à análise estatística descritiva (mínimo, máximo, média, desvio padrão e coeficiente de variação). Foram realizadas correlações de Pearson ( $p < 0,05$ ) e gráficos do tipo *Boxplot* para melhor representação de alguns atributos, ambos com auxílio do programa PAST (*Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis*) (Hammer et al., 2001).



## **RESULTADOS**

### **Classificação dos solos**

Os solos coletados foram classificados pelo SiBCS (EMBRAPA, 2013) como Neossolo Flúvico Tb Distrófico típico (P05 e P08), Neossolo Flúvico Ta Eutrófico típico (P16 e P25) e Neossolo Flúvico Ta Distrófico típico (P35). A descrição dos horizontes e profundidades de cada solo se encontra na Tabela 2.

Tabela 2. Horizontes e profundidades dos solos estudados

| Amostra                                            | Horizonte         | Profundidade (cm) |
|----------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>P05 - Neossolo Flúvico Tb Distrófico típico</b> |                   |                   |
| P 05 - 1/3                                         | CAMADA DE REJEITO | 0 - 25            |
| P 05 - 2/3                                         | A                 | 25 - 35           |
| P 05 - 3/3                                         | C2                | 65 - 85           |
| <b>P08 - Neossolo Flúvico Tb Distrófico típico</b> |                   |                   |
| P 08 - 1/3                                         | CAMADA DE REJEITO | 0 - 30            |
| P 08 - 2/3                                         | C1                | 30 - 60           |
| P 08 - 3/3                                         | C2                | 60 - 120          |
| <b>P16 - Neossolo Flúvico Ta Eutrófico típico</b>  |                   |                   |
| P 16 - 1/9                                         | A                 | 0 - 10            |
| P 16 - 2/9                                         | C1                | 10 - 20           |
| P 16 - 3/9                                         | C2                | 20 - 30           |
| P 16 - 4/9                                         | C3                | 30 - 40           |
| P 16 - 5/9                                         | C4                | 40 - 60           |
| P 16 - 6/9                                         | C5                | 60 - 70           |
| P 16 - 7/9                                         | C6                | 70 - 100          |
| P 16 - 8/9                                         | C7                | 100 - 115         |
| P 16 - 9/9                                         | C8                | 115 - 150+        |
| <b>P25 - Neossolo Flúvico Ta Eutrófico típico</b>  |                   |                   |
| P 25 - 1/6                                         | CAMADA DE REJEITO | 0 - 15 (0 - 10)   |
| P 25 - 2/6                                         | C1                | 10 - 20 (15 - 20) |
| P 25 - 3/6                                         | C2                | 20 - 50           |
| P 25 - 4/6                                         | C3                | 50 - 70           |
| P 25 - 5/6                                         | C4                | 70 - 90           |
| P 25 - 6/6                                         | C5                | 90 - 115+         |
| <b>P35 - Neossolo Flúvico Ta Distrófico típico</b> |                   |                   |
| P 35 - 1/10                                        | CAMADA DE REJEITO | 0 - 20            |
| P 35 - 2/10                                        | A                 | 20 - 30           |
| P 35 - 3/10                                        | C1                | 30 - 40           |
| P 35 - 4/10                                        | C2                | 40 - 53           |
| P 35 - 5/10                                        | C3                | 53 - 60           |
| P 35 - 6/10                                        | C4                | 60 - 75           |
| P 35 - 7/10                                        | C5                | 75 - 85           |
| P 35 - 8/10                                        | C6                | 85 - 110          |
| P 35 - 9/10                                        | C7                | 110 - 140         |
| P 35 - 10/10                                       | C8                | 140 - 180+        |

## Atributos físicos

Os resultados para granulometria das amostras do grupo 1 e do grupo 2 estão representados na Figura 4, por meios de gráficos do tipo *boxplot*, e em tabela (Apêndice A).

Para as amostras de rejeito, a classe textural variou de franco-arenosa a silte. Notou-se a predominância das frações areia fina e silte, com teores variando de 3,0 a 62,7% e de 18,8 a 85,4%, respectivamente. A amostra coletada em Fundão (P00) apresentou textura diferente das demais amostras, sendo franco-arenosa e com predomínio da fração areia fina, com 57%, seguida da fração silte, com 29,8%.

Para as amostras do grupo 2 a classe textural variou de areia a franco-argilo-arenosa. A areia fina foi a fração predominante, com valores de 16,8 até 79,0%. As frações areia grossa, silte e argila apresentaram proporções semelhantes entre si, com médias entre 13,03 e 18,29%.

Para ambos os grupos verificou-se a existência de *outliers*, ou seja, valores discrepantes dentro de um mesmo grupo. Dentre os *outliers* do grupo 1, destacam-se as amostras coletadas nos depósitos de rejeito, com valores mais elevados de argila para o depósito de Barra Longa (P34), e de areia fina e silte para os depósitos de Candonga (P30 e P31). Já no grupo 2 o principal *outlier* foi um horizonte subsuperficial do Neossolo Flúvico P16.

Entre os Neossolos Flúvicos analisados, verificou-se uma estratificação aleatória de camadas com diferentes texturas em profundidade, com teores de argila variando de 3,8 a 22,4%.

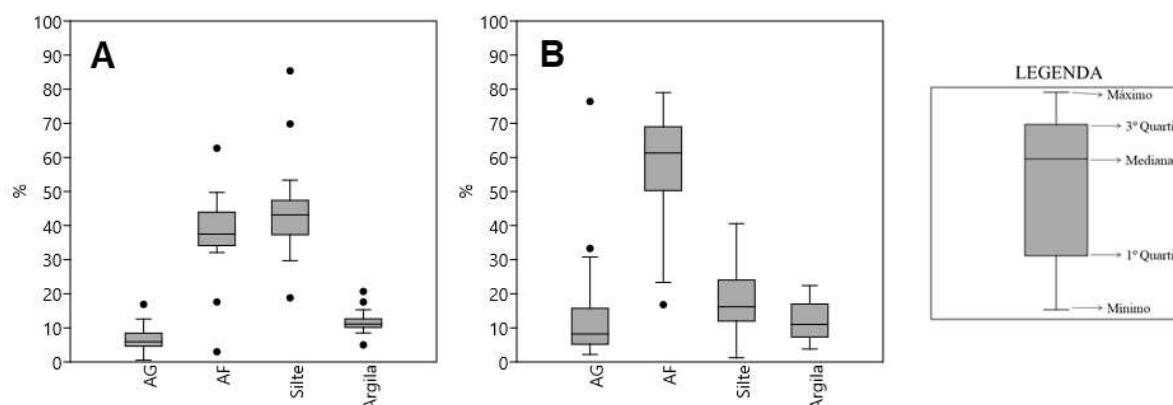


Figura 4. Gráficos do tipo *boxplot* representando a granulometria dos materiais do Grupo 1 (A) e do Grupo 2 (B). AG - Areia Grossa; AF – Areia Fina.

Os dados referentes à argila dispersa em água (ADA) e densidade de partículas (Dp) e relação silte/argila se encontram na Figura 5, representados em gráficos *boxplot*, e no apêndice A, com valores individualizados por amostra.

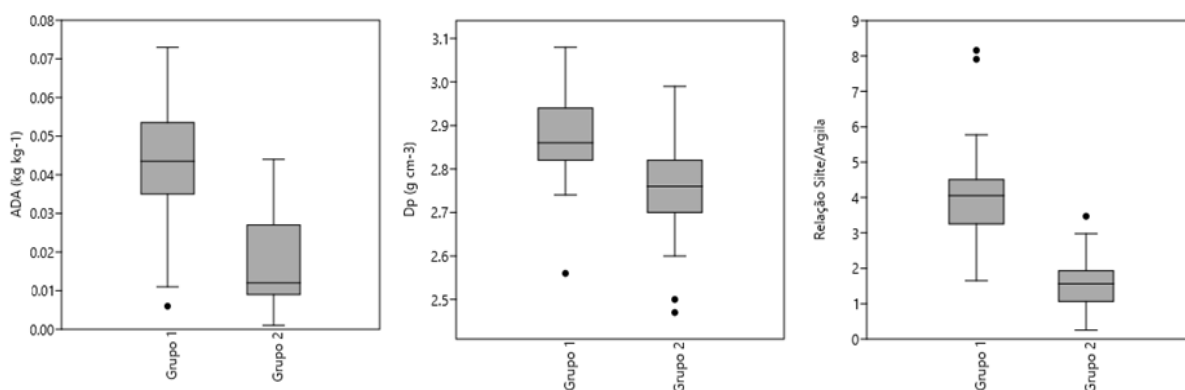


Figura 5. Gráfico do tipo *boxplot* para representação da ADA, Dp e relação silte/argila para os grupos 1 e 2.

As amostras do grupo 1 apresentaram maiores valores de ADA, com faixa de valores de 0,006 a 0,073 kg kg<sup>-1</sup>. Para o grupo 2, os valores ficaram entre 0,001 a 0,044 kg kg<sup>-1</sup>. A amostra de Fundão apresentou valor superior para este parâmetro, 0,071 kg kg<sup>-1</sup>, quando comparada às médias dos dois grupos.

A densidade de partículas também apresentou valores mais elevados no grupo 1, com valores variando de 2,56 a 3,08 g cm<sup>-3</sup> e média de 2,9 g cm<sup>-3</sup>. No grupo 2, os valores variaram de 2,47 a 2,99 g cm<sup>-3</sup> e a média foi de 2,76 g cm<sup>-3</sup>. O valor de 3,02 g cm<sup>-3</sup> para a amostra de Fundão é similar à média do grupo 1.

A relação silte/argila também seguiu a mesma tendência dos atributos anteriores, sendo mais elevada para as amostras do grupo 1. No entanto, em ambos os grupos esta relação foi muito superior a 0,50, com exceção apenas do horizonte C6 de um Neossolo Flúvico (P35) e de um dos sedimentos fluviais (P38).

Nota-se que para todos os atributos físicos apresentados, o coeficiente de variação (CV) foi menor entre as amostras de rejeito comparado com as amostras sem influência do rejeito. Para o primeiro grupo, o CV ficou entre 3,67 e 49,72%, ao passo que no grupo 2 alcançou valores de até 221,56%.

### **Atributos químicos**

Os resultados de pH em água e em KCl para os dois grupos de amostras se encontram representados na forma de gráficos *boxplot* (Figura 6) e em tabela (Apêndice A).

No geral, os valores de pH foram superiores para o rejeito, com valores variando de 5,40 a 7,96 e média de 6,83 para pH em água e 6,21 para pH em KCl.

Nos solos e sedimentos do grupo 2, o pH em água variou de 4,19 a 6,58, sendo possível observar dois *outliers*, com valores muito menores, referentes aos horizontes subsuperficiais do Neossolo Flúvico P08. As médias para pH em água e em KCl foram 5,91 e 5,15, respectivamente.

Os valores de  $\Delta\text{pH}$  (pH em KCl menos pH em água) foram negativos para a maioria das amostras de ambos os grupos, apontando o caráter eletronegativo dos solos, sedimentos e rejeito depositado nas planícies. Contudo, a amostra de Fundão apresentou  $\Delta\text{pH}$  positivo, 0,11, indicando caráter eletropositivo do rejeito puro.

A Figura 7 apresenta os dados dos principais atributos químicos representados em gráficos do tipo *boxplot*. Os dados individualizados por amostra se encontram em tabela (Apêndice A).

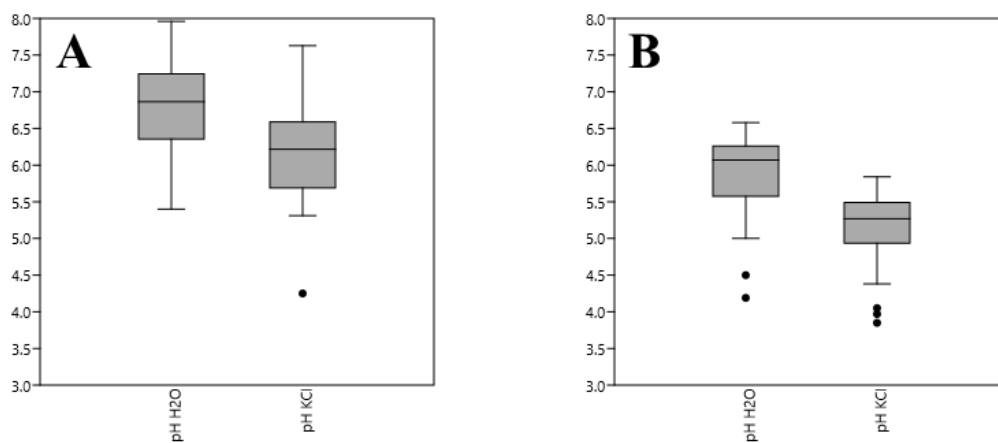


Figura 6. Gráficos do tipo *boxplot* representando os valores de pH em água e em KCl para amostras do grupo 1 (A) e do grupo 2 (B).

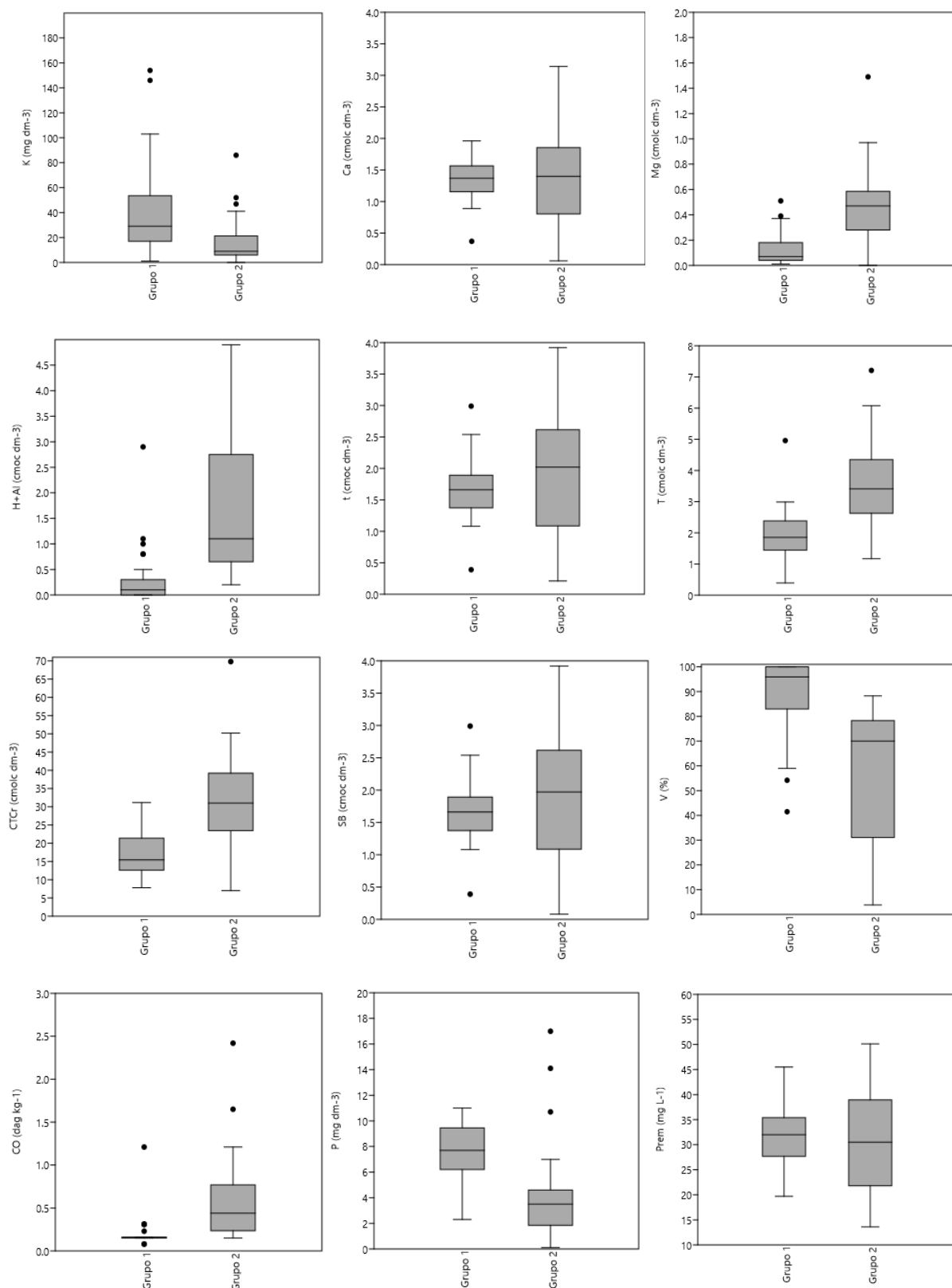


Figura 7. Gráfico *boxplot* para representação dos principais atributos químicos dos grupos 1 e 2

Os valores médios de  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  foram, respectivamente, 41,13  $mg\ dm^{-3}$ , 1,34 e 0,13  $cmol_c\ dm^{-3}$  para as amostras do grupo 1 e 17,00  $mg\ dm^{-3}$ , 1,31 e 0,42  $cmol_c\ dm^{-3}$  para o grupo 2. Já a soma de bases teve médias de 1,66 e 1,78  $mg\ dm^{-3}$ , respectivamente, sendo o Mg responsável pelo maior valor do grupo 2. Observa-se, pelo gráfico, a amplitude muito maior da SB para os solos e sedimentos, evidenciando a maior variabilidade deste atributo para o grupo 2.

A lama de Fundão apresentou baixos valores desses elementos em comparação com as demais amostras do grupo 1, sendo 0,11  $mg\ dm^{-3}$ , 0,88 e 0,03  $cmol_c\ dm^{-3}$  para  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , respectivamente.

A saturação por alumínio (não mostrada no gráfico) foi nula para a maioria das amostras dos dois grupos, com exceção apenas para P03 no rejeito e P01, P05 e P08 no grupo 2, uma vez que estas foram as únicas amostras com pH inferior a 5,5 e, consequentemente, as que apresentaram algum teor de Al trocável.

Os valores para CTC efetiva e CTC a pH 7,0 tiveram médias de 1,66 e 1,95  $cmol_c\ dm^{-3}$  no grupo 1 e 1,85 e 3,39  $cmol_c\ dm^{-3}$  no grupo 2. Nota-se a similaridade entre os valores de SB e t, como consequência dos baixos valores de Al trocável. Já a amostra de Fundão apresentou valores inferiores de CTC, 0,98 (t) e 1,18  $cmol_c\ dm^{-3}$  (T).

Avaliando-se a atividade da argila pela CTC corrigida no rejeito, apenas as amostras P26 e P27 apresentaram argila de alta atividade (Ta), com 28,60 e 31,15  $cmol_c\ dm^{-3}$ , respectivamente. Entre os Neossolos Flúvicos, P16 e P25 apresentaram argila de alta atividade em todos os horizontes, enquanto P05, P08 e P35 apresentaram alternância entre argilas de alta (Ta) e baixa atividade (Tb) entre as camadas. Entre os sedimentos, a amostra P37, coletada em trecho não afetado do Rio do Carmo, apresentou argila de alta atividade.

Os valores de acidez potencial (H+Al) do rejeito foram considerados muito baixos (Alvarez et al., 1999), com exceção apenas de P03 (2,90  $cmol_c\ dm^{-3}$ ) e P04 (1,10  $cmol_c\ dm^{-3}$ ). Já para o grupo 2 esses valores ficaram entre 0,20 e 4,90  $cmol_c\ dm^{-3}$ , classificados entre muito baixo a médio.

Referente à saturação por bases, nota-se uma grande assimetria no gráfico do grupo 1. O motivo é que, com exceção de P03 (V=41,50%), as amostras de rejeito se apresentaram como eutróficas, com V% variando entre 54,20 e 100,00 e mediana de 95,90. Já no grupo 2, os sedimentos se apresentaram distróficos (V% entre 5,80 e 48,70) e, para os Neossolos Flúvicos, observou-se algumas amostras completamente eutróficas (P16 e P25) e uma alternância entre horizontes eutróficos e distróficos nos demais.



Para o carbono orgânico das amostras do grupo 1, o gráfico apresentou apenas uma linha em vez de caixa, devido à maioria dos valores se situarem bem próximos à mediana ( $0,15 \text{ dag kg}^{-1}$ ). Pode-se considerar que os valores de CO variaram de muito baixo a médio ( $0,08$  a  $1,21 \text{ dag kg}^{-1}$ ) para as amostras de rejeito, e de muito baixo a médio ( $0,15$  a  $1,65 \text{ dag kg}^{-1}$ ) para as amostras do grupo 2 (Alvarez et al., 1999). Novamente, o P03 se comportou de forma diferente das demais amostras de rejeito, com valor superior deste atributo. Entre os Neossolos Flúvicos, as camadas apresentaram sempre uma distribuição irregular de carbono orgânico.

Os teores de fósforo disponível variaram entre  $2,30$  e  $11,00 \text{ mg dm}^{-3}$  no rejeito, valores considerados muito baixos a baixos, de acordo com a porcentagem de argila de cada amostra. Para as amostras do grupo 2, o teor variou de  $0,10$  a  $17,00 \text{ mg dm}^{-3}$ , variando também de muito baixo a baixo (Alvarez et al., 1999).

Os valores de fósforo remanescente ficaram entre  $19,70$  e  $45,50 \text{ mg L}^{-1}$  para as amostras do rejeito e entre  $13,60$  e  $50,10 \text{ mg L}^{-1}$  para as amostras do grupo 2. As médias foram bastante similares,  $31,55$  e  $30,89 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

No grupo 1, observou-se correlação linear positiva ( $p < 0,05$ ) entre os valores de argila e os valores de T ( $r=0,59$ ), CO ( $r=0,66$ ), Mg ( $r=0,48$ ), Al ( $r=0,60$ ) e H+Al ( $r=0,60$ ). A fração argila se correlacionou negativamente com P ( $r=-0,44$ ) e  $P_{\text{rem}}$  ( $r=-0,38$ ). A ADA se correlacionou positivamente com Ca ( $r=0,51$ ) e t ( $r=0,57$ ) e negativamente com  $P_{\text{rem}}$  ( $r=-0,46$ ). A  $D_p$  se correlacionou negativamente com Mg ( $r=-0,42$ ) e CO ( $r=-0,36$ ). O teor de CO se correlacionou positivamente com T ( $r=0,74$ ).

Dentre as amostras do grupo 2, a argila apresentou correlação linear positiva com T ( $r=0,56$ ) e CO ( $r=0,57$ ), e correlação negativa com pH  $\text{H}_2\text{O}$  ( $r=-0,44$ ) e  $P_{\text{rem}}$  ( $r=-0,41$ ). A ADA se correlacionou positivamente com Mg ( $r=0,48$ ), H+Al ( $r=0,49$ ), T ( $r=0,63$ ), CO ( $r=0,79$ ) e com a porcentagem de argila ( $r=0,61$ ). A fração silte se correlacionou negativamente com  $P_{\text{rem}}$  ( $r=-0,49$ ). A  $D_p$  apresentou correlação negativa com H+Al ( $r=-0,46$ ). O teor de CO apresentou correlação positiva com T ( $r=0,84$ ).

## Dissolução seletiva de óxidos de ferro

Os teores de Fe, Al e Mn extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), oxalato ácido de amônio (OAA) e os teores obtidos por digestão total (EPA 3052) estão representados nas Tabelas 3 e 4 para os grupos 1 e 2, respectivamente.

Nas amostras de rejeito, os teores médios de Fe, Al e Mn extraídos pelo DCB foram 374,76; 25,03 e 4,67 g kg<sup>-1</sup>, enquanto para o grupo 2 as médias foram 168,81; 26,96 e 14,47 g kg<sup>-1</sup>.

Considerando os dois grupos, a amostra de Fundão (P00) foi a que apresentou o maior valor para Al extraído por este método, com 113,86 g kg<sup>-1</sup>. O maior valor de Fe foi verificado para P25-1/6, com 462,00 g kg<sup>-1</sup> e a amostra de sedimento fluvial coletada em ponto não afetado do rio Gualaxo do Norte (P38) foi a que apresentou o maior valor de Mn, com 72,91 g kg<sup>-1</sup>.

Para os teores extraídos com oxalato (OAA), as médias de Fe, Al e Mn foram 4,02; 3,18 e 2,08 g kg<sup>-1</sup> no grupo 1 e 16,80; 7,01 e 11,58 g kg<sup>-1</sup> no grupo 2. A amostra P38 foi a que apresentou os maiores teores de Al e Mn, 19,75 e 68,83 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto para Fe, a amostra de sedimento fluvial em ponto não afetado do rio do Carmo (P37) apresentou o maior valor, com 37,43 g kg<sup>-1</sup>.

Os teores extraídos por digestão total das amostras tiveram médias de 155,16; 12,34 e 0,69 g kg<sup>-1</sup> para Fe, Al e Mn no grupo 1 e 93,93; 16,64 e 1,93 g kg<sup>-1</sup> para o grupo 2. Mais uma vez, a amostra P37 apresentou o maior valor de Al, 20,92 g kg<sup>-1</sup> e P38 o maior valor para Mn, com 5,43 g kg<sup>-1</sup>. Já para o Fe, o maior teor total foi obtido na amostra coletada no depósito de rejeitos da barragem de Candonga (P30), com 224,36 g kg<sup>-1</sup>.

A relação Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> variou de 0,003 (P08-1/3) a 0,05 (P30) para as amostras de rejeito e de 0,03 (P01) a 0,25 (P37) para os solos e sedimentos do grupo 2. Os sedimentos fluviais apresentaram os valores mais elevados para esta relação, sendo a amostra do rio do Carmo (P37) a de maior valor.

Observou-se que os teores de Fe, Al e Mn foram superiores nas extrações com DCB em comparação com os teores obtidos por digestão total, levando a uma relação Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub> maior que a unidade para todas as amostras. Isto se deve ao fato das análises serem realizadas em diferentes frações do solo, ou seja, DCB e oxalato na fração argila, e digestão total na TFSA, envolvendo também silte e areia.

Tabela 3. Teores de Fe, Al e Mn extraídos por DCB, OAA e por digestão total nas amostras do grupo 1

| Amostra                        | DCB <sup>1/</sup> |                 |                |                 |                |                 | OAA <sup>2/</sup> |        |        | EPA 3052 |       |       | Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub> <sup>4/</sup> | Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>t</sub> <sup>5/</sup> |
|--------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------|--------|--------|----------|-------|-------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                | Fe                |                 | Al             |                 | Mn             |                 | Fe                | Al     | Mn     | Fe       | Al    | Mn    |                                                |                                                |
|                                | 1 <sup>a</sup>    | Σ <sup>6/</sup> | 1 <sup>a</sup> | Σ <sup>6/</sup> | 1 <sup>a</sup> | Σ <sup>6/</sup> |                   |        |        |          |       |       |                                                |                                                |
| ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |                   |                 |                |                 |                |                 |                   |        |        |          |       |       |                                                |                                                |
| P00                            | 353,86            | 437,82          | 84,97          | 113,86          | 22,32          | 23,77           | 3,27              | 17,61  | 9,74   | 148,35   | 13,12 | 0,66  | 0,01                                           | 2,95                                           |
| P02                            | 228,71            | 281,25          | 18,25          | 23,89           | 7,40           | 7,85            | 7,11              | 2,27   | 4,72   | 121,85   | 13,12 | 1,51  | 0,03                                           | 2,31                                           |
| P05 - 1/3                      | 338,96            | 440,59          | 12,16          | 16,32           | 1,87           | 2,18            | 2,37              | 0,93   | 0,91   | 164,61   | 8,35  | 0,53  | 0,01                                           | 2,68                                           |
| P08 - 1/3                      | 349,48            | 448,71          | 12,79          | 16,72           | 1,49           | 1,76            | 1,13              | 0,94   | 0,64   | 163,59   | 7,79  | 0,43  | 0,00                                           | 2,74                                           |
| P12                            | 243,51            | 331,85          | 11,22          | 16,58           | 3,78           | 4,23            | 3,97              | 1,62   | 2,37   | 140,32   | 13,59 | 1,48  | 0,02                                           | 2,36                                           |
| P18                            | 321,51            | 427,92          | 12,35          | 17,24           | 1,64           | 1,91            | 1,50              | 1,28   | 0,70   | 162,28   | 9,48  | 0,56  | 0,00                                           | 2,64                                           |
| P25 - 1/6                      | 310,55            | 462,00          | 10,95          | 17,85           | 3,02           | 3,64            | 4,69              | 1,83   | 1,46   | 156,88   | 9,55  | 0,51  | 0,02                                           | 2,95                                           |
| P27                            | 320,90            | 421,99          | 12,33          | 16,22           | 2,43           | 2,77            | 2,40              | 1,56   | 1,10   | 155,96   | 11,95 | 0,63  | 0,01                                           | 2,71                                           |
| P29                            | 325,87            | 439,51          | 12,74          | 16,78           | 2,41           | 2,81            | 2,47              | 1,51   | 1,07   | 156,85   | 11,61 | 0,44  | 0,01                                           | 2,80                                           |
| P30                            | 244,16            | 279,74          | 12,13          | 15,93           | 2,60           | 2,80            | 11,77             | 2,93   | 1,34   | 224,36   | 19,26 | 0,92  | 0,05                                           | 1,25                                           |
| P31                            | 148,96            | 163,84          | 14,90          | 18,92           | 1,90           | 2,04            | 6,40              | 3,92   | 0,94   | 92,04    | 14,05 | 0,28  | 0,04                                           | 1,78                                           |
| P32                            | 328,27            | 430,11          | 14,13          | 18,65           | 2,94           | 3,31            | 2,96              | 2,23   | 1,44   | 174,53   | 14,70 | 0,52  | 0,01                                           | 2,46                                           |
| P34                            | 236,30            | 306,53          | 10,96          | 16,46           | 1,41           | 1,66            | 2,26              | 2,75   | 0,62   | 155,44   | 13,86 | 0,46  | 0,01                                           | 1,97                                           |
| Min                            | 148,96            | 163,84          | 10,95          | 15,93           | 1,41           | 1,66            | 1,13              | 0,93   | 0,62   | 92,04    | 7,79  | 0,28  | 0,00                                           | 1,25                                           |
| Media                          | 288,54            | 374,76          | 18,45          | 25,03           | 4,25           | 4,67            | 4,02              | 3,18   | 2,08   | 155,16   | 12,34 | 0,69  | 0,02                                           | 2,43                                           |
| Max                            | 353,86            | 462,00          | 84,97          | 113,86          | 22,32          | 23,77           | 11,77             | 17,61  | 9,74   | 224,36   | 19,26 | 1,51  | 0,05                                           | 2,95                                           |
| CV                             | 21,43             | 24,66           | 108,84         | 106,95          | 133,04         | 127,63          | 72,81             | 138,78 | 122,37 | 19,28    | 25,05 | 56,48 | 91,27                                          | 20,59                                          |

<sup>1/</sup> Extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. <sup>2/</sup> Extração com oxalato ácido de amônio. <sup>3/</sup> Teores totais obtidos pelo EPA 3052. <sup>4/</sup> Relação do teor de Fe da primeira extração com DCB e OAA. <sup>5/</sup> Relação do teor de Fe da extração com DCB e teor total. <sup>6/</sup> Somatório dos teores das cinco extrações sucessivas com DCB.

Tabela 4. Teores de Fe, Al e Mn extraídos por DCB, OAA e por digestão total nas amostras do grupo 2

| Amostra                        | DCB <sup>1/</sup> |                 |                |                 |                |                 | OAA <sup>2/</sup> |       |        | EPA 3052 |       |       | Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub> <sup>4/</sup> | Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>t</sub> <sup>5/</sup> |
|--------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------|-------|--------|----------|-------|-------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                | Fe                |                 | Al             |                 | Mn             |                 | Fe                | Al    | Mn     | Fe       | Al    | Mn    |                                                |                                                |
|                                | 1 <sup>a</sup>    | Σ <sup>6/</sup> | 1 <sup>a</sup> | Σ <sup>6/</sup> | 1 <sup>a</sup> | Σ <sup>6/</sup> |                   |       |        |          |       |       |                                                |                                                |
| ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |                   |                 |                |                 |                |                 |                   |       |        |          |       |       |                                                |                                                |
| P01                            | 202,25            | 221,05          | 27,50          | 31,75           | 6,15           | 6,44            | 6,79              | 3,16  | 3,24   | 72,90    | 19,29 | 1,59  | 0,03                                           | 3,03                                           |
| P05 - 3/3                      | 92,61             | 101,94          | 17,60          | 20,89           | 1,45           | 1,61            | 5,36              | 3,84  | 0,79   | 96,45    | 18,16 | 1,24  | 0,06                                           | 1,06                                           |
| P08 - 3/4                      | 147,91            | 186,39          | 23,11          | 34,85           | 19,73          | 21,03           | 12,53             | 9,24  | 11,79  | 120,57   | 17,66 | 2,78  | 0,08                                           | 1,55                                           |
| P16 - 6/9                      | 97,05             | 117,68          | 16,07          | 22,94           | 2,91           | 3,12            | 13,19             | 5,85  | 2,29   | 86,81    | 16,69 | 1,48  | 0,14                                           | 1,36                                           |
| P25 - 5/6                      | 143,69            | 166,35          | 18,13          | 24,77           | 7,29           | 7,62            | 17,73             | 7,24  | 4,43   | 103,49   | 19,05 | 1,13  | 0,12                                           | 1,61                                           |
| P33                            | 85,49             | 93,80           | 12,55          | 14,92           | 0,49           | 0,57            | 17,57             | 3,48  | 0,12   | 28,68    | 17,03 | 0,30  | 0,21                                           | 3,27                                           |
| P37                            | 148,21            | 169,96          | 12,61          | 18,28           | 2,21           | 2,45            | 37,43             | 3,53  | 1,19   | 86,79    | 20,92 | 1,50  | 0,25                                           | 1,96                                           |
| P38                            | 151,44            | 293,30          | 27,04          | 47,30           | 45,87          | 72,91           | 23,80             | 19,75 | 68,83  | 155,72   | 4,31  | 5,43  | 0,16                                           | 1,88                                           |
| Min                            | 85,49             | 93,80           | 12,55          | 14,92           | 0,49           | 0,57            | 5,36              | 3,16  | 0,12   | 28,68    | 4,31  | 0,30  | 0,03                                           | 1,06                                           |
| Media                          | 133,58            | 168,81          | 19,33          | 26,96           | 10,76          | 14,47           | 16,80             | 7,01  | 11,58  | 93,93    | 16,64 | 1,93  | 0,13                                           | 1,96                                           |
| Max                            | 202,25            | 293,30          | 27,50          | 47,30           | 45,87          | 72,91           | 37,43             | 19,75 | 68,83  | 155,72   | 20,92 | 5,43  | 0,25                                           | 3,27                                           |
| CV                             | 29,52             | 39,58           | 30,72          | 39,08           | 143,67         | 169,31          | 61,14             | 79,60 | 202,20 | 39,07    | 31,05 | 81,34 | 56,15                                          | 40,13                                          |

<sup>1/</sup> Extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. <sup>2/</sup> Extração com oxalato ácido de amônio. <sup>3/</sup> Teores totais obtidos pelo EPA 3052. <sup>4/</sup> Relação do teor de Fe da primeira extração com DCB e OAA. <sup>5/</sup> Relação do teor de Fe da extração com DCB e teor total. <sup>6/</sup> Somatório dos teores de cinco extrações sucessivas com DCB.

## **Caracterização mineralógica**

### **Mineralogia da fração argila**

Os difratogramas de raios X representativos da fração argila das amostras dos grupos 1 e 2 são apresentados nas Figuras 8 e 9, respectivamente. Os difratogramas individualizados se encontram no Apêndice B. De modo geral, predominaram os minerais caulinita, goethita, hematita, gibbsita e ilita. Em menor proporção, foram identificados vermiculita e vermiculita com hidroxí entreacamada.

Os picos característicos da caulinita (0,720; 0,357 e 0,238 nm) se apresentaram de forma bastante intensa, com exceção de P37 e P38. Já as amostras P08-3/3 e P16-6/9 apresentaram, também, picos intensos de gibbsita (0,489 e 0,441 nm).

A goethita apresentou pico característico de 0,421 nm de grande intensidade nas amostras de rejeito, sendo possível visualizar também o pico de 0,245 nm na maior parte das amostras. Nas amostras do grupo 2, o pico principal foi identificado em todas as amostras, embora em intensidades muito menores que no primeiro grupo, enquanto o pico de 0,245 nm não foi visualizado nenhuma vez.

O pico de 0,270 nm, comum à goethita e hematita, mostrou intensidade forte nas amostras do grupo 1, enquanto no grupo 2 observou-se intensidade muito fraca ou até ausência desse pico em algumas das amostras.

A vermiculita com hidroxí entreacamada foi identificada somente em uma amostra de Neossolo Flúvico (P08 – 3/3). Já a vermiculita foi identificada em uma amostra de rejeito (P02) e no grupo 2, a mesma se apresentou em todas as amostras de Neossolo Flúvico e no sedimento fluvial coletado no rio Piranga. A identificação desse mineral se deu pela persistência do pico de 1,48 nm após solvatação com  $MgCl_2$  e glicerol, eliminando a possibilidade do mineral montmorillonita, e também pelo desaparecimento desse pico com KCl a 550 °C, dando lugar a outro de 1,0 nm, indicando colapso da estrutura do mineral e impossibilidade do mesmo ser clorita (Whitting e Allardice, 1986).

Os difratogramas da fração argila desferrificada se apresentaram de forma similar para os minerais silicatados e gibbsita (Apêndice C). Na amostra P38 foi possível observar mais nitidamente os minerais presentes, sendo que o pico característico de 0,491 nm da gibbsita se mostrou mais intenso e com menor largura à

meia altura que o pico 0,732 nm da caulinita, indicando estágio de intemperismo mais avançado desse material (Mello e Pérez, 2009). Na maioria das amostras, também se observa um crescimento do pico de 0,489 nm na gibbsita em relação ao de 0,502 nm da ilita, quando comparado aos difratogramas da argila natural.

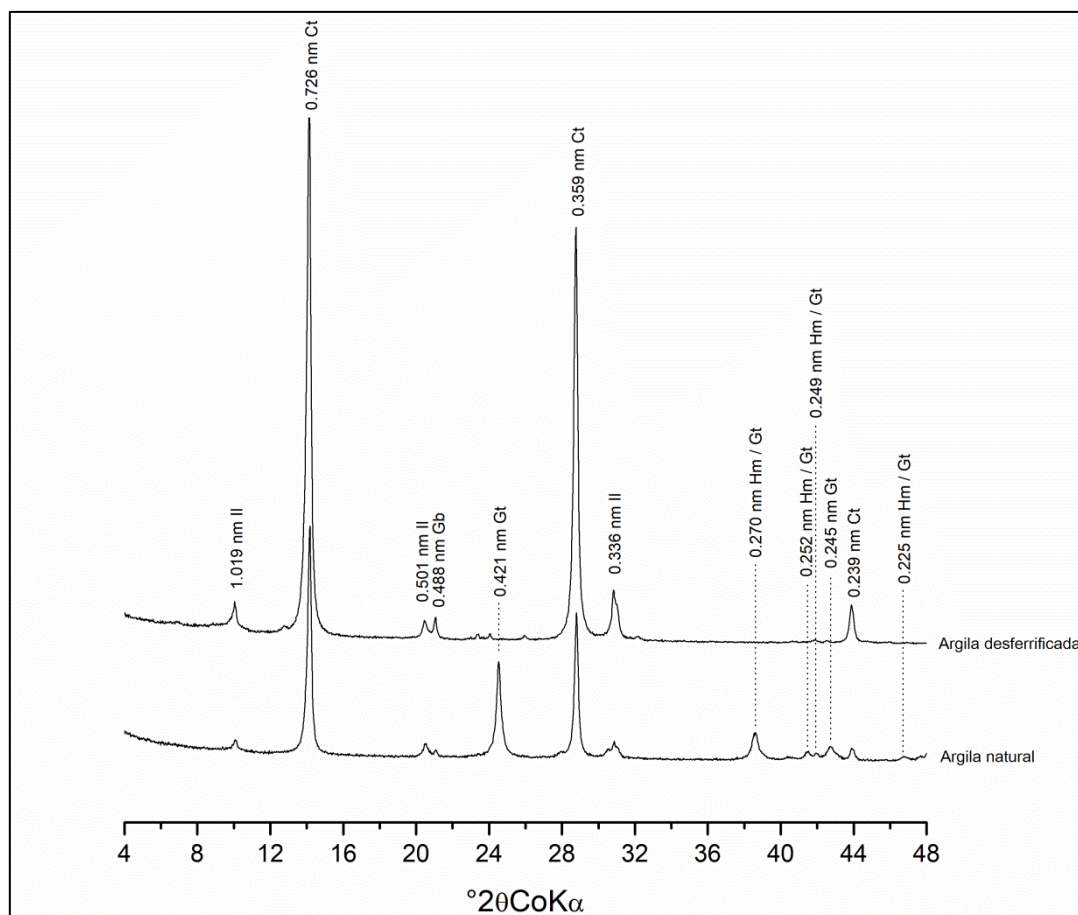


Figura 8. Difractometria de raios X representativa das frações argila natural e desferri-ficada para amostras de rejeito (Grupo 1). Il – Ilita; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita.

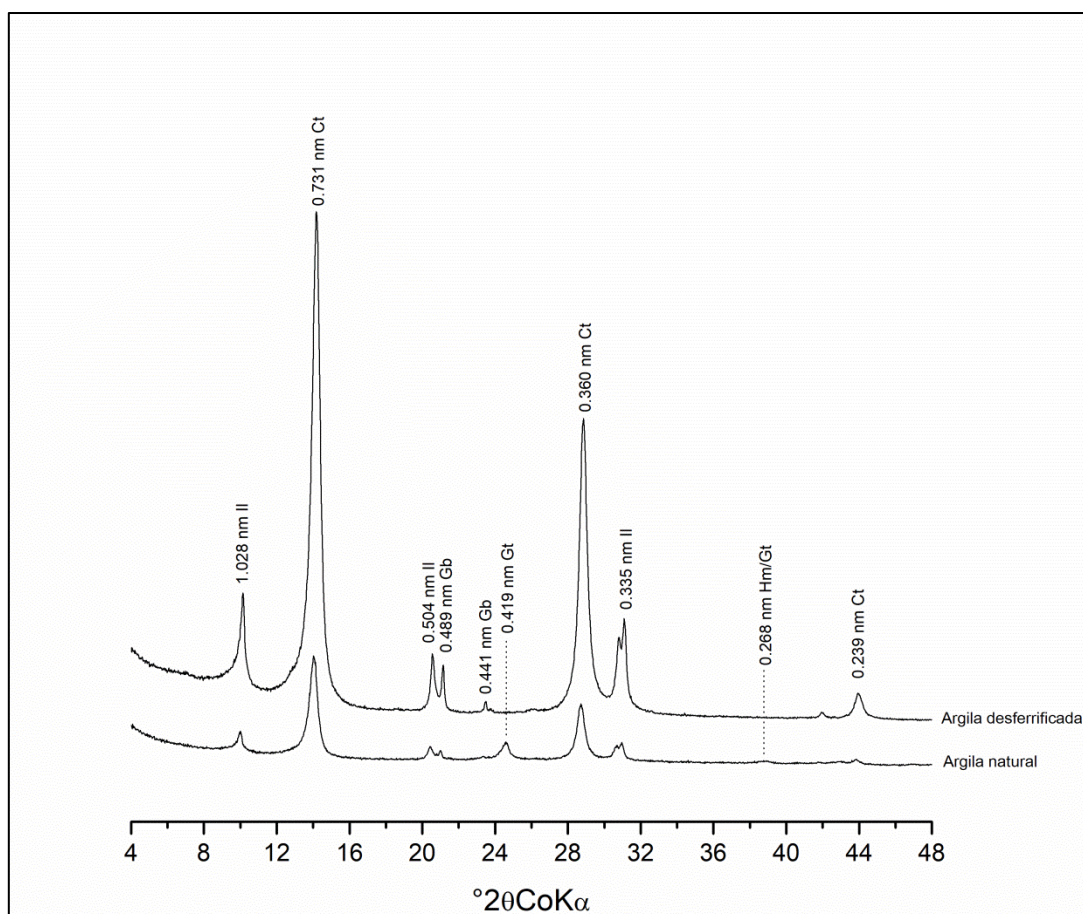


Figura 9. Difratometria de raios X representativa das frações argila natural e desferrificada para amostras de solos e sedimentos fluviais (Grupo 2). Il – Ilita; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita.

### Mineralogia das frações silte e areia

As Figuras 10 e 11 apresentam os difratogramas representativos da fração silte dos grupos 1 e 2, respectivamente. Os difratogramas completos das amostras de cada grupo se encontram no Apêndice D.

No grupo 1 foram identificados os minerais mica, caulinita, quartzo, goethita e hematita. Na amostra P05 foi possível observar, ainda, a presença do rutilo.

Já o grupo 2 apresentou uma gama muito maior de minerais para esta fração. Mica, caulinita, quartzo, goethita, hematita, rutilo, gibbsita, ilmenita e magnetita foram identificados na maioria das amostras analisadas.

Desta forma, observa-se que a principal diferença entre as amostras dos dois grupos se dá na fração silte.

De forma geral, os picos característicos da caulinita (0,715 e 0,357 nm) foram de menor intensidade nas amostras de rejeito. Para as amostras do grupo 2, além de picos mais intensos de caulinita, foi possível observar os picos característicos da gibbsita (0,483 e 0,437 nm).

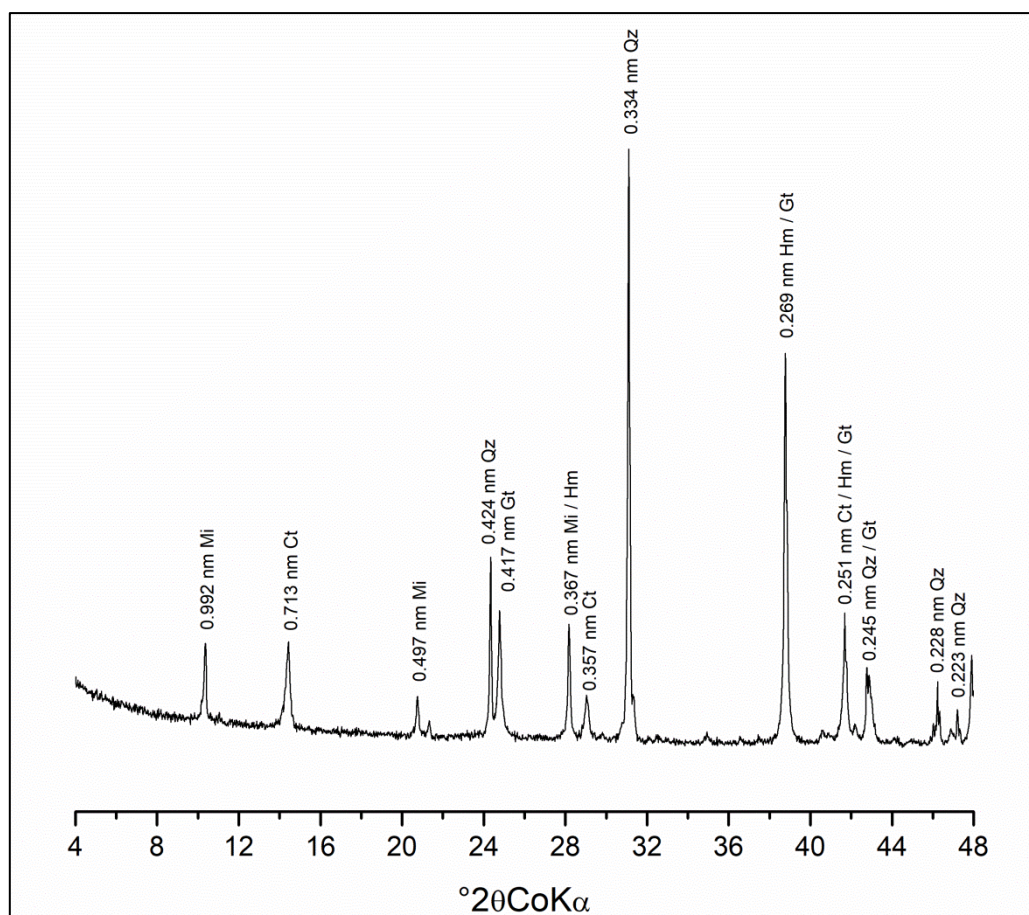


Figura 10. Difractometria de raios X representativa da fração silte do rejeito (Grupo 1). Mi - Mica; Ct – Caulinita; Qz – Quartzo; Gt – Goethita; Hm – Hematita.

Por fim, na fração areia (Apêndice D) foi possível identificar os minerais quartzo e hematita em todas as amostras, além de mica em algumas. Não houve diferença entre os dois grupos de amostras para esta fração.



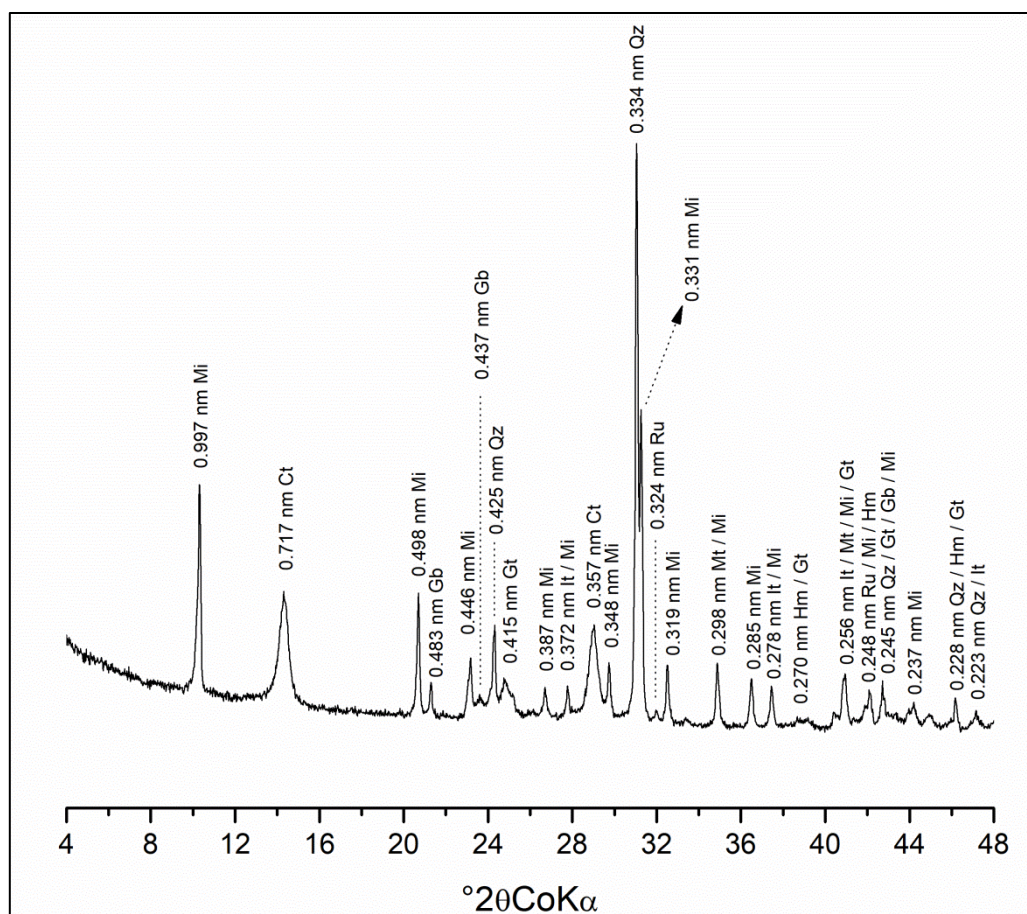


Figura 11. Difractometria de raios X representativa da fração silte de solos e sedimentos fluviais sem rejeito (Grupo 2). Mi - Mica; Ct – Caulinita; Qz – Quartzo; Gt – Goethita; Hm – Hematita; Ru – Rutilo; Gb – Gibbsita; It – Ilmenita; Mt – Magnetita.

### Mineralogia da fração magnética da areia

Na fração areia das amostras P12 e P38 verificou-se forte atração magnética com o auxílio de um imã de mão, sendo possível separar pequenas partículas de coloração bastante escura, com as quais foram montadas lâminas escavadas e obtidos os difratogramas (Figura 12).

Em ambas as amostras foi possível observar picos de magnetita, além de quartzo, goethita, hematita e, até mesmo, pirolusita.

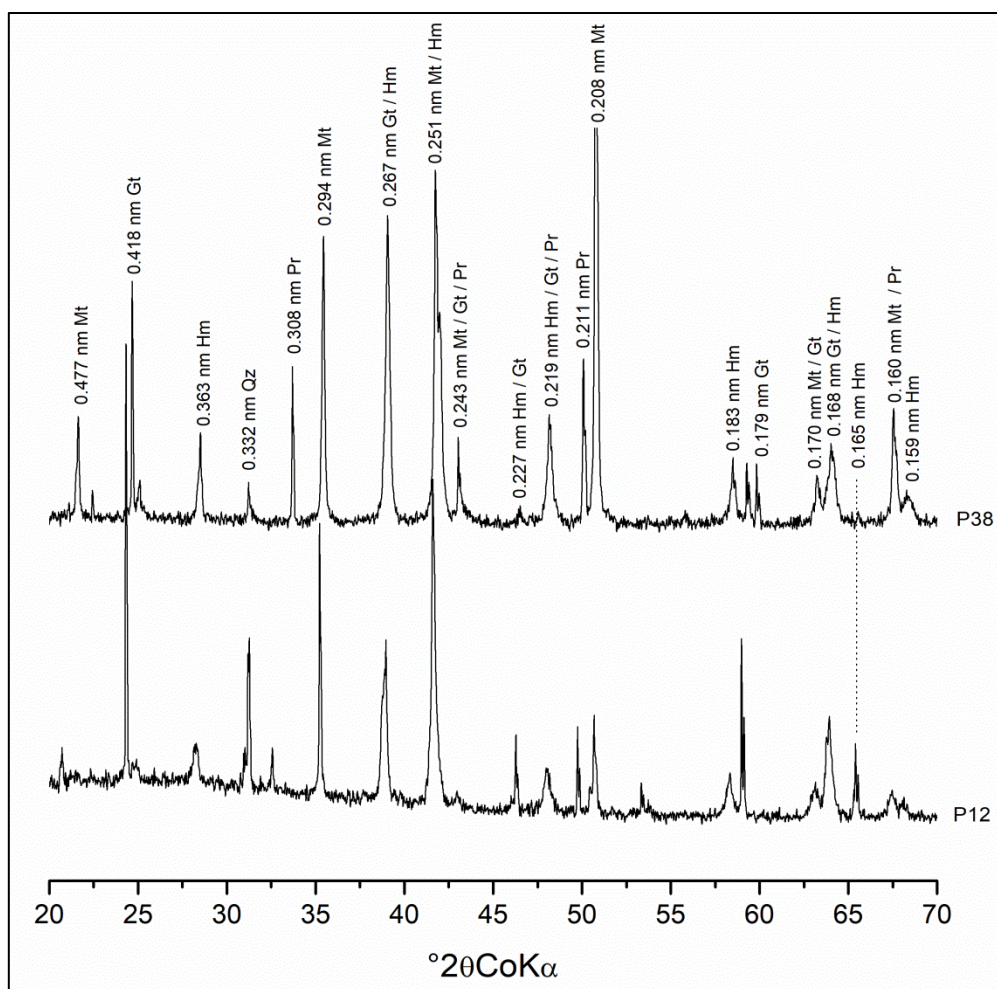


Figura 12. Difratometria de raios X da fração magnética de amostras de rejeito (P12) e de solo (P38). Mt – Magnetita; Gt – Goethita; Hm – Hematita; Qz – Quartzo; Pr – Pirolusita.

### Refinamento de Rietveld

Os padrões obtidos para as frações argila e silte de duas amostras de rejeito (P32 e P34) estão apresentadas nas Figuras 13 a 16. Os parâmetros de ajuste wR e GOF fornecidos pelo programa também estão indicados nas figuras. De modo geral, quanto menores esses valores, melhor a qualidade do ajuste obtido.

Na fração argila da amostra P32 verificou-se o predomínio de goethita, com a proporção de 44,01%, seguida dos minerais caulinita (30,75%), hematita (14,52%) e gibbsita (10,72%). Já na amostra P34, a argila apresentou proporções similares de caulinita e goethita (37 e 34%, respectivamente), além de hematita (14,21%), gibbsita (6,77%) e ilita (0,47%).

Na fração silte, a hematita foi o mineral predominante nas duas amostras. A ordem decrescente para P32 foi hematita (51,44%), quartzo (19,67%), caulinita (14,47%), goethita (14,20%) e muscovita (0,21%). Para P34 obteve-se hematita (42,46%), quartzo (40,91%), muscovita (7,55%), goethita (6,72%), caulinita (1,51%) e gibbsita (0,86%).

Os valores de wR e GOF foram considerados bons em todas as análises apresentadas, indicando a qualidade e confiabilidade dos ajustes.

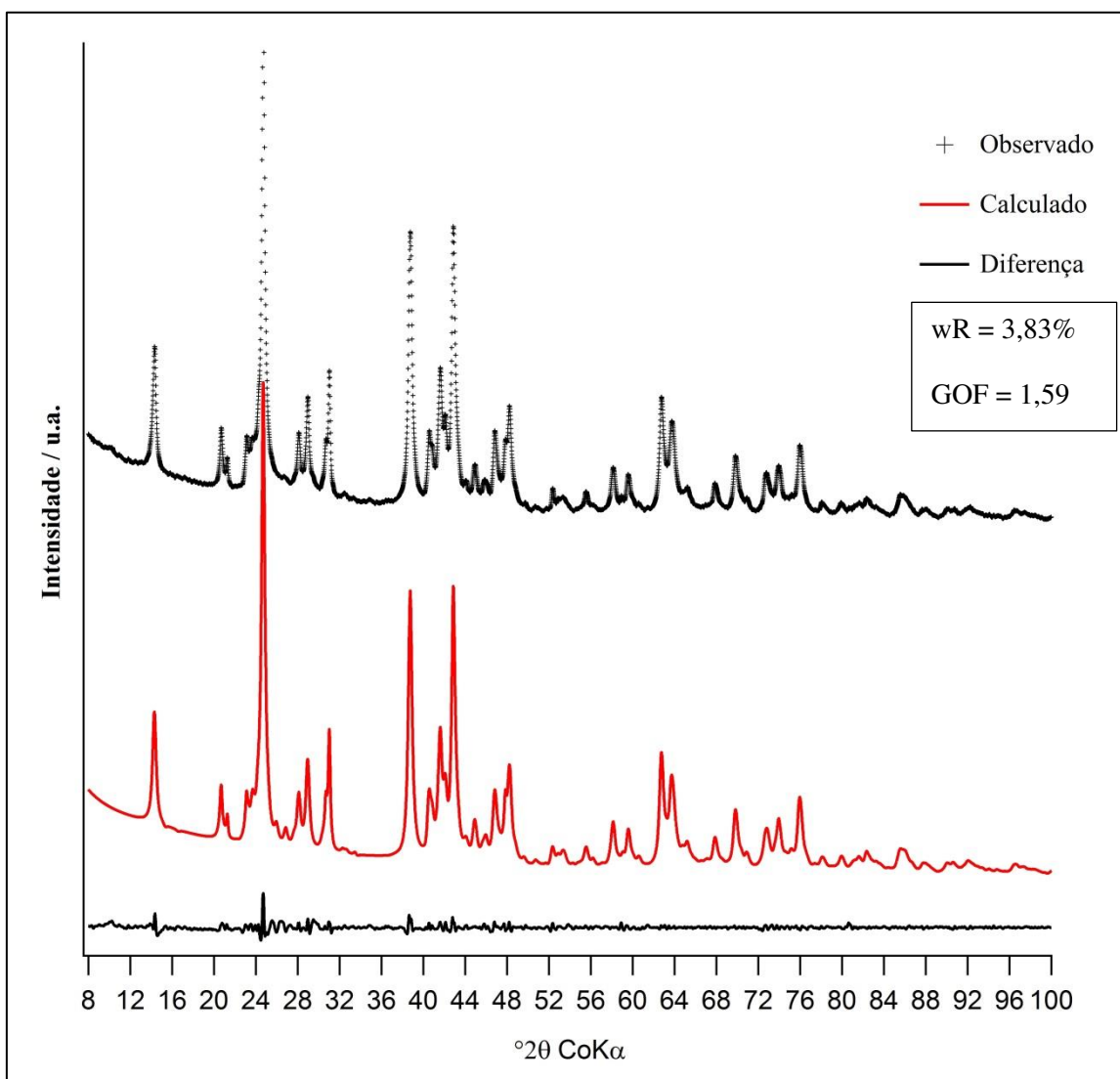


Figura 13. Gráficos de padrão observado e calculado para a fração argila da amostra P32. wR e GOF – Parâmetros fornecidos pelo programa para indicar a qualidade do ajuste.

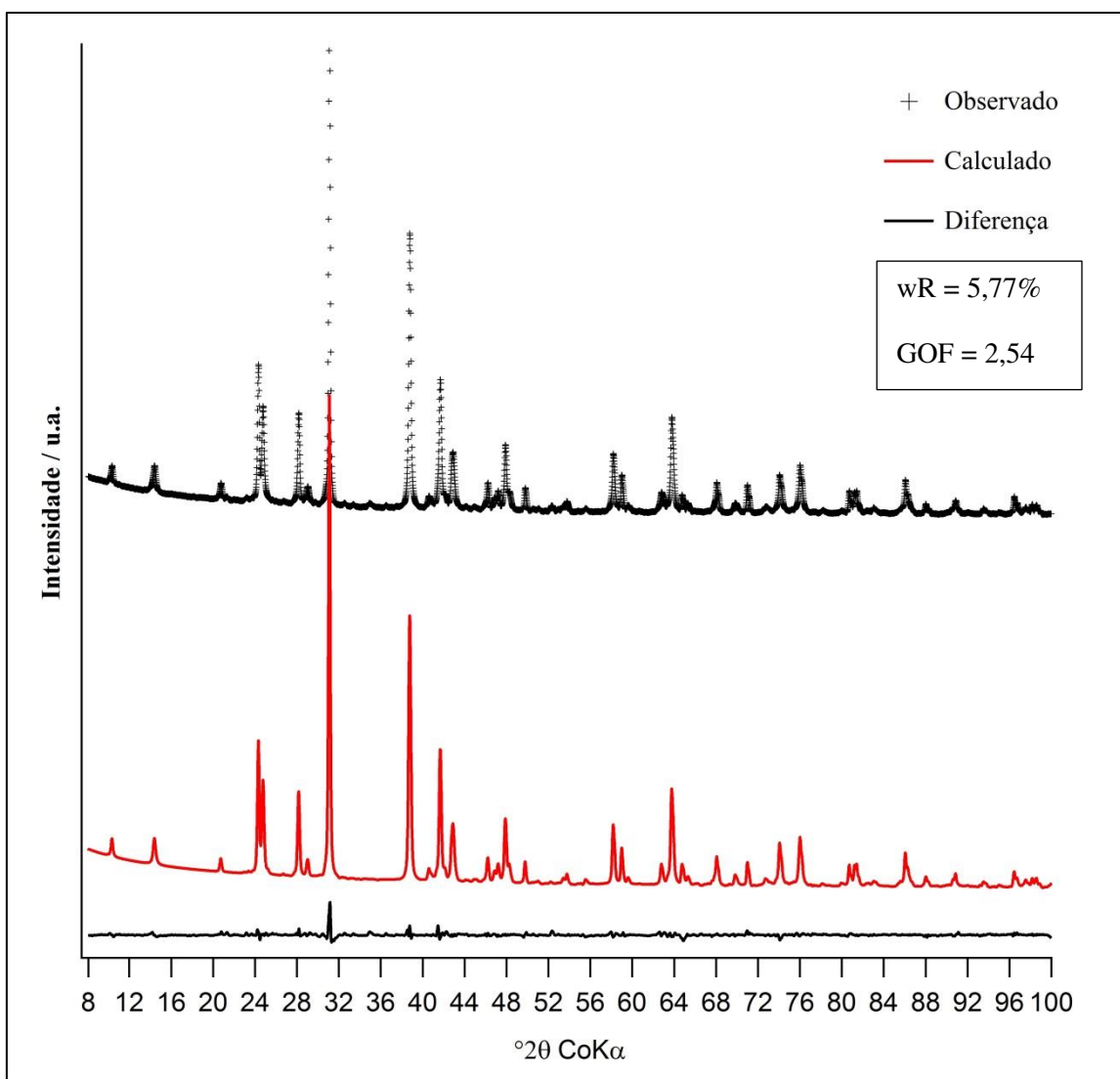


Figura 14. Gráficos de padrão observado e calculado para a fração silte da amostra P32. wR e GOF – Parâmetros fornecidos pelo programa para indicar a qualidade do ajuste.

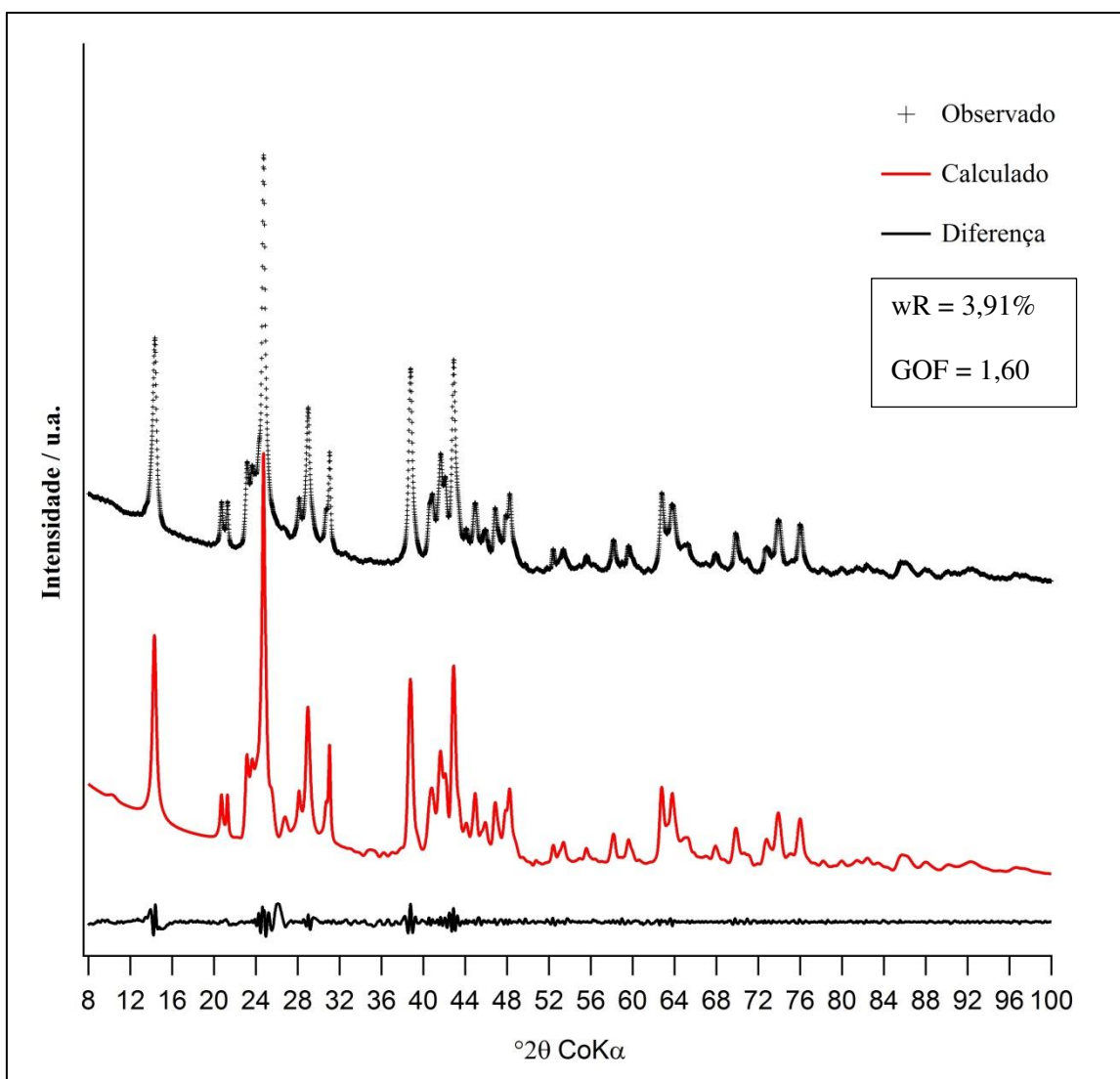


Figura 15. Gráficos de padrão observado e calculado para a fração argila da amostra P34. wR e GOF – Parâmetros fornecidos pelo programa para indicar a qualidade do ajuste.



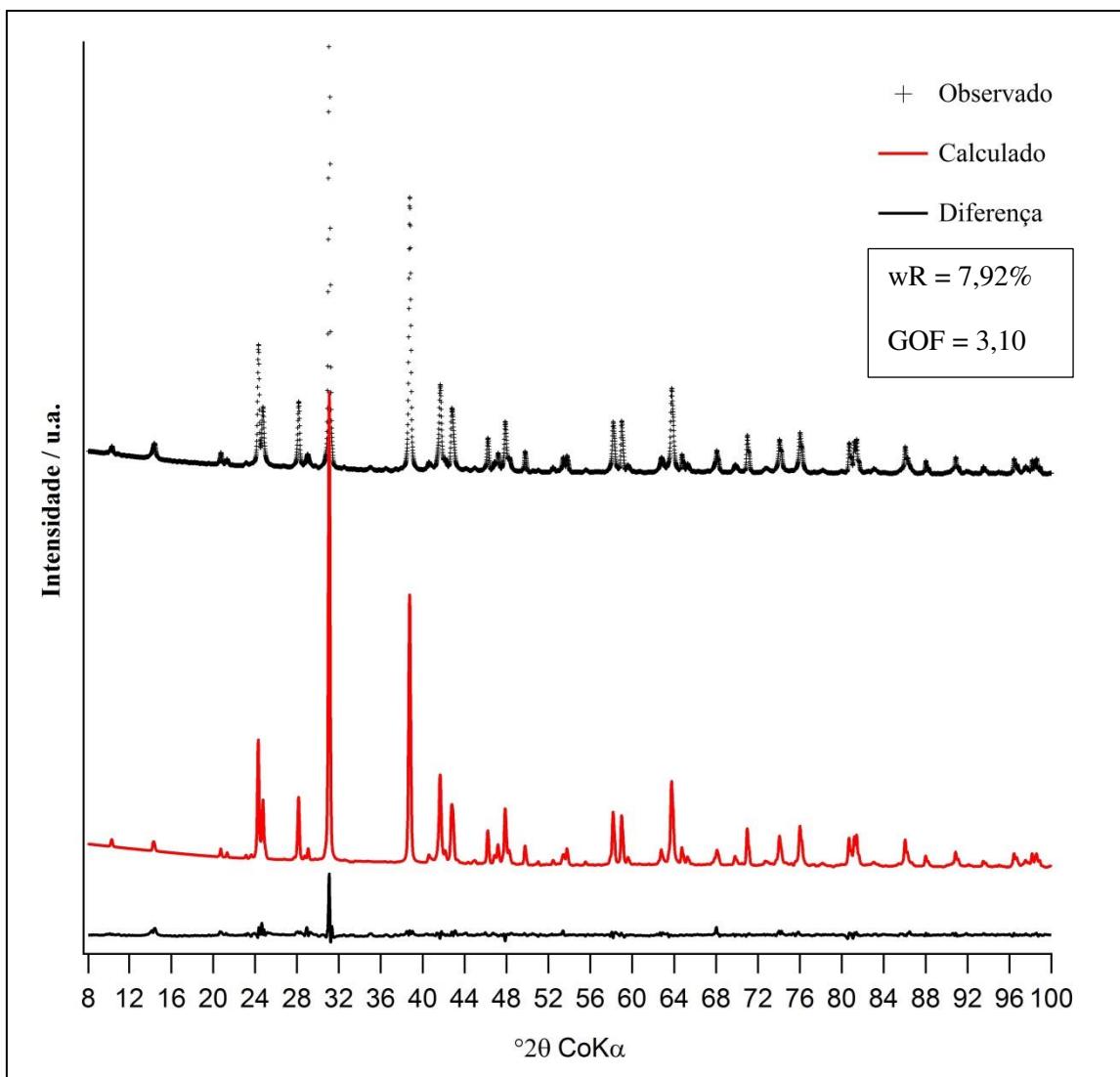


Figura 16. Gráficos de padrão observado e calculado para a fração silte da amostra P34. wR e GOF – Parâmetros fornecidos pelo programa para indicar a qualidade do ajuste.

## DISCUSSÃO

### Caracterização física

A granulometria obtida para as amostras de rejeito foi condizente com os resultados obtidos pela Embrapa Solos (2015), em que foram verificados menos de 10% de argila na TFSA.

O baixo conteúdo de argila, constituída basicamente por minerais secundários, aliado ao baixo teor de carbono orgânico verificado nas análises químicas, implicam em baixa capacidade de troca de cátions no rejeito e, conseqüentemente, baixa fertilidade (Silva et al., 2015).

Alta porcentagem de silte, como verificado nas amostras de rejeito depositado sobre as planícies de inundação, leva a um selamento superficial do solo, uma vez que as partículas se desprendem facilmente pelo impacto das gotas de chuva. Esta situação pode comprometer tanto a emergência de plantas, a partir de sementes, como também intensificar o escoamento superficial da água, favorecendo a erosão hídrica (Silva et al., 2006; Resende et al., 2007).

A amostra de Fundão apresentou predomínio da fração areia fina e quantidade muito menor de silte, o que condiz com os resultados encontrados por Silva et al. (2006) para o rejeito da mina de Alegria, que tinha a barragem de Fundão como um de seus destinos. Materiais com textura mais arenosa e com baixo teor de argila apresentam menor capacidade de retenção de água, o que dificulta o crescimento da vegetação. No entanto, a areia fina reduz o volume de macroporos, podendo ocasionar manutenção de umidade e maior retenção de água para as plantas (Manfredini et al., 1984; Silva et al., 2006).

A presença das amostras dos depósitos de rejeito entre os *outliers* da granulometria do grupo 1 é, provavelmente, devido ao processo de mistura oriundo da retirada e transporte do material. Para o depósito de Barra Longa, pode ter ocorrido revolvimento do solo abaixo da camada de rejeitos, enquanto para Candonga, a dragagem concomitante de sedimentos do fundo da barragem, já depositados antes do desastre, é a justificativa mais plausível.

A estratificação aleatória verificada na textura das camadas dos Neossolos Flúvicos analisados se deve ao processo de formação desses solos, no qual ocorre a

deposição de sedimentos trazidos pelo curso d'água nos períodos chuvosos e que vão se depositando com certa periodicidade (EMBRAPA, 2013).

A predominância da fração areia fina nos Neossolos Flúvicos dessa área de estudo já havia sido destacada por Pacheco (2015), o qual verificou teores de até 78% dessa fração e proporção muito menor de areia grossa, ao analisar amostras da calha principal do rio Doce.

Os valores ligeiramente superiores de ADA para as amostras de rejeito, incluindo a amostra de Fundão, sugerem maior susceptibilidade à erosão hídrica dessas amostras em relação aos solos e sedimentos não afetados (Ferreira, 2010). Entretanto, os valores obtidos podem ser considerados baixos para os dois grupos. Tal fato parece estar ligado à mineralogia desses materiais, com presença marcante de óxidos de Fe e Al, em maior ou menor proporção, auxiliando na floculação da fração argila (Ferreira et al., 1999; Freitas, 2011).

Uma consideração importante ao analisar os valores obtidos para ADA é o baixo conteúdo de argila presente na maioria das amostras. Com quantidades tão baixas, consequentemente, menos argila estará disponível para ser dispersa em água, o que requer cautela na comparação com valores obtidos para solos e sedimentos de granulometria mais fina.

A elevada relação silte/argila, superior a 0,50 para a maioria das amostras do grupo 2, indicam um baixo grau de intemperismo sofrido pelos Neossolos Flúvicos e sedimentos fluviais sem rejeito (Resende et al., 2007). Marques et al. (2007) encontraram valores semelhantes para Neossolos Flúvicos da ilha de Fernando de Noronha. Os resultados encontrados por Nunes et al. (2001) e Pacheco (2015) na bacia do rio Doce também confirmam esses dados.

No entanto, a relação silte/argila não foi avaliada para o rejeito para identificar o grau de intemperismo, uma vez que se trata de material com características atípicas, não sendo oriundo de processos naturais de formação, como o solo.

Os menores valores de coeficiente de variação para o grupo 1 refletem a homogeneidade nas características físicas do rejeito ao longo de toda a área de coleta, como também destacado por EMBRAPA (2015), ao passo que o grupo 2 apresenta heterogeneidade considerável. Esse resultado já era esperado, uma vez que as amostras sem influência do rejeito incluíam diferentes camadas de Neossolo Flúvico e sedimentos fluviais.



A elevada densidade de partículas do rejeito, aliada a uma granulometria dominada por silte e areia fina podem promover o adensamento das partículas, conferindo baixa porosidade, o que restringe a infiltração de água e o crescimento radicular das plantas (EMBRAPA, 2015). Somado a este fato está a susceptibilidade do material à erosão durante o período chuvoso (SEDRU, 2016).

A textura e os componentes mineralógicos de um solo são atributos muito pouco dinâmicos, ou seja, são intrínsecos ao material de origem e pouco se modificam sob diferentes formas de manejo e uso do solo (Ferreira, 2010). Desta forma, as características físicas se apresentam como o maior desafio na recuperação ambiental dessas áreas.

Não obstante, é possível verificar em campo o crescimento satisfatório de espécies vegetais na maioria das áreas afetadas, devido, em grande parte, às técnicas de recuperação já empregadas, tais como a aplicação de fertilizantes, misturas contendo sementes de espécies de rápido crescimento e aplicação de biomantas para fixar o material.

### **Caracterização química**

A reação do solo pode ser considerada de acidez fraca para o grupo 1 e de acidez média para as amostras do grupo 2, sendo de classificação agrônômica alta e boa, respectivamente (Alvarez et al., 1999).

Os valores elevados de pH em água para diversas amostras do grupo 1, chegando a 7,96 para P10, corroboram o observado por Silva et al. (2006) para o rejeito da mina de Alegria. Tal fato estaria relacionado à utilização de hidróxido de sódio na etapa de separação do minério de ferro, em que a solução atinge pH 10,5 (Pires et al., 2003; Nascimento, 2010).

O valor de  $\Delta\text{pH}$  positivo para o rejeito coletado em Fundão é típico de materiais oxidícos de elevado intemperismo e indica o predomínio de cargas positivas na superfície dos colóides (Van Raij e Peech, 1972). No entanto, os valores de  $\Delta\text{pH}$  nas demais amostras foram todos negativos, como resultado da mistura do rejeito com solos e sedimentos, havendo neste caso, predomínio de cargas negativas.

Os valores superiores de  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  nos rejeitos coletados nas planícies, em comparação com a amostra de Fundão, parecem ter influência dos processos de recuperação ambiental, com realização de calagem e aplicação de fertilizantes para um restabelecimento mais rápido e eficaz da vegetação destruída (Renova, 2017). Além disso, como a amostra de Fundão apresenta predomínio de cargas positivas, ocorre uma menor capacidade de retenção dos cátions (Fontes et al., 2001).

Embora as amostras de rejeito sejam em sua maioria eutróficas, isso não representa uma característica relevante, visto que os valores médios para CTC e SB são considerados baixos (Alvarez et al., 1999). Almeida et al. (2018) também obtiveram baixa CTC ( $1,47 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) para o rejeito, coletado no distrito de Paracatu de Baixo. Essa pobreza química é inerente ao itabirito, rocha metamórfica explorada para obtenção do minério de ferro, contendo basicamente quartzo e hematita em sua composição (Costa, 2003; Carvalho Filho, 2008).

Experimentos realizados com cultivo de arroz, utilizando como substrato diferentes proporções do rejeito coletado em Bento Rodrigues, mostraram baixo rendimento na produção de grãos e menor crescimento de raízes, devido à baixa fertilidade e textura do material (Andrade et al., 2018).

Nas amostras dos dois grupos, a CTC a pH 7,0 se correlacionou positivamente com o conteúdo de argila e carbono orgânico, demonstrando a dependência desses dois componentes para o complexo de trocas do material.

Os teores de carbono orgânico para o rejeito foram muito baixos, concordando com EMBRAPA (2015), SEDRU (2016) e Andrade et al. (2018). Os autores destacam a grande dependência da matéria orgânica para elevar a capacidade de troca catiônica e reter nutrientes, dado o baixo teor de argila existente nesse material.

Os teores de fósforo disponível no rejeito e nos solos não afetados foram muito baixos. Esse resultado está relacionado tanto com o material de origem, pobre em P como também à mineralogia do material, com presença marcante de óxidos de Fe, que contribuem significativamente com cargas positivas e levam à imobilização do fosfato por adsorção específica. A correlação linear negativa entre os teores de argila e fósforo remanescente já era esperada e apresenta a mesma justificativa anterior. (Fontes e Weed, 1996; Novais e Smyth, 1999; Fontes et al., 2001).

## **Dissolução seletiva de óxidos de ferro**

Em geral, os valores de Fe e Al extraídos por DCB nos solos e sedimentos do grupo 2 foram similares aos obtidos por Pacheco (2015) para Neossolos Flúvicos da mesma bacia hidrográfica. Já os teores de Mn obtidos no presente trabalho foram bastante superiores aos encontrados pelo autor.

Carvalho Filho et al. (2011) encontraram valores similares de Mn extraídos por ditionito na fração argila de solos do Quadrilátero Ferrífero, relacionados a dolomitos ferruginosos e itabiritos.

O Al extraído pelo DCB pode ser considerado associado à hematita e goethita, uma vez que esses foram os únicos óxidos de Fe identificados na fração argila e a gibbsita é muito pouco afetada pelo ditionito (Ulery e Drees, 2008).

A baixa relação  $Fe_o/Fe_d$  é normalmente um importante indicativo do predomínio de formas bem cristalizadas de óxidos de ferro, indicando estágio avançado de desenvolvimento do solo (Kampf e Curi, 2000). No entanto, essa baixa relação nas amostras de rejeito não pode ser interpretada da mesma forma, uma vez que se trata de material diferente, ou seja, fragmentos da rocha que era explorada para obtenção do minério, o itabirito. Como essa rocha é constituída basicamente de quartzo e hematita, é de se esperar que a maior parte do Fe extraído seja então hematita primária, justificando a baixa relação  $Fe_o/Fe_d$ .

A ocorrência de maiores teores de Fe, Al e Mn com DCB ocorre pelo fato dessa análise ser realizada diretamente na fração argila do solo, ao passo que a digestão total (EPA 3052) se processa na TFSA. Com isso, ocorre uma concentração relativa dos elementos na argila, uma vez que predominam nesta fração os óxidos de Fe, Al e Mn, enquanto as frações mais grosseiras da TFSA apresentam teores significativamente menores de óxidos, promovendo um efeito de diluição para esses elementos. Observação semelhante foi feita por Pacheco (2015) ao comparar os teores extraídos por DCB com aqueles obtidos por fluorescência de raios X, em solos da bacia do Rio Doce.

## **Mineralogia das frações argila, silte e areia**

Os minerais encontrados para a fração argila do grupo 1 e dos solos e sedimentos do grupo 2 foram bastante semelhantes, sendo os principais caulinita, goethita, hematita e gibbsita, minerais comumente encontrados nessa fração para solos de clima tropical (Fontes et al., 2001). A fração areia também não apresentou diferenças entre os dois grupos. Já a fração silte é a que diferencia de maneira bastante nítida os dois grupos.

A mineralogia da fração argila do rejeito está de acordo com a apresentada por EMBRAPA (2015) em amostras da mesma área. Para a fração areia, os autores relataram o predomínio de quartzo, além de fragmentos de hematita, magnetita e ilmenita, ao passo que no presente estudo a fração areia foi constituída basicamente de quartzo e hematita.

A mineralogia do sedimento fluvial não afetado pelo acidente no rio do Carmo (P37, Apêndice B) difere da obtida por Borba et al. (2000) pela ausência de gibbsita em seu trabalho, estando presentes caulinita, goethita e ilita.

Pires et al. (2003) analisaram a mineralogia do rejeito gerado no complexo minerário de Germano, até então armazenado em três barragens (Fundão, Santarém e Germano). Os autores encontraram apenas goethita, hematita, quartzo e, em pequena quantidade, caulinita. O trabalho não menciona a presença de vermiculita ou ilita, esta última encontrada em todas as amostras da fração argila do rejeito no presente trabalho, incluindo a amostra coletada diretamente em Fundão.

Silva et al. (2006) estudaram o rejeito gerado pela mina de Alegria, que também era enviado à barragem de Fundão, embora em menor quantidade que aquele produzido no complexo de Germano (Henrique e Carolina, 2015). Os autores não encontraram caulinita na fração argila, o que difere substancialmente do presente trabalho, em que foi possível verificar picos característicos do mineral de forma bastante intensa tanto na lama de Fundão como em todas as demais amostras de rejeito encontradas no ambiente.

A presença marcante dos óxidos de ferro, demonstrada pelos difratogramas das frações silte e argila dos dois grupos de amostras, justifica os altos valores encontrados para densidade de partículas. A goethita possui densidade de  $4,26 \text{ g cm}^{-3}$  e a hematita  $5,26 \text{ g cm}^{-3}$  (Schwertmann e Taylor, 1989).

A presença de caulinita na fração silte, relatada por Silva et al. (2006), também foi verificada para amostras de rejeito e Neossolo Flúvico no presente estudo. Tal fato

parece ser devido à presença de microagregados de alta estabilidade, oriundos de partículas de argila ricas em óxidos de Fe, constituindo o chamado pseudossilte após a dispersão granulométrica (Donagemma et al., 2003).

A identificação de gibbsita nas amostras do grupo 2 também pode ser justificada pela presença desses microagregados, ainda mais provável pelo conteúdo superior de argila em algumas amostras desse grupo.

Para os Neossolos Flúvicos, os difratogramas da fração argila apresentaram grande semelhança com aqueles apresentados por Pacheco (2015), também na bacia do rio Doce. A maior diferença encontrada foi para a gibbsita, que apresentou os picos característicos de 0,485 e 0,437 nm de forma mais intensa no trabalho mencionado.

### **Mineralogia da fração magnética**

A presença de pirolusita nos difratogramas da fração magnética, isolada da areia com um imã, está em linha com os elevados teores de manganês nas duas amostras analisadas (P12 e P38).

O sedimento fluvial coletado em ponto não afetado do rio Gualaxo do Norte (P38) apresentou o maior teor de Mn obtido por digestão total na TFSA (5,43 g kg<sup>-1</sup>).

A amostra de rejeito P12 teve o segundo maior valor de Mn por digestão total entre as todas as amostras do grupo 1 (1,48 g kg<sup>-1</sup>).

Carvalho Filho et al. (2011) relataram teores elevados de Mn em alguns solos do quadrilátero ferrífero e identificaram os minerais todoroquita, litioforita e pirolusita.

Em solos bem drenados, a atividade do Mn é controlada pela pirolusita, mas na medida que o potencial redox diminui, como em situações de saturação dos poros, os minerais manganita e rodocrosita tendem a se tornar mais estáveis (Mello e Pérez, 2009).

### **Refinamento de Rietveld**

A quantificação de minerais presentes no solo é ainda um desafio e frequentemente envolve inúmeros erros devido a variações estruturais e na composição química das fases presentes, além de eventuais efeitos de orientação preferencial, especialmente para os filossilicatos (Zhou et al., 2018).

Não obstante, o refinamento de Rietveld, desenvolvido inicialmente para o estudo de estruturas cristalinas naturais e sintéticas, e mais tarde utilizado na quantificação de minerais no solo, possibilita superar os problemas elencados anteriormente (EMBRAPA, 2017).

Isso ocorre porque o método realiza um ajuste gradual entre as intensidades observada (DRX) e calculada, variando os parâmetros estruturais dos minerais previamente identificados na amostra através de uma rotina iterativa que emprega o método dos mínimos quadrados, ou seja, é uma otimização matemática que busca encontrar o melhor ajuste entre dois conjuntos de dados minimizando a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados (Bish, 1993; Zhou et al., 2018).

Recentemente, Zhao e Tan (2018) obtiveram resultados satisfatórios ao aplicar o refinamento de Rietveld para análise quantitativa e estrutural de minerais presentes na fração argila de solos da China. A acurácia do método foi confirmada por comparação com solos artificiais, em que montmorillonita, quartzo, caulinita, goethita, hematita e magnetita puros foram misturados em proporções conhecidas.

Os gráficos do presente estudo apresentaram a curva de diferença entre o espectro observado e o perfil calculado de maneira praticamente plana, o que é um indicativo de bom refinamento (Post e Bish, 1989).

Os resultados obtidos confirmaram novamente o predomínio dos óxidos de ferro no rejeito, sendo a fração argila dominada por goethita e a fração silte, por hematita.

## CONCLUSÕES

O rejeito depositado nas planícies aluviais apresenta baixa fertilidade e baixo teor de argila, um reflexo do material de origem, que é o itabirito, formado basicamente por quartzo e hematita. O material apresenta, ainda, elevada densidade de partículas, como consequência do elevado teor de ferro.

A mineralogia da fração argila se mostrou bastante semelhante entre rejeito e solos e sedimentos não afetados, com a presença de minerais comumente encontrados em solos de clima tropical. A maior diferença foi verificada para a fração silte, em que o rejeito apresentou uma gama inferior de minerais.

O refinamento de Rietveld foi aplicado de forma satisfatória para o rejeito, permitindo visualizar o predomínio de goethita e caulinita na fração argila e de hematita no silte.

## REFERÊNCIAS

- Almeida CA, Oliveira AF de, Pacheco AA, Lopes RP, Neves AA, Lopes Ribeiro de Queiroz ME. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil. *Chemosphere*. 2018;209:411–420.
- Alvarez VH, Novais RF de, Barros NF de, Cantarutti RB, Lopes AS. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: Ribeiro AC, organizador. *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação*. Viçosa; 1999. p. 359.
- ANA. Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce: Rompimento da Barragem em Mariana/MG. 2015.
- Andrade GF, Paniz FP, Martins AC, Rocha BA, da Silva Lobato AK, Rodrigues JL, Cardoso-Gustavson P, Masuda HP, Batista BL. Agricultural use of Samarco's spilled mud assessed by rice cultivation: A promising residue use? *Chemosphere*. Elsevier Ltd; 2018;193:892–902.
- Bish DL. *Studies of Clays and Clay Minerals using X-Ray Powder Diffraction and the Rietveld Method*. Clay Miner Soc. 1993;80--121.
- Borba RP, Figueiredo BR, Rawlins B, Matschullat J. Arsenic in water and sediment in the iron quadrangle, state of Minas Gerais, Brazil. *Rev Bras Geociências*. 2000;30:558–561.
- Carvalho Filho A, Curi N, José J, Sá G De. Óxidos de manganês em solos do quadrilátero ferrífero (MG). *R Bras Ci Solo*. 2011;793–804.
- Carvalho Filho A De. *Solos e Ambientes do quadrilátero ferrífero (MG) e aptidão silvicultural dos tabuleiros costeiros*. 2008;245.
- Costa SÂD da. *Caracterização química, física, mineralógica e classificação de solos ricos em ferro do quadrilátero ferrífero [Tese]*. Universidade Federal de Viçosa; 2003.
- Donagemma GK, Ruiz HA, Fontes MPF, Ker JC, Schaefer CEGR. Dispersão de Latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural. *R Bras Ci Solo*. 2003;765–772.
- EMBRAPA. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 3º ed. Brasília: EMBRAPA



SOLOS; 2013.

EMBRAPA. Avaliação dos impactos causados ao solo pelo rompimento de barragem de rejeito de mineração em Mariana, MG: apoio ao plano de recuperação agropecuária. Rio de Janeiro; 2015.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 3<sup>o</sup> ed. Teixeira PC, Donagemma GK, Fontana A, Teixeira WG, organizadores. Brasília, DF; 2017.

Ferreira MM. Caracterização física do solo. In: Lier Q de J van, organizador. Física do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2010. p. 298.

Ferreira MM, Fernandes B, Curi N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. Rev Bras Ciência do Solo. 1999;23:515–524.

Fontes MPF, Camargo OA De, Sposito G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. Sci Agric. 2001;58:627–646.

Fontes MPF, Weed SB. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: Relationships with specific surface area and mineralogy. Geoderma. 1996;72:37–51.

Freitas CM de, Silva MA da, Menezes FC de. O desastre na barragem de mineração da Samarco - fratura exposta dos limites do Brasil na redução de risco de desastres. Cienc Cult. 2016;68:25–30.

Freitas R de CA de. Argila dispersa em água determinada por agitação rápida, lenta e ultrassom [Dissertação]. Diss. Mestr. Universidade Federal de Viçosa; 2011.

Hammer Ø, Harper DAT a. T, Ryan PD. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. Palaeontol Electron. 2001;4(1):1–9.

Hatje V, Pedreira RMA, De Rezende CE, Schettini CAF, De Souza GC, Marin DC, Hackspacher PC. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. Sci Rep. 2017;7:1–13.

Henrique J, Carolina P. Barragem de Fundão não podia receber rejeitos de mina da Vale. Estado de Minas. 2015;

IBAMA. Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. Inst.

Bras. do Meio Ambient. e dos Recur. Nat. Renov. Ministério do Meio Ambient. 2015.

Kampf N, Curi N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. Tópicos em ciências do solo. 2000. p. 107–138.

König U, Pöllmann H, Angélica RS. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. Rem Rev Esc Minas. 2002;55:111–114.

Manfredini S, Padovese PP, Oliveira JB. Efeito da composição granulométrica da fração areia no comportamento hídrico de latossolos de textura média e areias quartzosas. Rev Bras Ciência do Solo. 1984;8:13–16.

Marques FA, Ribeiro MR, Bittar SMB, Filho ANT, Lima JFWF. Caracterização e classificação de Neossolos da Ilha de Fernando de Noronha (PE). Rev Bras Cienc do Solo. 2007;31:1553–1562.

McKeague JA, Day JH. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Can J SOIL Sci. 1966;46:13–22.

Mehra OP, Jackson ML. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner. 1960;7:317–327.

Mello JWV de, Pérez DV. Equilíbrio químico das reações no solo. Química e Mineral do Solo. 2009. p. 151–249.

Nascimento DR. Flotação aniônica de minério de ferro [Dissertação]. Universidade Federal de Viçosa; 2010.

Novais RF de, Smyth TJ. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Informações Agronômicas. 1999;87:10–11.

Nunes W a. G a., Ker JC, Schaefer CEGR, Filho EIF, Gomes FH. Relação Solo-Paisagem-Material De Origem E Gênese De Alguns Solos No Domínio Do “Mar De Morros”, Minas Gerais. R Bras Ci Solo., 2001;25 (3):341–354.

Pacheco AA. Avaliação da contaminação em solos e sedimentos da bacia hidrográfica do rio Doce por metais pesados e sua relação com o fundo geoquímico natural [Tese]. Universidade Federal de Viçosa; 2015.

Pires JMM, Lena JC de, Machado CC, Pereira RS. Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: Estudo de caso da barragem de Germano. Rev Árvore. 2003;27:393–397.

Post JE, Bish DL. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. In: Bish DL, Post JE, organizadores. *Rev Mineral Mod Powder Diffraction*. Washington, D. C.: The Mineralogical Society of America; 1989. p. 278–308.

Renova F. Relato de Atividades 2016 [Internet]. 2017.

Resende M, Curi N., Rezende SB, Corrêa GF, Ker JC. *Pedologia: base para distinção de ambientes*. 6<sup>o</sup> ed. Viçosa: NEPUT; 2014.

Schwertmann U, Taylor RM. Iron oxides. In: Dixon JB, Weed SB, organizadores. *Miner soil Environ*. 2<sup>o</sup> ed Madison: Soil Sci. Soc. Am.; 1989. p. 379–438.

SEDRU. Avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana-MG. Belo Horizonte; 2016.

Segura FR, Nunes EA, Paniz FP, Paulelli ACC, Rodrigues GB, Braga GUL, dos Reis Pedreira Filho W, Barbosa F, Cerchiaro G, Silva FF, Batista BL. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ Pollut*. 2016;218:813–825.

Silva DL da, Ferreira MC, Scotti MR. O maior desastre ambiental brasileiro: de Mariana (MG) a Regência (ES). *Arq do Mus História Nat e Jard Botânico*. 2015;24.

Silva GP, Fontes MPF, Costa LM da, Barros NF de. Caracterização química, física e mineralógica de estéreis e rejeito da mineração de ferro da mina de Alegria, Mariana-MG. 2006;36:165–172.

Toby BH, Von Dreele RB. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J Appl Crystallogr*. 2013;46:544–549.

Ulery AL, Drees LR. *Methods of Soil Analysis*. Madison; 2008.

USEPA. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 1996.

Van Raij B, Peech M. Electrochemical Properties of Some Oxisols and Alfisols of the Tropics. *Soil Sci Soc Am J*. 1972;36:587.

Viana JHM, Costa AM da. A ciência do solo como instrumento para a recuperação das áreas afetadas pelo desastre de Mariana e dos solos na bacia do rio Doce. *Bol Inf da SBCE*. 2016;42:24–27.

Wanderley LJ, Mansur MS, Milanez B, Pinto RG. Desastre da Samarco/Vale/BHP no

Vale do Rio Doce: aspectos econômicos , políticos e socio ambientais. Cienc Cult. 2016;68:30–35.

Whitting LD, Allardice WR. X-ray diffraction techniques. In: Klute A, organizador. Methods soil Anal Part 1 Phys Mineral methods. 2<sup>o</sup> ed Madison: American Society of Agronomy; 1986. p. 331–359.

Zhao W, Tan W. Applied Clay Science Quantitative and structural analysis of minerals in soil clay fractions developed under different climate zones in China by XRD with Rietveld method , and its implications for pedogenesis. Appl Clay Sci. Elsevier; 2018;162:351–361.

Zhou X, Liu D, Bu H, Deng L, Liu H, Yuan P, Du P, Song H. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. Solid Earth Sci. Elsevier Ltd; 2018;3:16–29.

## **CAPÍTULO 2: METAIS PESADOS NO REJEITO E EM SOLOS AFETADOS PELO ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO**

### **RESUMO**

DAVILA, Rafael Biscotto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Metais pesados no rejeito e em solos afetados pelo rompimento da barragem de Fundão.** Orientador: Mauricio Paulo Ferreira Fontes. Coorientadores: Anderson Almeida Pacheco e Raphael Bragança Alves Fernandes.

Passados mais de dois anos da ocorrência do maior desastre ambiental do Brasil, ainda existe grande preocupação acerca da contaminação por metais pesados nas regiões atingidas, especialmente no trecho compreendido entre o distrito de Bento Rodrigues e a usina hidrelétrica de Candonga, em que o rejeito se depositou nas planícies de inundação. Os objetivos no presente estudo foram avaliar os teores de metais pesados no rejeito, investigar a dinâmica desses elementos e verificar a relação com os parâmetros físicos, químicos e mineralógicos. Foram coletadas amostras compostas na profundidade de 0 a 20 cm, no trecho localizado entre Bento Rodrigues e Candonga, além de uma amostra dentro da barragem de Fundão. Solos e sedimentos não afetados da mesma região também foram coletados, funcionando como um grupo controle. Obteve-se os teores semitotais e totais de metais pesados, bem como o fracionamento desses elementos por extração sequencial BCR. Os teores de metais pesados no rejeito foram inferiores àqueles obtidos para solos e sedimentos não afetados da mesma área, descartando a hipótese de contaminação pelo rejeito. Os solos e sedimentos não afetados apresentaram elevados teores de As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni e Zn, com pelo menos uma amostra ultrapassando o VRQ estabelecido para MG, o que indica um cenário de contaminação anterior ao desastre para a bacia hidrográfica do rio Doce. Teores anômalos obtidos para algumas amostras de rejeito parecem ser oriundos do transporte de solos e sedimentos contaminados através da enxurrada de lama. A extração sequencial mostrou que as frações trocável e oxidável são as que menos contribuem para os teores de metais pesados, enquanto Mn, Ba e Co foram extraídos majoritariamente na fração redutível, estando mais susceptíveis às variações das condições ambientais. As, Cr, Cu, Ni, V e Zn foram extraídos majoritariamente na fração residual, apresentando, portanto, baixo risco de liberação na natureza.

## ABSTRACT

DAVILA, Rafael Biscotto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Heavy metals in the tailings and soils affected by the Fundão dam collapse.** Advisor: Mauricio Paulo Ferreira Fontes. Co-advisors: Anderson Almeida Pacheco and Raphael Bragança Alves Fernandes.

More than two years after the largest environmental disaster in Brazil, there is still great concern about the contamination of heavy metals in the affected regions, especially in the stretch between the Bento Rodrigues district and the Candonga hydroelectric plant, since the mining waste was deposited flood plains. This study sought to evaluate the heavy metal contents in the tailings, investigate the dynamics of these elements and verify the relationship with the physical, chemical and mineralogical parameters. Composite samples were taken from the 0-20 cm depth, in the stretch between Bento Rodrigues and Candonga, in addition to a sample inside the dam of Fundão. Soil and non-affected sediments from the same region were also collected, functioning as a control group. The pseudo-total and total contents of heavy metals were obtained, as well as the fractionation of these elements by sequential BCR extraction. The heavy metal contents in the tailings were lower than those obtained for unaffected soils and sediments of the same area, discarding the hypothesis of contamination directly by the tailings. The non-affected soils and sediments presented high levels of As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni and Zn, with at least one sample exceeding the VRQ established for MG, indicating a scenario of pre-disaster contamination for the watershed of the Doce river. Anomalous contents obtained for some tailings samples appear to be from the transport of contaminated soils and river sediments caused by the strong mud flow. Sequential extraction showed that the exchangeable and oxidizable fractions are the ones that contribute least to the heavy metals contents, whereas Mn, Ba and Co were extracted mainly in the reducible fraction, being more susceptible to changes in environmental conditions. As, Cr, Cu, Ni, V and Zn were extracted mainly in the residual fraction, presenting, therefore, low risk of release in nature.

## INTRODUÇÃO

Após o rompimento da barragem de Fundão, em novembro de 2015, e a liberação de cerca de 35 milhões de metros cúbicos de rejeito de minério de ferro no ambiente, surgiu uma grande preocupação a respeito da possível presença de metais pesados no material e a consequente contaminação do meio ambiente e populações de áreas atingidas pelo desastre.

As planícies aluviais, que geralmente apresentam solos férteis de grande importância para a produção agrícola e criação animal, estão entre as principais áreas afetadas pelo rompimento de barragens de rejeito de mineração. Em eventos semelhantes ocorridos em outros países, a contaminação por metais pesados é um impacto comumente presente (Liu et al., 2005; Kossoff et al., 2014).

O estudo dos metais pesados no solo se reveste de grande importância devido aos danos que esses elementos podem causar à saúde humana e ao meio ambiente, tais como a contaminação de lençóis freáticos, o comprometimento do crescimento de espécies vegetais, além dos fenômenos de bioacumulação e biomagnificação nos organismos vivos (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Amaral Sobrinho et al., 2009; Alloway, 2013).

Além disso, os solos e sedimentos encontrados no ambiente atuam como poderosos indicadores de eventos recentes e antigos de contaminação por esses elementos tóxicos (Suguio e Bigarella, 1990; Imperato et al., 2003; Ferreira, 2017). Diferentemente do que ocorre com a maioria dos contaminantes orgânicos, os metais pesados não se decompõem e acabam persistindo a longo prazo por onde passam (Nordberg et al., 2007; Massas et al., 2013).

Os metais pesados nos solos podem ter duas origens principais. A primeira delas ocorre no processo de pedogênese, em que os elementos estão naturalmente presentes no material de origem, influenciando os solos formados. A segunda forma decorre de atividades antrópicas, tais como indústria, mineração e uso indiscriminado de fertilizantes na agricultura, ocorrendo um aporte mais acelerado desses elementos no ambiente (Abreu et al., 2005; Alloway, 2013; Souza et al., 2015; Hatje et al., 2017).

Assim, teve-se como objetivos avaliar os teores de metais pesados no rejeito depositado nas planícies de inundação, investigar a dinâmica desses elementos no ambiente e verificar a relação com parâmetros físicos, químicos e mineralógicos do material.

## MATERIAL E MÉTODOS

O local escolhido para o presente estudo compreendeu a área onde ocorreu inundação das planícies aluviais pelo rejeito. O trecho teve início próximo ao distrito de Bento Rodrigues e foi até a barragem da usina hidrelétrica de Candonga (Figura 1).

Foram percorridos cerca de 120 km, seguindo sempre as margens dos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce, o mesmo trajeto feito pela lama. As altitudes variaram de 720 a 320 metros.

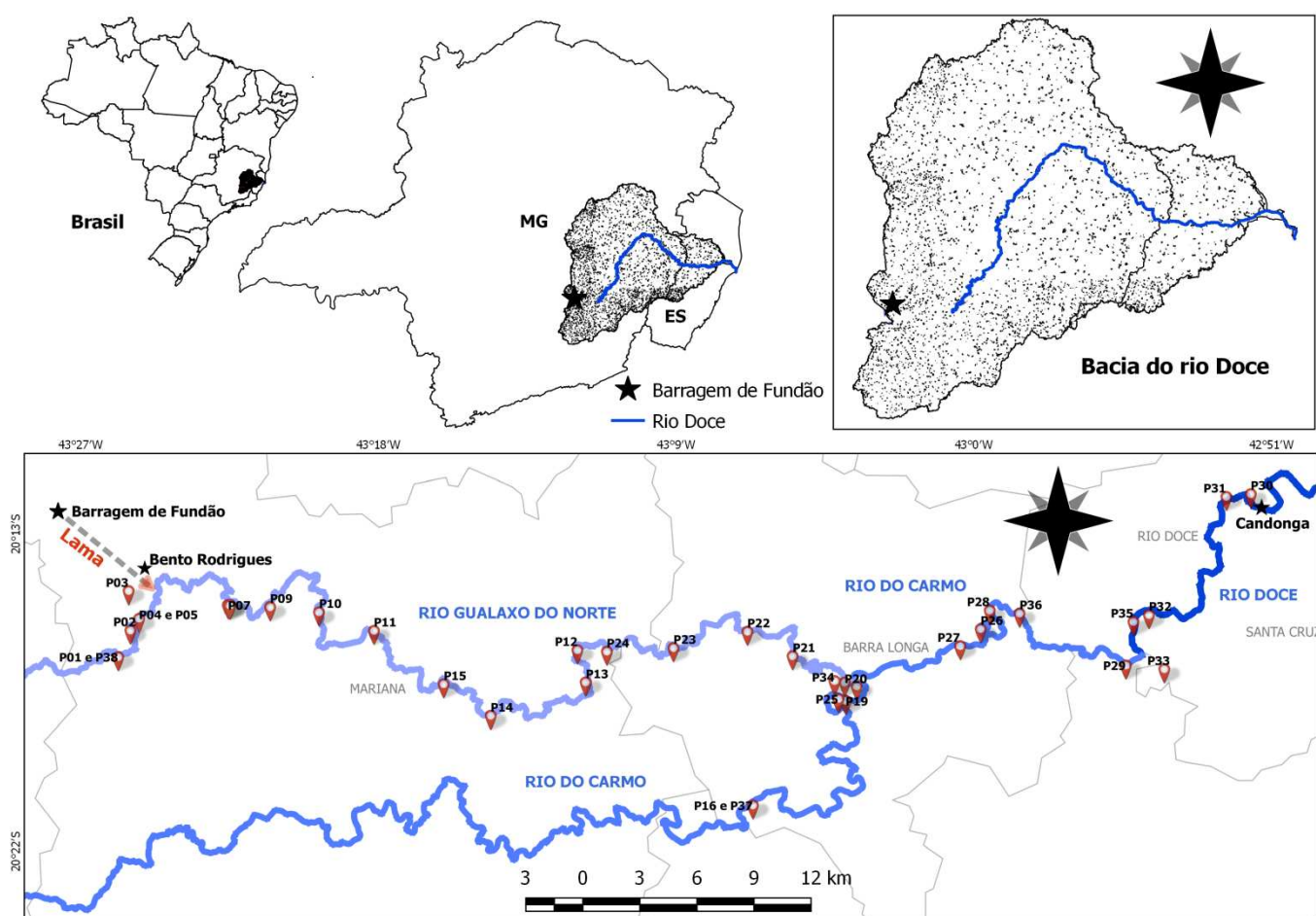


Figura 1. Área de estudo e pontos coletados



## Amostragem do material

As amostras coletadas foram separadas em dois grupos principais (Tabela 1). O grupo 1 compreendeu amostras de rejeito depositado nos solos das planícies aluviais, rejeito sobre Neossolos Flúvicos e, ainda, rejeito de depósitos.

As amostras de depósitos de rejeito foram retiradas de dois locais na área de estudo, sendo uma amostra de propriedade rural do município de Barra Longa e outras duas nas proximidades de Candonga, onde estava ocorrendo a deposição do material dragado do fundo da barragem.

O grupo 2 foi coletado com o objetivo de se ter amostras controle, ou seja, na mesma área porém sem a influência do rejeito. O grupo foi composto por sedimentos fluviais de pontos não afetados nos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Piranga, além de Neossolos Flúvicos sob o rejeito e também de pontos onde o rejeito não chegou.

Adicionalmente, foi coletada uma amostra da lama ainda presente na barragem de Fundão, com o propósito de analisar suas propriedades e sua exata constituição antes de ter sido liberada pelo desastre e entrar em contato com os solos e sedimentos do ambiente afetado.

Tabela 1. Amostras coletadas em cada grupo

| <b>Grupo 1</b>                 | <b>Nº de amostras</b> | <b>Grupo 2</b>                | <b>Nº de amostras</b> |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Rejeito em planícies aluviais  | 25                    | Neossolo Flúvico              | 6                     |
| Rejeito sobre Neossolo Flúvico | 4                     | Sedimento fluvial sem rejeito | 3                     |
| Depósito de rejeito            | 3                     |                               |                       |

As amostras de solos coletadas foram do tipo composta, constituídas de cinco pontos na camada de 0 a 20 cm em cada área (uma amostra central e uma para cada ponto cardeal), abertos na forma de minitrincheiras. Já para os Neossolos Flúvicos, foi feita a abertura do perfil e amostragem dos horizontes presentes.

Para os sedimentos fluviais, foram coletadas amostras na profundidade de 20 cm, constituindo, também, amostras compostas.

A relação dos pontos coletados com as respectivas coordenadas geográficas é apresentada no Quadro 1. A descrição dos horizontes e profundidades dos Neossolos Flúvicos se encontra na Tabela 2, com exceção apenas de P01, para o qual se coletou apenas na camada de 0 a 20 cm.

Quadro 1. Relação de pontos coletados com as coordenadas geográficas

| PONTO DE AMOSTRAGEM | TIPO DE AMOSTRA                                       | COORDENADAS |          |
|---------------------|-------------------------------------------------------|-------------|----------|
|                     |                                                       | LAT.        | LONG.    |
| P 00                | Rejeito remanescente na barragem de Fundão            | -20,2092    | -43,4613 |
| P 01                | Neossolo Flúvico em ponto não atingido pelo rejeito   | -20,2764    | -43,4311 |
| P 02                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2638    | -43,4249 |
| P 03                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2452    | -43,4258 |
| P 04                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2582    | -43,4206 |
| P 05                | Camada de rejeito sobre Neossolo Flúvico              | -20,2582    | -43,4206 |
|                     | Neossolo Flúvico sob o rejeito                        |             |          |
| P 06                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2518    | -43,3746 |
| P 07                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2518    | -43,3757 |
| P 08                | Camada de rejeito sobre Neossolo Flúvico              | -20,2520    | -43,3749 |
|                     | Neossolo Flúvico sob o rejeito                        |             |          |
| P 09                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2527    | -43,3545 |
| P 10                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2551    | -43,3298 |
| P 11                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2639    | -43,3022 |
| P 12                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2731    | -43,1996 |
| P 13                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2883    | -43,1954 |
| P 14                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,3041    | -43,2434 |
| P 15                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2892    | -43,2670 |
| P 16                | Neossolo Flúvico em ponto não atingido pelo rejeito   | -20,3464    | -43,1112 |
| P 18                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2902    | -43,0590 |
| P 19                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2971    | -43,0645 |
| P 20                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2884    | -43,0650 |
| P 21                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2759    | -43,0912 |
| P 22                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2643    | -43,1140 |
| P 23                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2721    | -43,1512 |
| P 24                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2738    | -43,1849 |
| P 25                | Camada de rejeito sobre Neossolo Flúvico              | -20,2962    | -43,0682 |
|                     | Neossolo Flúvico sob o rejeito                        |             |          |
| P 26                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2631    | -42,9965 |
| P 27                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2711    | -43,0068 |
| P 28                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2543    | -42,9919 |
| P 29                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2803    | -42,9233 |
| P 30                | Rejeito acumulado em Candonga - Setor 1               | -20,1993    | -42,8604 |
| P 31                | Rejeito acumulado em Candonga - Setor 3               | -20,2006    | -42,8727 |
| P 32                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2564    | -42,9116 |
| P 33                | Sedimento fluvial sem rejeito no Rio Piranga          | -20,2821    | -42,9039 |
| P 34                | Rejeito acumulado no depósito em Barra Longa          | -20,2877    | -43,0701 |
| P 35                | Camada de rejeito sobre Neossolo Flúvico              | -20,2597    | -42,9194 |
|                     | Neossolo Flúvico sob o rejeito                        |             |          |
| P 36                | Rejeito em planície aluvial                           | -20,2557    | -42,9768 |
| P 37                | Sedimento fluvial sem rejeito no Rio do Carmo         | -20,3464    | -43,1112 |
| P 38                | Sedimento fluvial sem rejeito no Rio Gualaxo do Norte | -20,2764    | -43,4311 |

Tabela 2. Horizontes e profundidades dos solos estudados

| Código                                             | Horizonte         | Profundidade (cm) |
|----------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>P05 - Neossolo Flúvico Tb Distrófico típico</b> |                   |                   |
| P 05 - 1/3                                         | CAMADA DE REJEITO | 0 - 25            |
| P 05 - 2/3                                         | A                 | 25 - 35           |
| P 05 - 3/3                                         | C2                | 65 - 85           |
| <b>P08 - Neossolo Flúvico Tb Distrófico típico</b> |                   |                   |
| P 08 - 1/3                                         | CAMADA DE REJEITO | 0 - 30            |
| P 08 - 2/3                                         | C1                | 30 - 60           |
| P 08 - 3/3                                         | C2                | 60 - 120          |
| <b>P16 - Neossolo Flúvico Ta Eutrófico típico</b>  |                   |                   |
| P 16 - 1/9                                         | A                 | 0 - 10            |
| P 16 - 2/9                                         | C1                | 10 - 20           |
| P 16 - 3/9                                         | C2                | 20 - 30           |
| P 16 - 4/9                                         | C3                | 30 - 40           |
| P 16 - 5/9                                         | C4                | 40 - 60           |
| P 16 - 6/9                                         | C5                | 60 - 70           |
| P 16 - 7/9                                         | C6                | 70 - 100          |
| P 16 - 8/9                                         | C7                | 100 - 115         |
| P 16 - 9/9                                         | C8                | 115 - 150+        |
| <b>P25 - Neossolo Flúvico Ta Eutrófico típico</b>  |                   |                   |
| P 25 - 1/6                                         | CAMADA DE REJEITO | 0 - 15 (0 - 10)   |
| P 25 - 2/6                                         | C1                | 10 - 20 (15 - 20) |
| P 25 - 3/6                                         | C2                | 20 - 50           |
| P 25 - 4/6                                         | C3                | 50 - 70           |
| P 25 - 5/6                                         | C4                | 70 - 90           |
| P 25 - 6/6                                         | C5                | 90 - 115+         |
| <b>P35 - Neossolo Flúvico Ta Distrófico típico</b> |                   |                   |
| P 35 - 1/10                                        | CAMADA DE REJEITO | 0 - 20            |
| P 35 - 2/10                                        | A                 | 20 - 30           |
| P 35 - 3/10                                        | C1                | 30 - 40           |
| P 35 - 4/10                                        | C2                | 40 - 53           |
| P 35 - 5/10                                        | C3                | 53 - 60           |
| P 35 - 6/10                                        | C4                | 60 - 75           |
| P 35 - 7/10                                        | C5                | 75 - 85           |
| P 35 - 8/10                                        | C6                | 85 - 110          |
| P 35 - 9/10                                        | C7                | 110 - 140         |
| P 35 - 10/10                                       | C8                | 140 - 180+        |

## Quantificação dos teores de metais

As amostras foram homogeneizadas, destorroadas, secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Subamostras de 15 g foram trituradas em almofariz de ágata e passadas por completo na peneira de abertura 74 µm (200 mesh).

Na sequência, foram pesados em triplicata 0,500 g de cada amostra para determinação dos teores de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, Fe e Mn utilizando as digestões semitotal e total, ambas em forno de microondas Anton Paar®, Modelo Multiwave ECO.

Para a digestão semitotal foram empregados 9 mL de ácido nítrico 65% (v/v) e 3 mL de ácido clorídrico 37% (v/v), conforme o método 3051A da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2007). Já para a digestão total das amostras, adicionou-se 9 mL de ácido nítrico 65% (v/v), 4 mL de ácido clorídrico 37% (v/v) e 6 mL de ácido fluorídrico 40% (v/v), de acordo com o método EPA 3052 (USEPA, 1996). Após resfriamento à temperatura ambiente, os extratos foram filtrados em papel de filtro quantitativo, transferidos para balões volumétricos aferidos de 50 mL e o volume completado com água ultrapura. Todos os ácidos apresentavam pureza analítica e provenientes da Merck®.

A quantificação de todos os elementos foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em equipamento modelo Optima 8300 da Perkin Elmer®, utilizando-se visualização axial do plasma para melhor sensibilidade aos elementos em menores teores. As curvas de calibração de cada método foram preparadas na mesma matriz utilizada na digestão das amostras.

O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando-se a amostra certificada *NIST SRM 2711a – Montana II Soil (Moderately Elevated Trace Element Concentrations)*, a cada digestão.

O cálculo do limite de detecção (LD) foi feito de acordo com Eurachem (2014), utilizando a seguinte fórmula:

$$LD = 3 * \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Onde, S é o desvio padrão do elemento entre as leituras dos brancos e n é o número de brancos, sendo 10 para o presente trabalho.

O limite de quantificação (LQ) foi calculado de forma similar pela fórmula:

$$LQ = 10 * \frac{S}{\sqrt{n}}$$

O LD é a menor concentração de um elemento que permite sua identificação numa amostra, enquanto o LQ é a menor concentração do elemento que pode ser quantificada com elevado nível de confiança pelo método.

### **Extração sequencial dos metais pesados**

Para melhor compreensão da distribuição dos elementos em diferentes compartimentos de solos, sedimentos e rejeito, as amostras com teores semitotais superiores ao VRQ de Minas Gerais foram submetidas à extração sequencial proposta pelo BCR (European Community Bureau of Reference) (Ure et al., 1993), modificada por Rauret et al. (1999).

Procurou-se selecionar pelo menos uma amostra de cada grupo, levando-se em consideração os diferentes tipos de amostra. Desta forma, amostras de rejeito, Neossolo Flúvico e sedimentos fluviais foram incluídas na análise.

Foram pesados, em triplicata, 1 g da subamostra passada em peneira 200 mesh, utilizando-se tubos de centrífuga de 50 mL, onde a análise se processou durante todas as etapas. A Tabela 3 apresenta resumidamente todas as etapas presentes no método e as frações de interesse em cada uma delas.

Tabela 3. Resumo das etapas da extração sequencial BCR

| Fração             | Fase extraível               | Reagentes empregados                                                                            | Volume (mL) | Temperatura (°C)  | Forma de extração                       |
|--------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------|-----------------------------------------|
| Solúvel e Trocável | Cátions solúveis e trocáveis | CH <sub>3</sub> COOH (0,11 mol L <sup>-1</sup> )                                                | 40          | Ambiente (22 ± 2) | Agitação mecânica (16h)                 |
| Redutível          | Óxidos amorfos de Fe e Mn    | NH <sub>2</sub> OH.HCl (0,5 mol L <sup>-1</sup> ) + HNO <sub>3</sub> (2,0 mol L <sup>-1</sup> ) | 40          | Ambiente (22 ± 2) | Agitação mecânica (16h)                 |
| Oxidável           | Matéria orgânica e sulfetos  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (8,8 mol L <sup>-1</sup> )                                        | 10          | Ambiente (22 ± 2) | Digestão (1h) com agitação ocasional    |
|                    |                              |                                                                                                 |             | 85 ± 2            | Digestão até quase secar a amostra      |
|                    |                              | CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (1,0 mol L <sup>-1</sup> )                                   | 40          | Ambiente (22 ± 2) | Agitação mecânica (16h)                 |
| Residual           | Minerais não silicatados     | EPA 3051A (HNO <sub>3</sub> /HCl, 3:1)                                                          | 12          | 175 ± 2           | Rampa de 5,5 min + digestão por 4,5 min |

A quantificação dos elementos foi novamente realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e o controle de qualidade foi realizado utilizando-se a amostra certificada *BCR-701* durante todas as etapas da extração.

### Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise estatística descritiva (mínimo, máximo, média, desvio padrão e coeficiente de variação). Foram realizadas correlações de Pearson ( $p < 0,05$ ) e gráficos do tipo *Boxplot* para melhor representação dos teores de metais, ambos com auxílio do programa PAST (*Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis*) (Hammer et al., 2001).

Os teores semitotais e totais de metais foram submetidos, ainda, à estatística multivariada, utilizando-se a análise de agrupamento hierárquico (*cluster analysis*) com o programa BioEstat 5.0 (Ayres et al., 2007), após padronização dos dados. Empregou-se o método de agregação de Ward e distância Euclidiana.

## RESULTADOS

### Taxas de recuperação das amostras certificadas

As taxas de recuperação para as amostras *NIST SRM 2711a – Montana II Soil* e *BCR-701* são apresentadas nas Tabelas 4 a 6, para os métodos 3051A, 3052 e BCR, respectivamente. Foram considerados satisfatórios os valores entre 80 e 120%.

A amostra *Montana II Soil* apresenta, para todos os metais analisados, valores totais certificados obtidos por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA), uma metodologia analítica não destrutiva que obtém resultados compatíveis com o método 3052. De maneira adicional, essa mesma amostra certificada apresenta valores lixiviáveis obtidos pela metodologia EPA 3050B, comparável à 3051A.

Já a amostra *BCR-701* só apresenta valores certificados para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, detalhando os valores esperados para cada uma das etapas da extração sequencial. A quarta etapa (fração residual) foi obtida por água régia no material certificado, enquanto o presente estudo utilizou o EPA 3051A.

Tabela 4. Taxas de recuperação para a amostra certificada *NIST SRM 2711a – Montana II Soil*, obtidas pelo método EPA 3051A

| Elemento | Teor lixiviável (NIST)<br>mg kg <sup>-1</sup> | Teor obtido<br>mg kg <sup>-1</sup> | Taxa de recuperação<br>% |
|----------|-----------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| As       | 89,00                                         | 89,42                              | 100,48                   |
| Ba       | 190,00                                        | 187,04                             | 98,44                    |
| Cd       | 47,00                                         | 50,63                              | 107,73                   |
| Co       | 7,50                                          | 7,79                               | 103,87                   |
| Cr       | 15,00                                         | 18,97                              | 126,47                   |
| Cu       | 130,00                                        | 130,22                             | 100,17                   |
| Ni       | 15,00                                         | 16,10                              | 107,34                   |
| Pb       | 1300,00                                       | 1331,18                            | 102,40                   |
| V        | 28,00                                         | 37,77                              | 134,90                   |
| Zn       | 350,00                                        | 345,96                             | 98,85                    |
| Fe       | 15000,00                                      | 18164,08                           | 121,09                   |
| Mn       | 460,00                                        | 455,76                             | 99,08                    |

Tabela 5. Taxas de recuperação para a amostra certificada *NIST SRM 2711a – Montana II Soil*, obtidas pelo método EPA 3052

| Elemento | Valor certificado (NIST)<br>mg kg <sup>-1</sup> | Valor obtido<br>mg kg <sup>-1</sup> | Taxa de recuperação<br>% |
|----------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| As       | 107 ± 5                                         | 104,15                              | 97,33                    |
| Ba       | 730 ± 15                                        | 348,42                              | 47,73                    |
| Cd       | 54,1 ± 0,5                                      | 49,56                               | 91,60                    |
| Co       | 9,89 ± 0,18                                     | 9,63                                | 97,37                    |
| Cr       | 52,3 ± 2,9                                      | 33,26                               | 63,59                    |
| Cu       | 140 ± 2                                         | 120,93                              | 86,38                    |
| Ni       | 21,7 ± 0,7                                      | 18,47                               | 85,12                    |
| Pb       | 1400 ± 10                                       | 1196,70                             | 85,48                    |
| V        | 80,7 ± 5,7                                      | 72,55                               | 89,90                    |
| Zn       | 414 ± 11                                        | 349,55                              | 84,43                    |
| Fe       | 28200 ± 400                                     | 23876,15                            | 84,67                    |
| Mn       | 675 ± 18                                        | 574,45                              | 85,10                    |

Observa-se que as taxas de recuperação para o teor lixiviável (EPA 3051A) foram bastante satisfatórias, com valores acima de 120% apenas para V.

Já para os teores totais (EPA 3052), Ba e Cr apresentaram valores abaixo de 80%, concordando com o obtido por Caires (2009), Silva (2012) e Ferreira (2017).

Esses baixos valores podem ser oriundos da formação de fluoretos pelo ácido fluorídrico (HF) com alguns dos analitos, ocasionando precipitação e coprecipitação de metais e, conseqüentemente, sua subestimação na leitura dos extratos (Vieira et al., 2005). Marin et al. (2008) relataram subestimação de Al, Cr, Mg e Fe em solos com a utilização de HF na digestão, devido à formação de complexos entre flúor e alumínio.

Pacheco (2015) utilizou a técnica de fluorescência de raios X (FRX), uma técnica não destrutiva e que não emprega ácidos como o HF, obtendo taxas de recuperação satisfatórias para os elementos mencionados anteriormente. Tal fato reforça a probabilidade de formação de fluoretos insolúveis com o método EPA 3052.

Para a amostra BCR-701 a maioria das taxas de recuperação foi satisfatória, com exceção para Cr na primeira etapa e Cd para a terceira e quarta etapas, uma vez que os valores ficaram abaixo do limite de detecção (LD) do método.

Observa-se que a segunda etapa apresentou menor eficácia na extração dos seis metais certificados, ao passo que a terceira etapa apresentou valores acima de 100% para todos. Esse resultado reforça a observação de Maia (2017) de que pode haver uma sub-recuperação na etapa 2 que passa a ser compensada pela etapa seguinte, a qual



deveria extrair somente a fração oxidável. Tal fato poderia ser devido a um desgaste ou ineficiência da solução extratora cloridrato de hidroxilamina.

Tabela 6. Taxas de recuperação para a amostra certificada *BCR-701*

| Elemento                          | Valor certificado<br>mg kg <sup>-1</sup> | Valor obtido<br>mg kg <sup>-1</sup> | Taxa de recuperação<br>% |
|-----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| <b>1ª Etapa</b>                   |                                          |                                     |                          |
| Cd                                | 7,3                                      | 7,65                                | 104,76                   |
| Cr                                | 2,26                                     | <LD                                 | -                        |
| Cu                                | 49,3                                     | 48,63                               | 98,65                    |
| Ni                                | 15,4                                     | 14,95                               | 97,05                    |
| Pb                                | 3,18                                     | 2,93                                | 92,02                    |
| Zn                                | 205                                      | 201,76                              | 98,42                    |
| <b>2ª Etapa</b>                   |                                          |                                     |                          |
| Cd                                | 3,77                                     | 3,21                                | 85,07                    |
| Cr                                | 45,7                                     | 39,19                               | 85,76                    |
| Cu                                | 124                                      | 108,57                              | 87,55                    |
| Ni                                | 26,6                                     | 23,99                               | 90,19                    |
| Pb                                | 126                                      | 114,12                              | 90,57                    |
| Zn                                | 114                                      | 97,95                               | 85,92                    |
| <b>3ª Etapa</b>                   |                                          |                                     |                          |
| Cd                                | 0,27                                     | <LD                                 | -                        |
| Cr                                | 143                                      | 178,58                              | 124,88                   |
| Cu                                | 55                                       | 72,56                               | 131,93                   |
| Ni                                | 15,3                                     | 19,47                               | 127,29                   |
| Pb                                | 9,3                                      | 9,72                                | 104,53                   |
| Zn                                | 46                                       | 53,02                               | 115,25                   |
| <b>4ª Etapa (Fração residual)</b> |                                          |                                     |                          |
| Cd                                | 0,13                                     | <LD                                 | -                        |
| Cr                                | 63                                       | 61,99                               | 98,40                    |
| Cu                                | 39                                       | 37,11                               | 95,16                    |
| Ni                                | 41                                       | 34,06                               | 83,06                    |
| Pb                                | 11                                       | 10,43                               | 94,85                    |
| Zn                                | 95                                       | 84,94                               | 89,41                    |

### Teores semitotais e totais de metais

Os teores de As, Co, Cr, Cu, Ni, V e Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), Ba, Fe e Mn ( $\text{g kg}^{-1}$ ) obtidos pelos métodos EPA 3051A e EPA 3052 são apresentados na forma de gráficos do tipo *boxplot* nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Os teores obtidos para cada amostra estão apresentados na forma de tabelas, no Apêndice E.

Ressalta-se que os teores obtidos para a amostra coletada na barragem de Fundão (P00) não foram incluídos nos gráficos para permitir a comparação dos teores do rejeito puro com aqueles encontrados no ambiente.

Os elementos Cd e Pb não puderam ser quantificados devido à interferência espectral causada pelos elevados níveis de Fe em todos os comprimentos de onda possíveis no ICP-OES. Como alternativa, também foi realizada leitura desses dois elementos utilizando espectrometria de absorção atômica, mas os valores ficaram abaixo do limite de detecção (LD) do aparelho por se encontrarem em concentrações muito baixas no material.

Para os teores semitotais, foi feita a comparação com os valores de referência de qualidade (VRQ) estabelecidos para Minas Gerais (COPAM, 2011), além dos valores de prevenção (VP) e de investigação (VI) em área agrícola, preconizados pela resolução CONAMA 420 (CONAMA, 2009). O VP representa a concentração limite de determinada substância para a qual o solo consegue manter suas funções, ao passo que o VI é a concentração de uma substância acima da qual existem riscos potenciais à saúde humana. Foi escolhido VI para área agrícola, visto que os pontos de coleta foram todos nesse tipo de ambiente.

Tabela 7. Valores orientadores utilizados como critério de comparação

| Valor Orientador            | As                              | Ba  | Co | Cr  | Cu  | Ni | V   | Zn  |
|-----------------------------|---------------------------------|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|
|                             | ----- $\text{mg kg}^{-1}$ ----- |     |    |     |     |    |     |     |
| VRQ <sup>1/</sup>           | 8                               | 93  | 6  | 75  | 49  | 22 | 129 | 47  |
| VP <sup>2/</sup>            | 15                              | 150 | 25 | 75  | 60  | 30 | -   | 300 |
| VI <sup>3/</sup> (agrícola) | 35                              | 300 | 35 | 150 | 200 | 70 | -   | 450 |

<sup>1/</sup>Valor de referência de qualidade. <sup>2/</sup>Valor de prevenção. <sup>3/</sup>Valor de investigação para área agrícola.

- Valor ausente na Resolução.

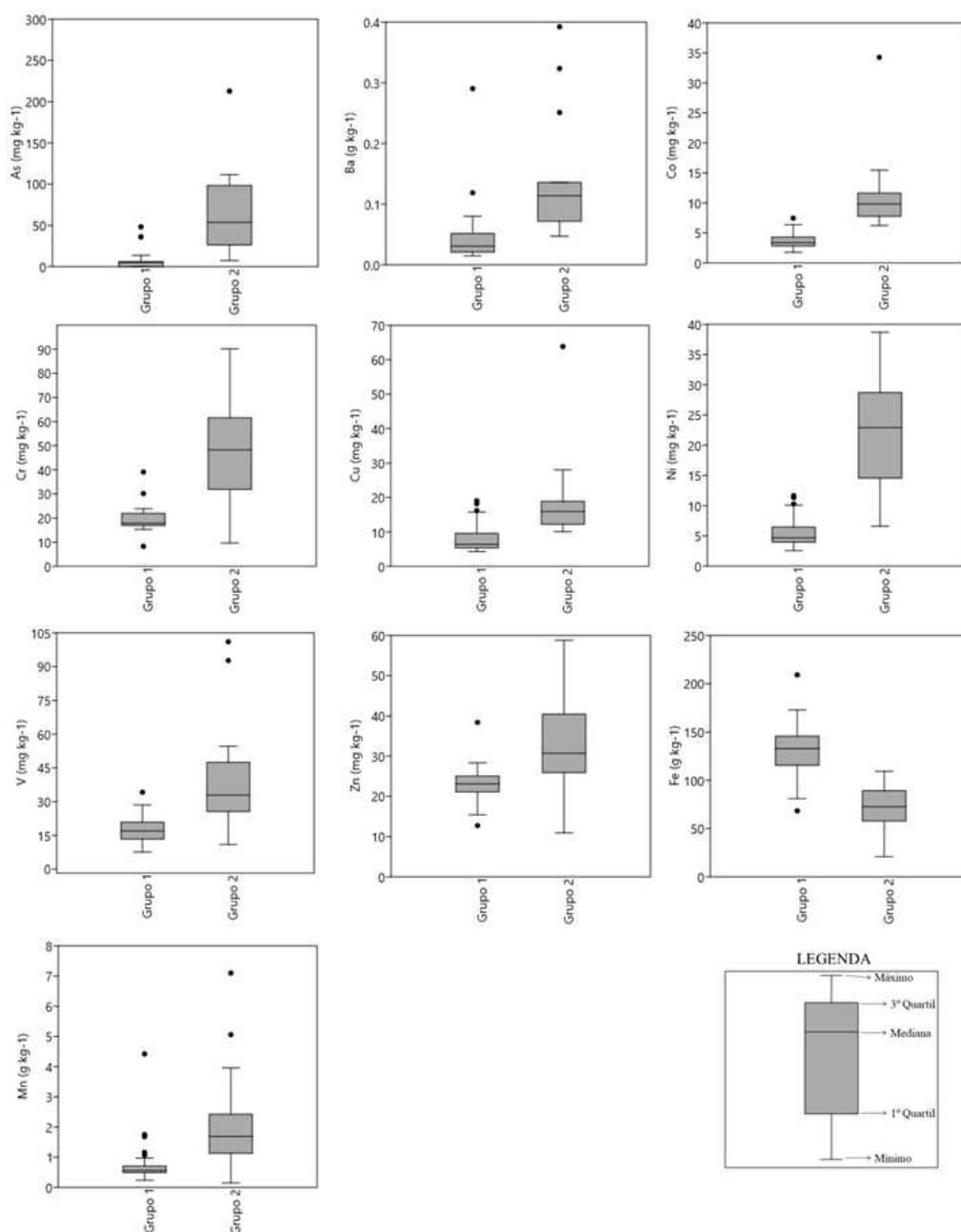


Figura 2. Gráficos boxplot representando os teores semitotais de metais em cada grupo – EPA 3051A.

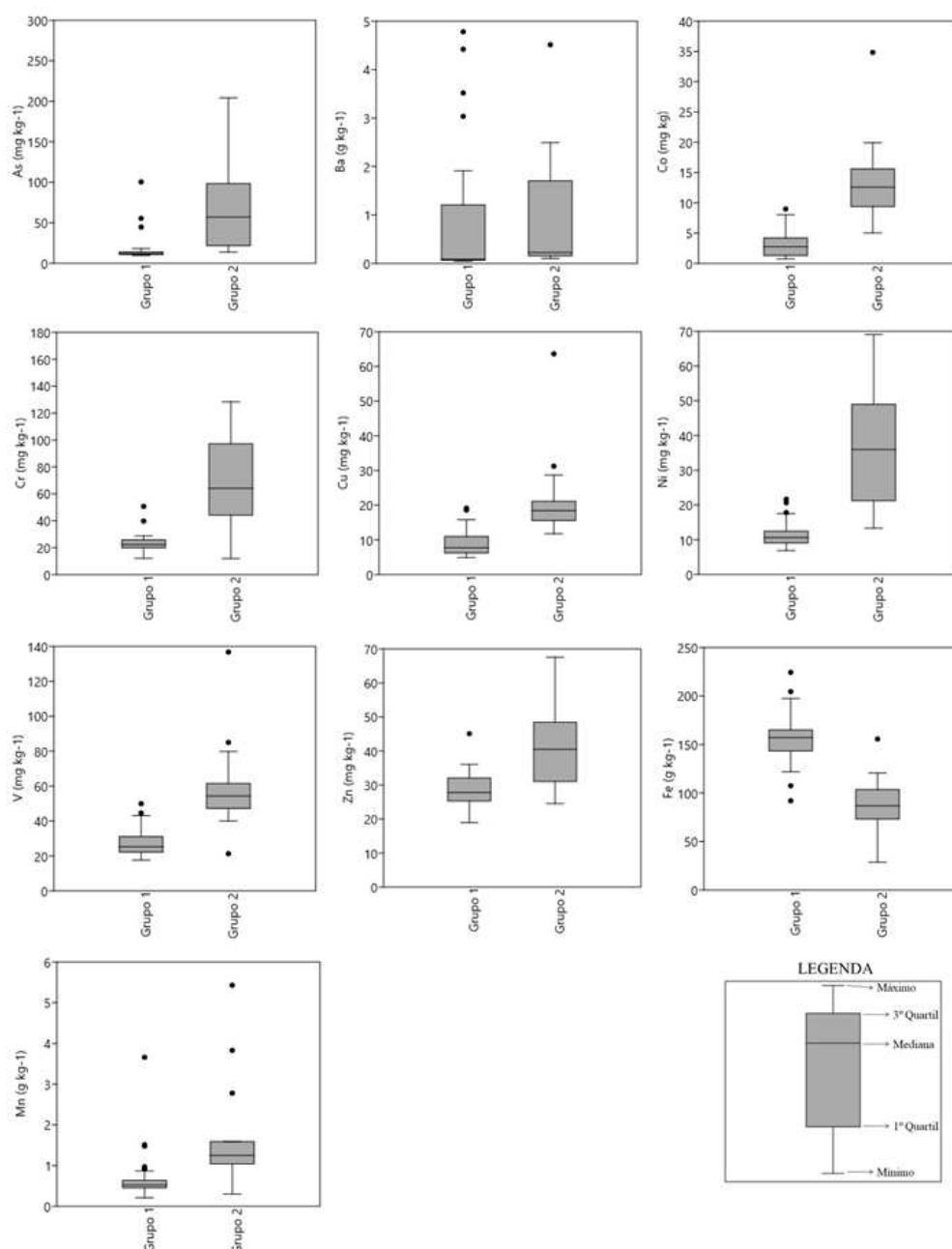


Figura 3. Gráficos boxplot representando os teores totais de metais em cada grupo – EPA 3052.

Numa primeira análise dos teores semitotais, é possível notar maiores valores de todos os elementos para o grupo 2, com exceção apenas para Fe que apresentou maiores teores nas amostras de rejeito (grupo 1), alcançando o valor máximo de 209,14 g kg<sup>-1</sup>.

A representação dos valores em boxplots permitiu uma clara visualização dos valores anômalos em algumas amostras, representados por pequenos pontos denominados *outliers*.

As principais amostras do grupo 1 que apresentaram outliers foram P02 (valores superiores de Cu, Ni e Mn), P04 (As, Ba, Cu e Mn), P12 (Ba e Mn), P26 (As e Ni) e P30 (Co, V, Zn e Fe).

Os gráficos apresentados permitem visualizar a menor amplitude nos dados das amostras do grupo 1, com menor intervalo interquartis (caixas mais achatadas) refletindo a homogeneidade dos teores entre amostras.

Dentre os metais pesados, Mn e Ba apresentaram os teores médios mais elevados para as amostras do grupo 1 (790,00 e 43,30 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente), ao passo que as menores médias foram para Co e Ni (3,69 e 5,64 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente).

A amostra de Fundão apresentou teor de Cr muito acima da média das demais amostras de rejeito (78,99 mg kg<sup>-1</sup>). Os demais elementos, com exceção do Ni, apresentaram valores mais baixos que a média dos rejeitos, sendo que As e Co ficaram abaixo do LD.

Os maiores teores de Mn (4,42 g kg<sup>-1</sup>), Ba (290,48 mg kg<sup>-1</sup>) e Cu (19,06 mg kg<sup>-1</sup>) foram observados na amostra P04. A amostra P26 teve os maiores valores de As (48,24 mg kg<sup>-1</sup>) e Ni (11,67 mg kg<sup>-1</sup>) e a amostra P30 apresentou os maiores teores de Co (7,46 mg kg<sup>-1</sup>), V (34,21 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (38,39 mg kg<sup>-1</sup>) e Fe (209,14 g kg<sup>-1</sup>).

A ordem decrescente de metais pesados obtidos para as amostras de rejeito foi: Mn > Ba > Zn > Cr > V > As > Cu > Ni > Co.

Entre os solos e sedimentos não afetados do grupo 2, os outliers de cada elemento foram encontrados em diferentes amostras. Por exemplo, a amostra P38 só apresentou valor discrepante para Ba. Esse comportamento foi diferente do grupo 1, em que algumas das amostras apresentaram até cinco elementos diferentes como outliers.

Mn, Ba, As e Cr tiveram as maiores médias no grupo dos solos e sedimentos não afetados (1980,00; 130,52; 59,62 e 50,01 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Os menores valores foram para Co, Cu e Ni (10,70; 20,00 e 20,98 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente).

P01 apresentou os maiores valores para Co (34,28 mg kg<sup>-1</sup>) e Cu (63,86 mg kg<sup>-1</sup>), P16 - 6/9 teve os maiores valores de Cr (90,17 mg kg<sup>-1</sup>) e Ni (38,68 mg kg<sup>-1</sup>) e P38 teve os maiores valores de Ba (392,32 mg kg<sup>-1</sup>) e Mn (710,00 mg kg<sup>-1</sup>). Para o elemento As, a amostra P35 - 10/10 exibiu o maior valor, com 212,84 mg kg<sup>-1</sup>.

Nos Neossolos Flúvicos P08, P16 e P35 verificou-se um nítido incremento nos teores de As em profundidade, sendo este comportamento não verificado para os demais elementos.

A ordem decrescente de metais pesados obtidos para as amostras do grupo 2 foi: Mn > Ba > As > Cr > V > Zn > Ni > Cu > Co.

Com relação aos valores de referência de qualidade (VRQ) para Minas Gerais, as amostras P04, P12, P26 e P30 ultrapassaram o valor para As ( $8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), P04 e P12 para Ba ( $93 \text{ mg kg}^{-1}$ ), P04 e P30 para Co ( $6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e apenas a amostra de Fundão (P00) ultrapassou o valor para Cr ( $75 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Já para os valores de prevenção (VP), duas amostras (P04 e P26) superaram o valor de As ( $15 \text{ mg kg}^{-1}$ ), uma amostra (P04) o valor de Ba ( $150 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e, novamente, a amostra de Fundão ultrapassou o valor para Cr ( $75 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Para os valores de investigação agrícola (VI), apenas o elemento As ( $35 \text{ mg kg}^{-1}$ ) teve os limites superados pelas amostras P04 e P26.

No grupo 2, pelo menos uma amostra ultrapassou o VRQ para As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni e Zn. Todas as amostras tiveram teores de Co acima do VRQ e os teores de As só ficaram abaixo para P05 – 3/3 e P33 (sedimento fluvial do rio Piranga). O elemento V foi o único que não teve o VRQ ultrapassado por nenhuma amostra.

O menor valor de coeficiente de variação (CV) entre amostras foi observado para o elemento Zn (19,07 e 32,54% nos grupos 1 e 2, respectivamente). Já o As foi o que apresentou maior variabilidade nos dados (CV de 119,76 e 96,36% para os grupos 1 e 2, respectivamente).

Para os teores obtidos por digestão total, os valores do grupo 2 também foram maiores. No entanto, a diferença entre grupos para o elemento Ba foi menos discrepante que na digestão semitotal. A amplitude dos valores desse elemento foi maior nos dois grupos, revelando uma maior heterogeneidade nos dados.

As maiores médias para o grupo 1 foram encontradas para Ba ( $794,17 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Mn ( $700,00 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Já as menores médias foram para Co ( $3,20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Cu ( $9,45 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

A ordem decrescente dos teores totais obtidos nas amostras de rejeito foi: Ba > Mn >> Zn > V > Cr > As > Ni > Cu > Co. Importante destacar que os dois primeiros elementos foram de magnitude muito superior aos demais.

No grupo 2 as maiores médias também foram para Mn ( $1520,00 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Ba ( $861,09 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e as menores para Co ( $13,86 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Cu ( $22,08 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

A ordem decrescente dos metais pesados neste grupo foi: Mn > Ba >> Cr > V > As > Zn > Ni > Cu > Co.

Os coeficientes de variação para a digestão total foram menores para Fe (16,44%) e Zn (17,48%) no grupo 1 e para o Zn (24,87%) no grupo 2. Já as maiores variações entre amostras ocorreram para Ba em ambos os grupos (170,00 e 144,78% nos grupos 1 e 2, respectivamente).

Os gráficos apresentados na Figura 4 trazem uma comparação dos teores obtidos para cada metal nos métodos EPA 3051A e EPA 3052, utilizando-se as médias de cada grupo de amostras.

Nota-se que o Ba é o elemento com maior diferença entre os dois métodos, sendo cerca de 17 vezes maior na digestão total para o grupo 1 e sete vezes maior para o grupo 2. Esses valores demonstram a forte associação do Ba à estrutura cristalina dos minerais silicatados presentes no material.

Para os outros elementos, a diferença entre os métodos de digestão foi menos acentuada, sendo as maiores diferenças observadas para V, As e Ni no grupo 1 (1,54; 1,87 e 2,04 vezes maior, respectivamente) e para Cr, V e Ni no grupo 2 (1,37; 1,61 e 1,69 vezes maior, respectivamente), indicando que parcela importante desses elementos se encontra oclusa nos silicatos e com baixo risco de liberação para o ambiente.

De maneira contraintuitiva, o elemento Mn apresentou menores teores na digestão total para os dois grupos de amostras analisados, o que pode ser devido à formação de fluoretos insolúveis com o ácido fluorídrico, o qual não é empregado na digestão semitotal. O Co também apresentou menores valores, mas somente para as amostras do grupo 1.

Ao comparar os valores por amostra, observou-se que o As possui de 65 a 87% do teor total dentro dos teores semitotais para as amostras P04, P12, P26 e P30, as quais apresentaram teores anômalos para esse elemento entre os rejeitos. Para as demais amostras, essa proporção variou de 26 a 50%.

Isso indica que a origem desses valores discrepantes é diferente da maioria das amostras e não está associado à composição do material de origem (Massas et al., 2013).

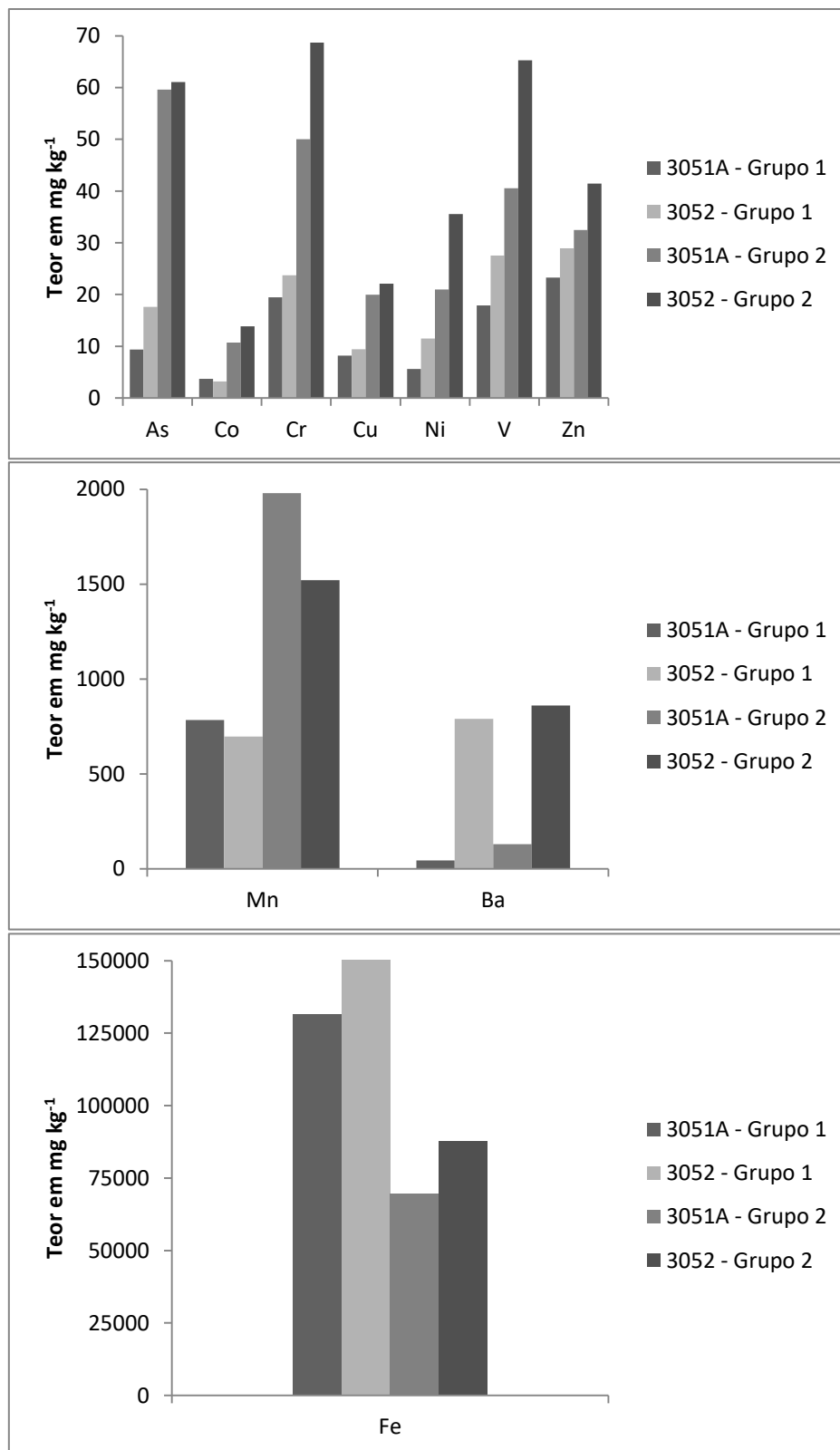


Figura 4. Comparação entre os teores de metais extraídos por digestão semitotal (3051A) e total (3052) nos grupos 1 e 2.



## **Análise de correlação e agrupamento hierárquico**

Os teores semitotais de metais obtidos para as amostras de rejeito foram submetidos à correlação linear de Pearson ( $p < 0,05$ ), juntamente com atributos físicos (granulometria e densidade de partículas) e químicos (pH  $H_2O$ , CTC a pH 7,0 (T) e carbono orgânico total (CO)). A Figura 5 ilustra as correlações significativas obtidas.

Ni e Co apresentaram correlação positiva com todos os demais metais analisados, exceto com Fe.

O As apresentou correlação positiva com Ni ( $r=0,70$ ), Ba ( $r=0,63$ ), Mn ( $r=0,58$ ), Co ( $r=0,54$ ), e Cu ( $r=0,47$ ).

Os maiores valores foram observados para correlação entre Ni e Co ( $r=0,87$ ), que foram os elementos com menores teores no rejeito, e entre Mn e Ba ( $r=0,95$ ), elementos de maior ocorrência no material.

O Zn apresentou correlação positiva com o teor de Fe ( $r=0,73$ ) e com o conteúdo de silte ( $r=0,69$ ), indicando associação deste metal aos óxidos de Fe. O elemento apresentou, ainda, correlação negativa com a areia fina ( $r=-0,72$ ).

Nenhum metal apresentou correlação positiva significativa com argila, T, CO e Dp.

O valor de pH em água se correlacionou negativamente com Ni ( $r=-0,53$ ), Co ( $r=-0,36$ ), Mn ( $r=-0,35$ ) e Ba ( $r=-0,39$ ) e positivamente com Fe ( $r=0,46$ ).

Na Figura 6 está representada outra análise de correlação de Pearson, desta vez entre os teores semitotais e totais dos metais analisados.

Verifica-se elevada correlação positiva para a maior parte dos metais, com valores de coeficiente de Pearson ( $r$ ) entre 0,90 e 0,99. No entanto, o Ba não apresentou correlação significativa entre os teores semitotal e total, demonstrando que uma parcela expressiva do elemento está associada à fração silicatada do material e, portanto, pouco disponível.

O elemento Co apresentou correlação positiva significativa entre os dois métodos. Entretanto, o coeficiente de correlação foi inferior aos demais ( $r=0,53$ ).

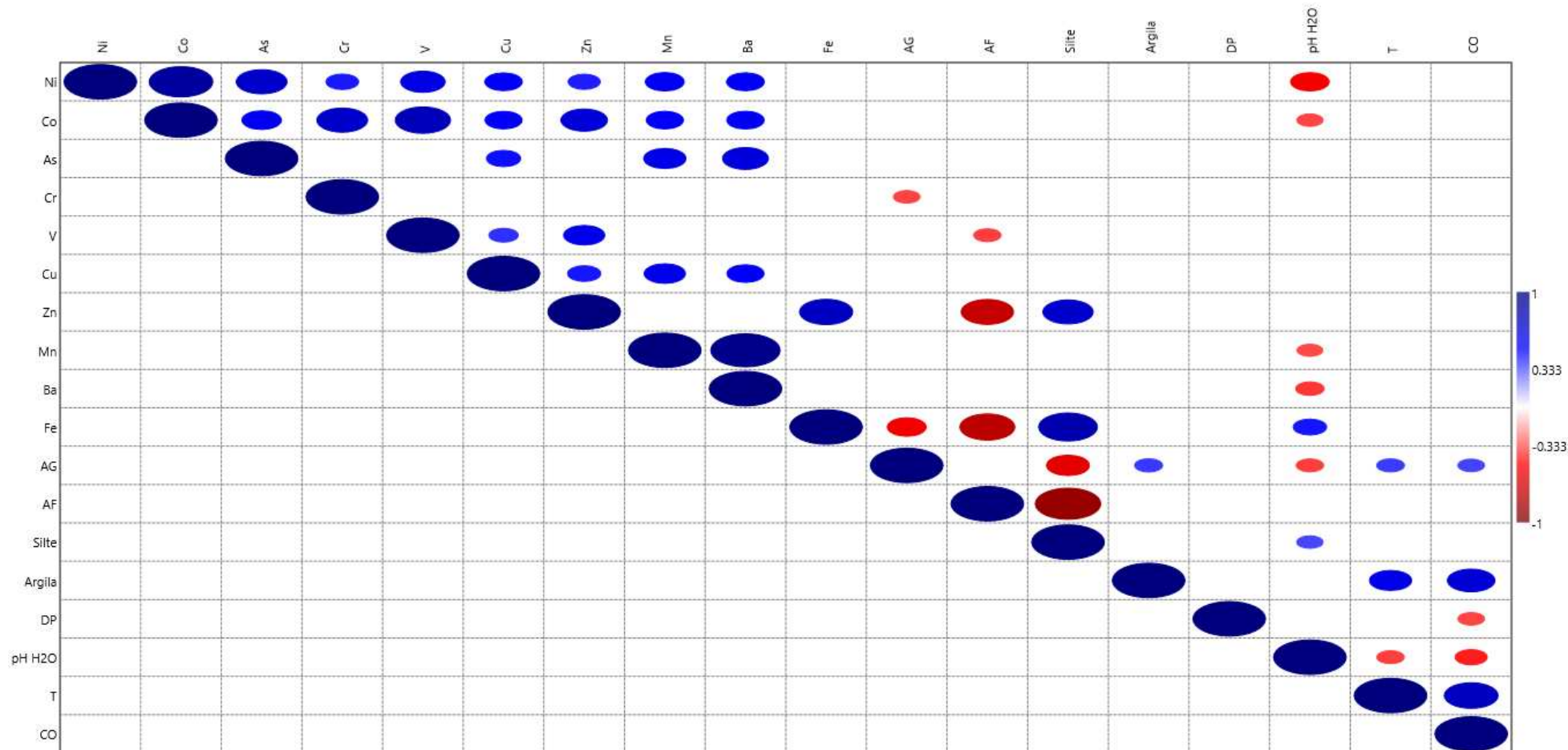


Figura 5. Matriz de correlação de Pearson entre os teores semitotais de metais no rejeito e seus atributos químicos e físicos (p < 0,05). Maiores círculos representam maiores coeficientes de Pearson. Correlação positiva – azul. Correlação negativa – vermelho.

\* AG – Areia grossa. AF – Areia Fina. DP – Densidade de Partículas. T – CTC a pH 7,0. CO – Carbono orgânico.

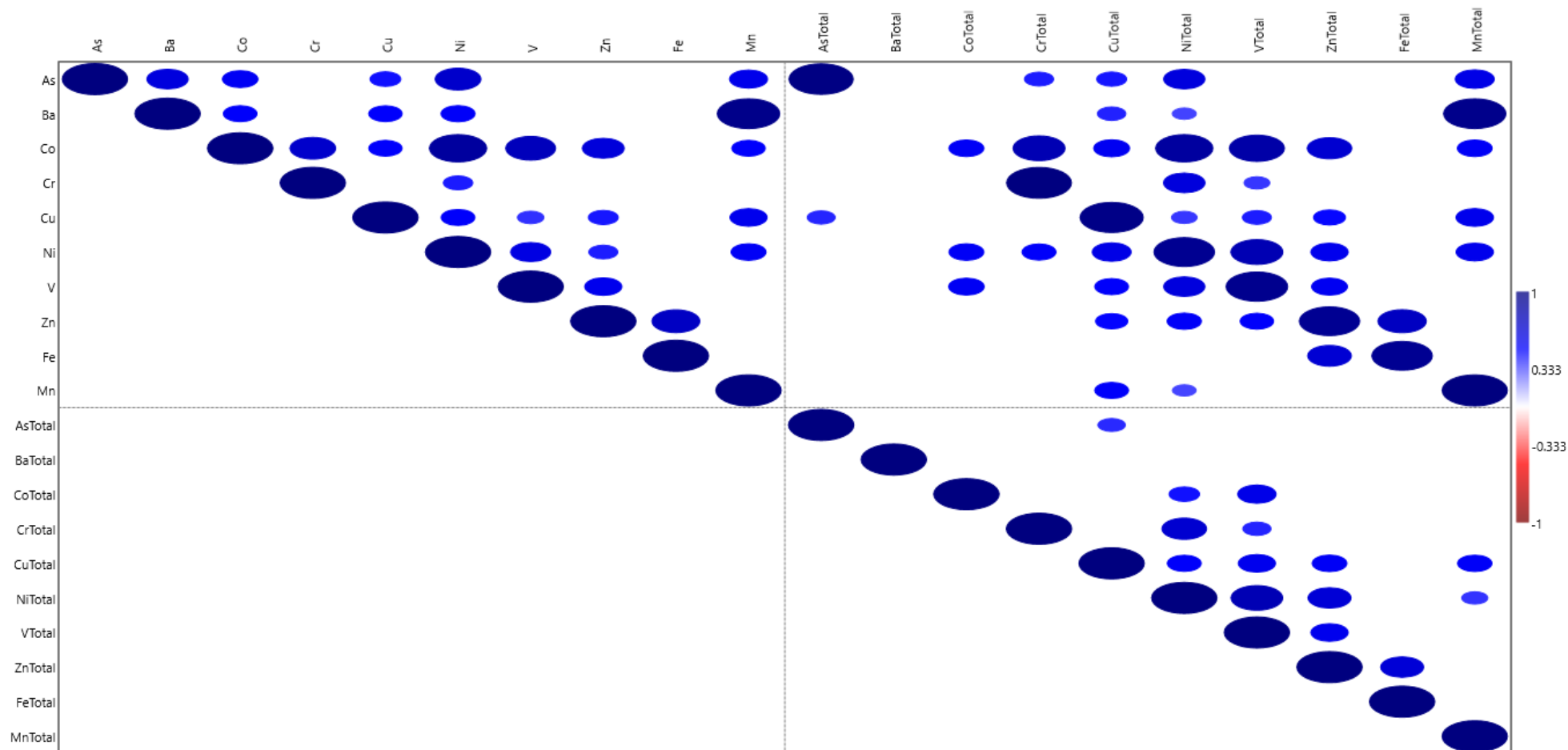


Figura 6. Matriz de Correlação de Pearson entre os teores semitotais e totais de metais para as amostras de rejeito ( $p < 0,05$ ). Maiores círculos representam maiores coeficientes de Pearson. Correlação positiva – azul. Correlação negativa – vermelho.

Os teores semitotais e totais de metais do rejeito foram também submetidos à análise de agrupamento hierárquico para visualizar a semelhança de comportamento entre elementos (Figura 7).

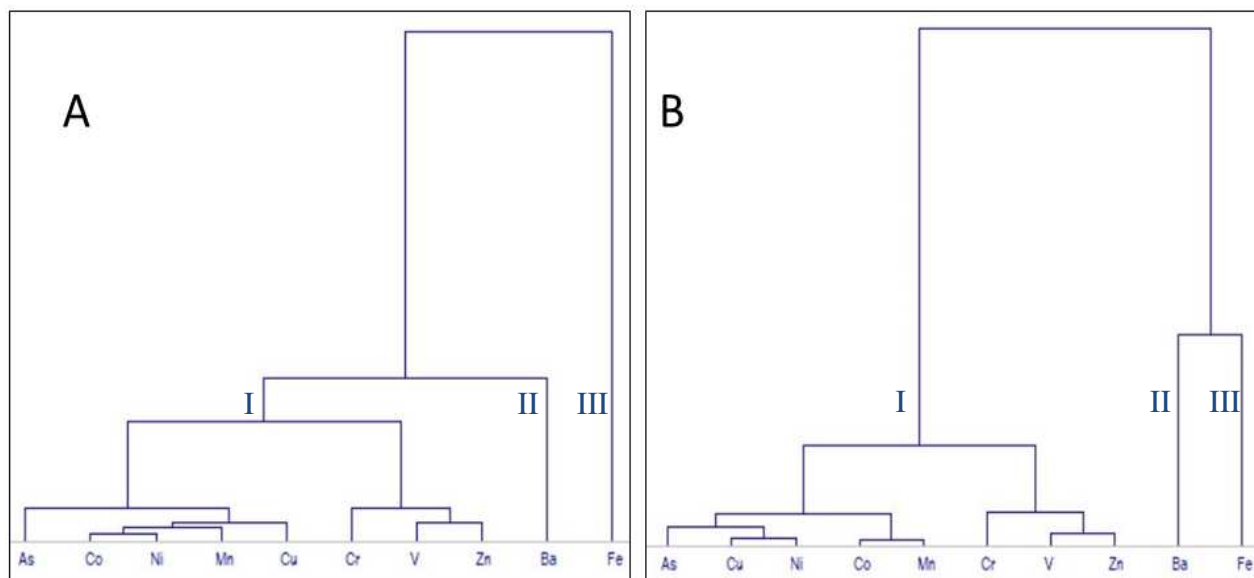


Figura 7. Análise de agrupamento hierárquico para os teores semitotais (A) e totais (B) de metais pesados nas amostras de rejeito.

Na digestão semitotal, nota-se a existência de três grupos principais (I, II e III). O Fe é o que apresenta menor semelhança com os demais elementos. Logo ao lado, está o Ba. Na outra extremidade do dendograma está o grupo com maior agrupamento de elementos, composto por As, Co, Ni, Mn, Cu, Cr, V e Zn.

Na digestão total os grupos formados seguiram a mesma tendência, com exceção do Ba que desta vez apresentou maior semelhança com o Fe. Esta modificação se deve ao aumento expressivo do teor de Ba obtido com a digestão total.

Para entender melhor o comportamento de cada material com relação aos teores de metais, foi utilizada a análise de agrupamento hierárquico para todas as amostras (Figura 8), sendo possível notar a existência de dois grupos principais, G1 e G2. Cada grupo apresenta os teores de metais como característica comum e, portanto, as amostras de G1 apresentam grande diferença dos teores de G2.

No grupo G1 predominaram as amostras de rejeito, com baixos teores para a maioria dos elementos e níveis de Fe elevados.

Os solos e sedimentos não afetados se concentraram no grupo G2, no qual foi possível observar, ainda, a presença de três subgrupos.

No primeiro subgrupo estiveram presentes os horizontes subsuperficiais de um Neossolo Flúvico sob rejeito (P08), o sedimento fluvial em ponto não afetado do rio Gualaxo do Norte (P38) e a única amostra de rejeito do grupo (P04). Essas amostras apresentam como característica comum os valores consideravelmente mais elevados de Mn (3,96 a 7,10 g kg<sup>-1</sup>) e Ba (250,94 a 392,32 mg kg<sup>-1</sup>).

O segundo subgrupo apresentou o Neossolo Flúvico não afetado do rio Gualaxo do Norte (P01), duas camadas subsuperficiais do Neossolo Flúvico P16 e uma camada subsuperficial do Neossolo Flúvico P35. Essas amostras apresentaram os maiores teores de Ni, entre 28,71 e 38,67 mg kg<sup>-1</sup>.

Por fim, o terceiro subgrupo compreendeu camadas dos Neossolos Flúvicos P16, P25 e P35, além dos sedimentos fluviais dos rios Piranga (P33) e do Carmo (P37), sendo os teores elevados de As uma característica comum das amostras, exceto em P33.

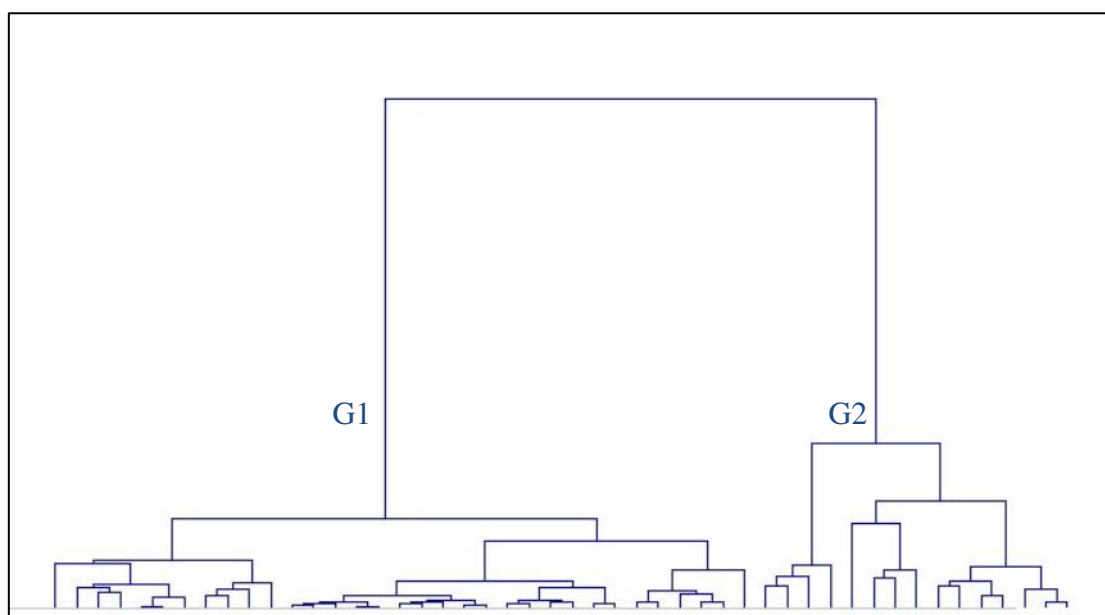


Figura 8. Análise de agrupamento hierárquico considerando os teores semitotais de metais obtidos para todas as amostras – Rejeito e solos e sedimentos não afetados.

## Teores de metais por extração sequencial

Conforme o critério explicado anteriormente, foram selecionados para extração sequencial as amostras P04, P12 e P26 para o rejeito (Grupo 1), e as amostras P01, P05 - 2/3, P08 - 2/3; P08 - 3/3, P16 - 6/9, P25 - 5/6, P33, P37 e P38 entre os solos e sedimentos não afetados (Grupo 2). Os resultados completos se encontram no Apêndice E.

A partir dos teores médios obtidos para cada grupo de amostras (rejeito e solos/sedimentos) foi calculada a porcentagem dos elementos em cada uma das quatro etapas da extração, de modo que o somatório totaliza 100%. As Figuras 9 e 10 apresentam os gráficos obtidos para os grupos 1 e 2, respectivamente.

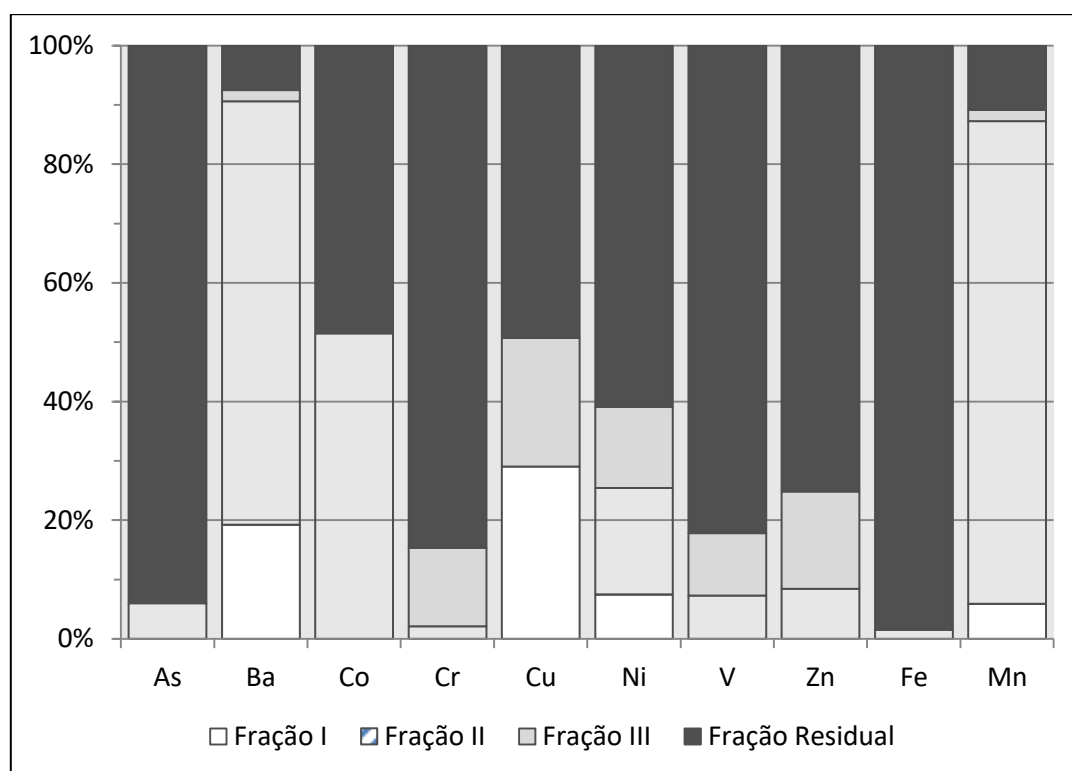


Figura 9. Frações percentuais de metais extraídos pelo método BCR nas amostras do grupo 1 (rejeito). Fração I – Solúvel e trocável. Fração II – Redutível. Fração III - Oxidável. Fração IV - Residual.

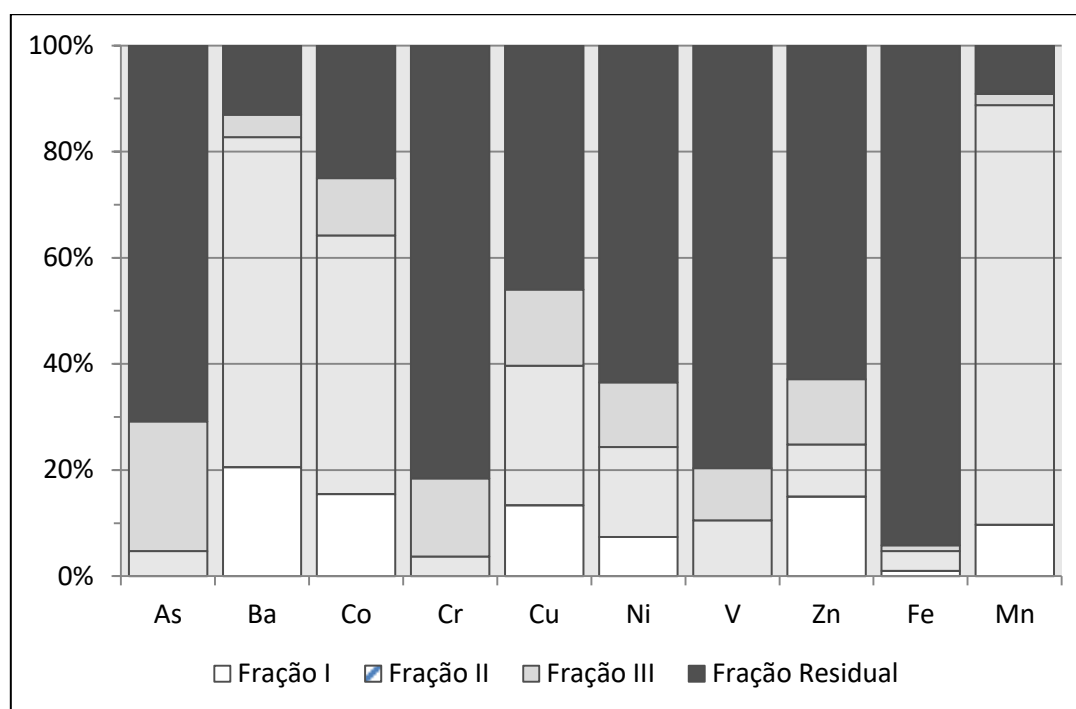


Figura 10. Frações percentuais de metais extraídos pelo método BCR nas amostras do grupo 2 (solos e sedimentos não afetados). Fração I – Solúvel e trocável. Fração II - Redutível. Fração III - Oxidável. Fração IV - Residual.

Nota-se, em ambos os grupos, que nenhum elemento apresentou interação majoritária com a fração I (solúvel e trocável). Para as amostras de rejeito, os elementos As, Co, Cr, V, Zn e Fe tiveram seus teores abaixo do LD para esta fração. No grupo 2, As, Cr e V ficaram abaixo do LD nesta primeira etapa.

Para as amostras do grupo 1, Cu e Ba se destacaram nesta etapa (29,06 e 19,21%, respectivamente), ao passo que no grupo 2, Ba, Co, Zn e Cu tiveram os maiores valores (21,26; 16,15; 14,69 e 13,23%, respectivamente).

Na etapa II, os elementos Ba, Co e Mn foram extraídos majoritariamente em ambos os grupos, com proporções variando de 46,97 a 81,36 %. O cobre ficou abaixo do LD para o rejeito, mas apresentou proporção de 26,12% para os solos e sedimentos.

Já os teores de Fe ficaram abaixo do esperado, uma vez que esta etapa da metodologia tem como propósito extrair os elementos associados à fração redutível. As proporções foram de apenas 1,50 e 3,58 para os grupos 1 e 2, respectivamente.

Nenhum elemento apresentou interação majoritária com a fração oxidável. Para as amostras de rejeito, As, Co e Fe ficaram abaixo do LD. Os maiores teores nesta

fração foram obtidos para Cu e Zn nas amostras do grupo 1 e para As e Cr nas amostras do grupo 2.

A fração residual apresentou as maiores proporções para As, Cr, Cu, Ni, V, Zn e Fe, nos dois grupos de amostras, variando de 49,25% (Cu) a 98,50% (Fe) no grupo 1, e de 46,42% (Cu) a 94,19% (Fe) no grupo 2.

Tanto para o rejeito como para os solos e sedimentos, observou-se que Mn, Ba, Co e Cu foram encontrados em quantidade superior a 50% na soma das três primeiras etapas (I + II + III), também denominadas frações disponíveis, sendo a fração residual menos expressiva para esses elementos.

A ordem decrescente de elementos nas frações disponíveis para o rejeito foi Ba (92,5%) > Mn (89,1%) > Co (51,5%) > Cu (50,7%) > Ni (39,1%) > Zn (24,8%) > V (17,8%) > Cr (15,3%) > As (6,0%) > Fe (1,5%), enquanto para o grupo dos solos e sedimentos a ordem foi Mn (90,9%) > Ba (87,0%) > Co (75,0%) > Cu (54,0%) > Zn (37,1%) > Ni (36,5%) > As (29,2%) > V (20,3%) > Cr (18,4%) > Fe (5,8%).



## DISCUSSÃO

### Teores semitotais e totais de metais

Os teores de Fe no rejeito foram muito altos, a ponto de impedir a identificação de Pb e Cd por interferência nos comprimentos de onda. O baixo coeficiente de variação entre amostras demonstra a homogeneidade para o elemento, ou seja, presença de níveis elevados e com valores bastante semelhantes para todos os pontos coletados.

Esse elevado teor de Fe é proveniente do itabirito, rocha metamórfica presente em grande parte das serras do Quadrilátero Ferrífero (Carvalho Filho, 2008) e que era utilizada como matéria prima para obtenção do minério de ferro pela Samarco.

Todos os metais pesados analisados tiveram maiores teores no grupo dos solos e sedimentos não afetados do que no grupo dos rejeitos, o que já havia sido apresentado por CPRM (2015) e Segura et al. (2016).

Os elevados coeficientes de variação de As, Ba e Mn revelam a distribuição heterogênea desses elementos no rejeito. A variação foi superior à obtida para amostras do grupo 2, que, por serem constituídas de diferentes solos e até mesmo sedimentos fluviais, deveriam apresentar as maiores discrepâncias.

O Mn foi o elemento presente em maior quantidade entre os metais pesados para as amostras dos dois grupos. Embora não esteja entre os mais tóxicos, é considerado um importante indicador de contaminação ambiental, dada sua susceptibilidade às oscilações de pH e potencial redox superior aos demais elementos, permitindo prever condições propícias à mobilidade dos metais de maior toxicidade (Mello e Pérez, 2009). Estudos anteriores mostraram grande variabilidade nos teores de Mn para solos do Quadrilátero Ferrífero, com valores variando desde 43 até 73000 mg kg<sup>-1</sup>, esse último valor situado entre os maiores registrados para solos de todo o mundo (Carvalho Filho, 2008).

O teor elevado de Cr encontrado para a amostra coletada em Fundão (P00), superior ao VRQ de Minas Gerais e ao valor de prevenção, se deve aos maiores teores naturais desse elemento na região onde se localiza a barragem (Costa, 2001). Pires et al. (2003) encontraram teores de Cr variando entre 289 e 360 mg kg<sup>-1</sup> para o resíduo do tratamento de minério de ferro do complexo de Germano. Uma acumulação desse elemento por associação com os óxidos de ferro é apresentada por Carvalho Filho (2008) como possível justificativa dos teores mais elevados.

Souza et al. (2015) encontraram valores Cr de 75,1 até 2940 mg kg<sup>-1</sup> para solos sem influência antrópica no Quadrilátero Ferrífero. Essa região apresenta concentração de diversos elementos químicos nas rochas, proveniente dos processos de mineralização ocorridos durante o metamorfismo (Souza, 2013). No entanto, Carvalho Filho (2008) destaca que o itabirito, comumente encontrado nas serras do Quadrilátero Ferrífero, é apresenta teores muito baixos para a maioria dos metais pesados.

Como, no momento do rompimento, o rejeito passou por cima da barragem de Santarém, é provável que tenha ocorrido a diluição dos níveis de Cr, resultando nos baixos teores do elemento verificados para todas as demais amostras de rejeito no ambiente. A granulometria da amostra P00, com menos silte e mais areia fina, reforça a hipótese de mistura significativa entre o material das duas barragens.

Os valores discrepantes de pelo menos um elemento para P04, P12, P26 e P30 demonstram maior heterogeneidade dessas amostras em relação às demais no grupo do rejeito, o que pode ser devido a uma maior mistura com solos e sedimentos nesses pontos. O local da coleta de P12 se encontra próximo do distrito de Paracatú de Baixo, onde há registro de atividades relativamente recentes de garimpo (Costa, 2001).

Os valores de As no sedimento fluvial do rio do Carmo (P37) e nas camadas superficiais do Neossolo Flúvico (P16) alcançaram valores de até 111 mg kg<sup>-1</sup>, muito superiores à média de 7,2 mg kg<sup>-1</sup> para solos de todo o mundo (Alloway, 2013) e ao VRQ de Minas Gerais, que é de 8 mg kg<sup>-1</sup>. Esses dois pontos de coleta estão localizados a montante do encontro com o rio Gualaxo do Norte, o que revela o histórico de contaminação em grande parte associado ao garimpo de ouro, presente desde o século XVII. Além disso, a mineração de ferro é muitas vezes responsável pela exposição de grandes superfícies de rochas contendo As (Borba et al., 2000; Matschullat et al., 2000; Costa, 2001; Deschamps et al., 2002; Hatje et al., 2017).

Os trabalhos de Windmüller et al. (2007) e Hatje et al. (2017) mostraram que a atividade garimpeira continuava nos rios Gualaxo do Norte e Carmo até recentemente. Mesmo após o rompimento de Fundão, pelo menos quatro garimpos ilegais têm suas atividades em andamento nos rios mencionados (Vasconcelos, 2016).

Os teores de As associados ao garimpo de ouro se devem à associação geoquímica desses dois elementos no Quadrilátero Ferrífero, com relações As/Au de até 3000 no distrito de Passagem de Mariana, oriundas tanto de impurezas como também pela presença de minerais de arsênio, nomeadamente pirita e arsenopirita (Borba et al., 2000; Varejão et al., 2011).

Borba et al. (2000) observou que sedimentos finos ricos em As se depositavam nas planícies de inundação de diversos cursos d'água do Quadrilátero Ferrífero durante a estação chuvosa, incluindo o rio do Carmo. Essa informação pode justificar os altos teores desse elemento nos Neossolos Flúvicos coletados. O autor afirma ainda que os minerais caulinita, illita e goethita são bons acumuladores para ânions de As em solução.

Já o incremento de As em profundidade, observado para três Neossolos Flúvicos, pode indicar a presença de formas de maior mobilidade associadas a este elemento, o que levaria à sua percolação pelo perfil. Algumas bactérias podem reduzir o  $As^{+5}$  a  $As^{+3}$ , sendo a espécie reduzida mais solúvel e mais tóxica (Borba et al., 2000).

Solos e sedimentos com teores elevados de As podem afetar a água utilizada para abastecimento público e irrigação, colocando em risco a saúde da população, uma vez que as principais formas de contaminação por As ao ser humano ocorrem através da ingestão de água e alimentos contaminados (Järup, 2003). O arsênio aparece em primeiro lugar na lista prioritária de substâncias perigosas da agência americana ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*), devido à sua toxicidade, frequência e exposição potencial aos seres humanos (ATSDR, 2017).

No rejeito, o teor de As pode ser considerado baixo para a maioria das amostras, incluindo o material coletado diretamente na barragem de Fundão, onde sua concentração ficou abaixo do LD.

No entanto, deve-se ter em mente que a força da lama causou a remoção e dispersão de solos e sedimentos anteriormente contaminados (Silva et al., 2018), elevando os teores de As, Cu, Cr e Ni na água (ANA, 2015) e transportado esses elementos para áreas não contaminadas antes do desastre.

Os teores anômalos de As encontrados em locais distintos de coleta de rejeito estão em linha com a observação anterior. O ponto P04 ( $36,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) está localizado próximo a Bento Rodrigues, P12 ( $13,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) próximo a Paracatu de Baixo e P26 ( $48,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) se encontra depois de Barra Longa, sendo este último no rio do Carmo e os dois primeiros no rio Gualaxo do Norte. O Ba também apresenta valores anômalos em P04 ( $290,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e P12 ( $118,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), muito superiores à média das demais amostras de rejeito ( $45,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Queiroz et al. (2018) relataram teores superiores de Cr, Zn, Ni, Cu e Co (63,9; 62,4; 24,7; 21,3 e  $10,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente) no rejeito depositado no estuário do rio Doce em comparação com os teores obtidos para o rejeito no presente estudo. No entanto, os valores são bastante similares aos obtidos para solos e sedimentos não

contaminados do grupo 2, reforçando a afirmação anterior de que a enxurrada de lama se misturou com solos e sedimentos previamente contaminados e foi sendo transportada à jusante. Outro ponto relevante é o teor de Fe muito inferior no trabalho mencionado,  $45000 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto no presente estudo o teor total no rejeito apresentou média de  $156000 \text{ mg kg}^{-1}$ .

As amostras de Neossolo Flúvico (P01) e sedimento fluvial (P38) coletadas em ponto não afetado do rio Gualaxo do Norte (à montante de onde a lama alcançou o curso d'água) se destacam pelos elevados teores de As, Ba, Co, Cu e Ni, visto que foram coletadas em área de mata preservada e distante dos centros urbanos e trânsito de veículos. Esses resultados estão em concordância com o trabalho de Hatje et al. (2017), que relatou picos nos fatores de enriquecimento para Ba, Cr, Cu, Mn e Zn na cabeceira do rio Gualaxo do Norte, atribuindo a presença desses elementos a outras atividades minerárias existentes.

A montante da área afetada alcançada pela lama, o rio Gualaxo do Norte passa pelo distrito de Antônio Pereira (pertencente à cidade de Ouro Preto) e também próximo à mina de Timbopeba, onde recebe as águas da barragem Natividade. A mina é de propriedade da mineradora Vale e teve a exploração de minério de ferro iniciada em 1984 (Costa, 2001; Lima, 2001). Segundo os autores, o rejeito do beneficiamento de minério era depositado na barragem de Timbopeba, a qual vertia para a barragem de Natividade e desaguava no alto curso do rio Gualaxo do Norte.

Altos teores de As, Ba, Mn, Ni e Co foram encontrados no vertedouro da barragem de Natividade (Costa, 2001), existindo, portanto, relação direta com as águas do rio Gualaxo do Norte.

Existe, ainda, registro de garimpos clandestinos de ouro concentrados no córrego Água Suja, em Antônio Pereira, que também deságua no rio Gualaxo do Norte e possui registro de explorações auríferas desde o período colonial (Windmöller et al., 2007; Costa et al., 2010).

De modo geral, os Neossolos Flúvicos apresentaram teores elevados para a maioria dos metais pesados analisados, superando o VRQ de Minas Gerais em diversas amostras, com exceção apenas para Cu e V. Essa classe de solos é de grande relevância em estudos desse tipo, uma vez que indicam o histórico de contaminação de uma região (Suguio e Bigarella, 1990), sendo seus horizontes derivados de sedimentos aluviais depositados em diferentes eventos de cheia no passado.

Pacheco (2015) também encontrou elevados teores de metais pesados para Neossolos Flúvicos e sedimentos de vários pontos na bacia do rio Doce, em coleta realizada antes do desastre. O autor destacou, ainda, que os teores de As, Ba, Co e Zn foram os que mais apresentaram contribuição por fontes antrópicas, tais como mineração, indústrias, lançamento de efluentes e agricultura, fontes também mencionadas por Hatje et al. (2017).

Solos e sedimentos apresentam capacidades distintas de reter ou disponibilizar elementos em solução, sendo dependentes de atributos como pH, potencial redox, textura, estrutura, teor de matéria orgânica e composição mineralógica (McBride, 1994; Costa, 2001; Fontes e Alleoni, 2006; Alloway, 2013). Desta forma, o baixo conteúdo de argila e carbono orgânico verificado no rejeito, associado a elevados teores de metais pesados nos Neossolos Flúvicos e sedimentos fluviais, poderiam implicar em fraca retenção e fácil mobilização desses elementos no ambiente.

Não obstante, a mineralogia da fração argila é dominada por goethita e caulinita, em proporções semelhantes, enquanto a hematita predomina na fração silte, conforme apresentado anteriormente. Os óxidos de Fe possuem grande capacidade de adsorção e coprecipitação com os metais pesados, garantindo menor labilidade desses elementos no solo (Fontes e Santos, 2010; Kabata-pendias, 2011; Alloway, 2013).

Desta forma, o rejeito apresenta capacidade de retenção de metais presentes nos solos e sedimentos. Existe, até mesmo, a possibilidade do material depositado nos cursos d'água retirar de solução, até certo ponto, metais provenientes de outras fontes de contaminação. Dias (2016) obteve remoção de As (V) em solução para concentrações de até 11,25 mg L<sup>-1</sup>, com experimentos utilizando hematita e goethita sintéticas.

Analisando-se a localização dos pontos de coleta, não foi verificado nenhum padrão crescente ou decrescente de metais pesados ao longo do caminho percorrido pela lama até Candonga. Tal fato se opõe à observação de Kossoff et al. (2014) que, ao estudar dados de rompimento de diversas barragens no mundo, verificou uma tendência comum de contaminação maior nos trechos iniciais, próximos da barragem, com níveis decrescentes ao longo do caminho.

## **Análise de correlação e agrupamento hierárquico**

O ferro e a fração argila costumam apresentar forte correlação com diversos metais pesados no solo (McBride, 1994; Fontes e Gomes, 2003; Pacheco, 2015), especialmente no estado de Minas Gerais e no Quadrilátero Ferrífero (Souza et al., 2015), o que não foi verificado no presente estudo. Uma possível explicação estaria no procedimento empregado para obter uma polpa mais rica em minério de ferro, em que elementos como Pb, As, Al, Cu e Co seriam concentrados juntamente com o minério, gerando um rejeito pobre nesses poluentes (Segura et al., 2016).

A ausência de correlação entre a CTC e os teores de metais sugere que uma baixa porcentagem dos elementos se encontra na fração trocável, estando em linha com os resultados obtidos na primeira etapa da extração sequencial.

Os elementos Co e Ni possuem comportamento químico semelhante e são facilmente solubilizados frente ao intemperismo (Costa, 2001), o que pode explicar a elevada correlação positiva e a proximidade desses elementos na análise de agrupamento hierárquico dos teores semitotais.

No entanto, esses dois elementos parecem ter distribuição distinta no material, uma vez que apresentaram menor correlação entre os teores totais e maior distanciamento na análise de agrupamento hierárquico. Além disso, a proporção obtida para cada etapa da extração sequencial foi bastante diferente, com Ni predominando na fração residual e Co na fração redutível.

A baixa correlação entre o teor semitotal e total de Co, associada à obtenção de valores inferiores de Co e Mn com a digestão total em relação à semitotal sugerem que pode ter ocorrido precipitação ou coprecipitação desses elementos no método EPA 3052.

Tal fato pode ser devido a dois fatores: o primeiro seria a formação de fluoretos insolúveis com íons metálicos, uma vez que o fluoreto é um ânion complexante bastante eficaz (Vieira et al., 2005). A segunda possibilidade seria a adsorção desses elementos ao resíduo observado durante a realização da digestão total.

A ausência de correlação significativa entre os teores de metais e as frações granulométricas do rejeito indica que os elementos não estão concentrados em uma fração específica do material. Zinco é a única exceção, com elevada correlação positiva com o silte.

Já a falta de correlação significativa entre os teores de metais e o conteúdo de argila e carbono orgânico nas amostras de rejeito sugere que grande parte do teor desses elementos não é natural do material (Massas et al., 2013), sendo mais provável uma introdução durante a passagem da lama pelo ambiente e mistura com sedimentos e solos removidos pelo caminho.

Com relação ao comportamento dos metais, visualizados na análise de agrupamento hierárquico, nota-se um agrupamento distinto do observado por Moreira (2016). O autor encontrou dois grupos principais, sendo um deles composto por metais de maior mobilidade no solo (Ba, Pb, Co, Zn, Ni, Cu, Mn) e outro com metais considerados de menor mobilidade (Cr, V, Fe, Ti, Zr e Al). No presente trabalho esses elementos se apresentaram de maneira aleatória entre os grupos do dendograma, o que pode ser novamente oriundo dos procedimentos de beneficiamento do minério de ferro antes de se tornar rejeito.

Por fim, a análise de agrupamento hierárquico para todas as amostras demonstrou a nítida diferença existente nos teores de metais entre o rejeito e as demais amostras de solos e sedimentos naturais.

### **Extração sequencial dos metais**

O conhecimento dos teores semitotais e totais de metais pesados é de grande relevância para compreender de forma plena a composição do material estudado e avaliar se os teores se encontram dentro de limites considerados normais para uma determinada localidade (Sahuquillo e Rauret, 2003). No entanto, pouca informação é obtida a respeito da distribuição desses elementos no material estudado, assumindo que todas as formas apresentam o mesmo impacto para o meio (McBride, 1989; Varejão et al., 2011; Massas et al., 2013).

Nesse sentido, a extração sequencial permite uma maior compreensão da dinâmica dos metais pesados no solo (Davidson, 2013). Uma série de extratores é adicionada em sequência e com poder crescente de dissolução, sendo os primeiros mais específicos e menos agressivos que os da etapa subsequente, até alcançar a fração residual, a etapa menos específica e mais agressiva dentre as demais (Sahuquillo e Rauret, 2003).

Nesses métodos, podem ocorrer alguns problemas como a falta de especificidade dos reagentes em extrair determinada fase, a readsorção dos metais dissolvidos sobre a

fase sólida remanescente durante a extração e o uso de diferentes reagentes em cada método, dificultando a comparação de trabalhos, uma vez que pequenas variações nas condições experimentais promovem efeito significativo nos resultados (Bauer e Kheboian, 1986; Gómez Ariza et al., 2000; Amaral Sobrinho et al., 2009).

Não obstante, a padronização e harmonização de diferentes métodos em um único protocolo proposto pelo BCR (Ure et al., 1993) e revisado posteriormente (Rauret et al., 1999), permite a minimização dos problemas elencados, sendo este método amplamente empregado na literatura (Amaral Sobrinho et al., 2009).

Desta forma, os teores obtidos por extração sequencial BCR, no presente trabalho, permitiram uma maior compreensão da distribuição dos metais pesados nos solos, sedimentos fluviais e no rejeito com relação às diferentes frações operacionais.

As formas prontamente disponíveis para as plantas e outros organismos foram extraídas na primeira fração, à qual se atribuem os teores solúveis e aqueles presentes no complexo de trocas do material.

Na sequência, foi possível observar a proporção de elementos associados aos óxidos amorfos de Fe e Mn, na fração redutível. Esses óxidos podem existir na forma de nódulos, concreções, ou simplesmente recobrimdo outras partículas, e são excelentes retentores de metais pesados, possuindo a característica de se tornarem termodinamicamente instáveis em condições anaeróbias (Tessier et al., 1979).

Na fração oxidável, houve a degradação da matéria orgânica, liberando os elementos a ela ligados. Esta fração poderia ainda liberar os elementos associados a sulfetos, o que não foi o caso para o presente estudo, visto que não foram identificados minerais sulfetados nos difratogramas de raios X das frações areia, silte e argila das amostras analisadas.

Finalmente, na fração residual obteve-se a parcela considerada de difícil mobilização e baixa probabilidade de disponibilização na natureza. Com base na mineralogia do material e no poder de dissolução da mistura  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (3:1), pode-se afirmar que os metais extraídos nessa última fração são aqueles oclusos na estrutura dos óxidos de Fe e Al, além daqueles adsorvidos na superfície externa dos silicatos (Chen e Ma, 1998; Marin et al., 2008; Caires, 2009; Silva et al., 2018).

A maioria dos elementos analisados foi encontrada na fração residual, tanto para o rejeito quanto para os solos e sedimentos não afetados, concordando com os resultados obtidos por Varejão et al. (2011) para sedimentos fluviais do rio do Carmo e Silva et al. (2018) para sedimentos e rejeito nesse mesmo rio.



Os resultados também corroboram aqueles apresentados por Maia (2017), que encontrou predomínio de Fe, Zn, As, Ni, Cu, Cr e V na fração residual de sedimentos fluviais da bacia do rio Doce. Já Co e Mn apresentaram comportamento diferente, uma vez que predominaram nas frações residual e trocável, respectivamente, do trabalho mencionado, enquanto o presente estudo mostrou maior porcentagem desses elementos na fração redutível, juntamente com o Ba.

Segundo Sahuquillo e Rauret (2003), a soma dos teores extraídos nas três primeiras etapas, denominadas frações disponíveis, pode ser considerada de elevado risco se for superior a 50%. Os elementos Mn, Ba, Co e Cu se encontram nessa situação nos dois grupos de amostras, e portanto, apresentam maiores riscos de serem liberados no ambiente.

Silva et al. (2018) encontraram predomínio de Cu, Ni, Co e Cr nas frações disponíveis do rejeito depositado no leito do rio do Carmo, sendo que os autores não analisaram Ba, Mn e V.

Os baixos teores de Fe extraídos na fração redutível do BCR e os elevados valores na fração residual condizem com os resultados obtidos por Ostrega et al. (2001). Os autores observaram que o cloridrato de hidroxilamina acidificado a pH 2,0 dissolveu apenas parcialmente as formas amorfas de óxidos de ferro, enquanto as formas cristalinas e o restante das formas amorfas só foram dissolvidas em meio ácido a quente. O estudo mostrou ainda que o reagente foi capaz de reduzir completamente os óxidos de manganês.

Foi considerada a hipótese de substituir o cloridrato de hidroxilamina por ditionito de sódio, visando aumentar a extração de Fe e melhorar a eficiência da segunda etapa do método. No entanto, Egreja Filho (2000) ressalta que, apesar de ser muito eficiente na dissolução dos óxidos de Fe, o ditionito é pouco eficiente na recuperação da maioria dos metais pesados devido aos problemas de precipitação na forma de sulfetos e readsorção dos elementos. Segundo o autor, não basta a destruição de uma determinada fase sólida para que os metais ligados a ela sejam extraídos de forma quantitativa. O ditionito apresenta, ainda, contaminação frequente por Zn (Tessier et al., 1979; Egreja Filho, 2000).

Outros autores também ressaltam que o cloridrato de hidroxilamina dissolve grande parte dos óxidos de manganês com pequeno ataque aos óxidos de ferro (Shuman, 1982; Egreja Filho, 2000).

A elevada proporção de Mn na fração redutível do BCR é um indicativo da presença de óxidos de Mn no material, concordando com a presença de pirolusita identificada nos difratogramas da fração magnética de algumas amostras. Tais óxidos apresentam elevada capacidade de adsorção de metais pesados (Carvalho Filho et al., 2011), porém, num segundo momento podem se comportar como fonte importante desses elementos, por meio de mobilização para água e sedimentos (Costa, 2001).

Carvalho Filho et al. (2011) identificaram minerais de Mn em níveis elevados nos solos do Quadrilátero Ferrífero, na região de onde era extraído o minério de Fe que gerava rejeito para a barragem de Fundão.

Embora minerais de Mn não tenham sido identificados nos DRX da argila, silte ou areia no presente estudo, KÄMPF et al. (2009) ressaltam que esses são normalmente de baixa cristalinidade e baixa concentração nos solos, o que dificulta sua caracterização.

Costa (2001) destacou que os óxidos de Mn têm papel mais importante que o Fe como carreadores de metais nos sedimentos do rio Gualaxo do Norte. Além disso, diversos elementos tóxicos apresentaram padrão negativo de correlação com o Fe no trabalho mencionado.

As correlações positivas dos teores semitotais de Mn com Ba, Co e Cu no presente estudo, bem como a elevada proporção desses elementos na segunda etapa do BCR, indicam uma provável associação com os óxidos de manganês.

Cabral et al. (2002) encontraram elevados níveis de Ba na composição química de depósitos de Mn localizados na porção leste do quadrilátero ferrífero. O Ba desloca outros metais alcalinoterrosos presentes em nódulos e minerais de Mn, embora seja facilmente substituído por esses mesmo elementos nos aluminossilicatos (Kabata-pendias, 2011).

Desta forma, características dos ambientes afetados que possam levar a condições redutoras, como drenagem deficiente do solo, representam um risco considerável de mobilização e maior solubilidade dos elementos mencionados, com consequente aumento de toxidez para os organismos (Mello e Pérez, 2009).

Observação importante ocorre no sentido de não interpretar os resultados da extração sequencial do ponto de vista de biodisponibilidade, uma vez que processos físicos, químicos e biológicos de elevada complexidade estão simultaneamente envolvidos. Além disso, existe a necessidade de se conhecer o metabolismo de

diferentes organismos para cada metal ao fazer qualquer inferência a respeito da biodisponibilidade (Sahuquillo e Rauret, 2003).

Por fim, uma ressalva a ser feita é que os elementos apresentam comportamentos diversos diante de cada extrator, e, portanto, nenhum método é totalmente adequado a toda a gama de metais pesados que se deseje estudar (Egreja Filho, 2000). A metodologia proposta pelo BCR tem como foco os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Rauret et al., 1999), podendo-se afirmar que os resultados obtidos para esses elementos são de confiabilidade superior aos demais.

## CONCLUSÕES

Os teores de metais pesados no rejeito depositado nas planícies de inundação encontram-se abaixo dos valores para solos e sedimentos não afetados da mesma área, o que permite descartar a hipótese de contaminação pela lama liberada no desastre. A ordem decrescente verificada para esses elementos foi:  $Mn > Ba > Zn > Cr > V > As > Cu > Ni > Co$ .

As análises de correlação de Pearson sugerem que grande parte dos teores encontrados no rejeito não são naturais do material, sendo mais provável uma introdução durante a passagem da lama pelo ambiente e mistura com sedimentos e solos previamente contaminados removidos no caminho.

Teores anômalos de As e Ba no rejeito em pontos distantes entre si indicam o transporte de sedimentos e solos pela forte enxurrada, contaminando áreas à jusante. Qualquer conclusão neste sentido torna-se difícil, uma vez que a bacia do rio Doce já apresentava, antes do rompimento da barragem, um cenário de contaminação por metais pesados em toda sua extensão.

Na extração sequencial, a fração solúvel e prontamente trocável (I) e a fração oxidável (III) apresentaram baixa contribuição para os teores de metais, tanto no rejeito quanto nos solos e sedimentos. No entanto, a fração redutível apresentou proporção significativa de Mn, Ba e Co, de modo que situações de redução do potencial redox, como drenagem deficiente do solo, podem causar a liberação desses elementos em níveis perigosos para o ambiente.

Essas informações são de grande importância na tomada de decisões envolvendo o manejo de rejeitos e práticas agrícolas futuras, uma vez que mudanças nas condições ambientais a que esses materiais estão sujeitos podem tornar os elementos mais solúveis e, conseqüentemente, mais disponíveis aos seres vivos.

## REFERÊNCIAS

- Abreu CA, van Raij B, Abreu MF, Gonzalez AP. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron. *Sci Agric*. 2005;62:564–571.
- Alloway BJ. *Heavy Metals in Soils*. 3<sup>o</sup> ed. Alloway BJ, organizador. Dordrecht: Springer Netherlands; 2013.
- Amaral Sobrinho NMB do, Barra CM, Lã OR. Química dos metais pesados no solo. *Química e Mineralogia do Solo*. 2009. p. 248–312.
- ANA. Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce: Rompimento da Barragem em Mariana/MG. 2015.
- ATSDR. Priority List of Hazardous Substances. *Prior. List Hazard. Subst*. 2017.
- Ayres M, Júnior MA, Ayres DL, Santos AS dos. *BioEstat 5.0: aplicações estatísticas nas áreas das ciências biológicas e médicas*. ONG Mamiraua. 2007;364.
- Bauer C, Kheboian C. Metal Speciation in Aquatic Sediments Accuracy of Selective Extraction Procedures. *AbstrPapAmChemSoc*. 1986;191:1417–1423.
- Borba RP, Figueiredo BR, Rawlins B, Matschullat J. Arsenic in water and sediment in the iron quadrangle, state of Minas Gerais, Brazil. *Rev Bras Geociências*. 2000;30:558–561.
- Cabral AR, Lehmann B, Sattler CD, Pires FRM, Kaneko K. Hg–Tl-bearing manganese oxide from Conta História manganese deposit, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Appl Earth Sci*. 2002;111:123–127.
- Caires SMDE. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade [Tese]. Universidade Federal de Viçosa; 2009.
- Carvalho Filho A, Curi N, José J, Sá G De. Óxidos de manganês em solos do quadrilátero ferrífero (MG). *R Bras Ci Solo*. 2011;793–804.
- Carvalho Filho A De. Solos e Ambientes do quadrilátero ferrífero (MG) e aptidão silvicultural dos tabuleiros costeiros. 2008;245.
- Chen M, Ma LQ. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and florida soils. *J Environ Qual*. 1998;27:1294–1300.

CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, pag. 81-84. 2009.

COPAM. Deliberação Normativa COPAM nº 166. 2011;

Costa AT. Geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do Rio Gualaxo do Norte, leste-sudeste do Quadrilátero Ferrífero (MG): Estudo de uma área afetada por atividades de extração mineral [Tese]. 2001.

Costa AT, Nalini Júnior HA, Castro P de TA, Tatumi SH. Análise estratigráfica e distribuição do arsênio em depósitos sedimentares quaternários da porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero, bacia do Ribeirão do Carmo, MG. Rev Esc Minas. 2010;63:703–714.

CPRM. Monitoramento Especial Da Bacia Do Rio Doce. 2015;37.

Davidson CM. Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway BJ, organizador. Heavy Met Soils. 3º ed Dordrecht: Springer Netherlands; 2013. p. 97–140.

Deschamps E, Ciminelli VST, Lange FT, Matschullat J, Raue B, Schmidt H. Soil and sediment geochemistry of the iron quadrangle, Brazil: The case of Arsenic. J Soils Sediments. 2002;2:216–222.

Dias AC. Adsorção de arsênio (v) em matrizes minerais: síntese, capacidade máxima individual e planejamento de misturas ternárias para otimização do processo [Tese]. 2016.

Egreja Filho FB. Extração Sequencial de Metais Pesados em Solos Altamente Intemperizados: Utilização de Componentes-Modelo e Planejamentos com Misturas Ternárias na Otimização do Método [Tese]. Viçosa, MG. Universidade Federal de Viçosa; 2000.

Eurachem. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Eurachem. 2014.

Ferreira M da S. Metais pesados em solos urbanos e em corpos hídricos de Manaus, AM [Tese]. Universidade Federal de Viçosa; 2017.

Fontes MPF, Alleoni LRF. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. Sci Agric. 2006;63:589–608.

- Fontes MPF, Gomes PC. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Appl Geochemistry*. 2003;18:795–804.
- Fontes MPF, Santos GC Dos. Lability and sorption of heavy metals as related to chemical, physical, and mineralogical characteristics of highly weathered soils. *J Soils Sediments*. 2010;10:774–786.
- Gómez Ariza JL, Giráldez I, Sánchez-Rodas D, Morales E. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Anal Chim Acta*. 2000;414:151–164.
- Hammer Ø, Harper DAT a. T, Ryan PD. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontol Electron*. 2001;4(1):1–9.
- Hatje V, Pedreira RMA, De Rezende CE, Schettini CAF, De Souza GC, Marin DC, Hackspacher PC. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Sci Rep*. 2017;7:1–13.
- Imperato M, Adamo P, Naimo D, Arienzo M, Stanzione D, Violante P. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environ Pollut*. 2003;124:247–256.
- Järup L. Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bull*. 2003;68:167–182.
- Kabata-pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. 4<sup>o</sup> ed. Boca Raton: CRC Press; 2011.
- Kämpf N, Curi N, Marques J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: Melo V de F, Alleoni LRF, organizadores. *Química e Mineral do Solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2009. p. 573–610.
- Kossoff D, Dubbin WE, Alfredsson M, Edwards SJ, Macklin MG, Hudson-Edwards KA. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Appl Geochemistry*. Elsevier Ltd; 2014;51:229–245.
- Lima GA da C. Análise dos Impactos das Vibrações Geradas por Desmontes em Taludes das Minerações – Estudo de Caso da Mina de Timbopeba em Ouro Preto (MG). *Geografia*. 2001;10:245–255.
- Liu H, Probst A, Liao B. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Sci Total Environ*. 2005;339:153–166.

- Maia FF. Elementos traços em sedimentos e qualidade da água de rios afetados pelo rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, MG [Tese]. Universidade Federal de Viçosa; 2017.
- Marin B, Chopin EIB, Jupinet B, Gauthier D. Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils. *Talanta*. 2008;77:282–288.
- Massas I, Kalivas D, Ehaliotis C, Gasparatos D. Total and available heavy metal concentrations in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes. *Environ Monit Assess*. 2013;185:6751–6766.
- Matschullat È, Perobelli R, Deschamps E, Ribeiro B, Gabrio T, Schwenk M. Human and environmental contamination in the Iron. 2000;15:181–190.
- McBride MB. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci*. 1989. p. 1–56.
- McBride MB. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press; 1994.
- Mello JWV de, Pérez DV. Equilíbrio químico das reações no solo. *Química e Mineralogia do Solo*. 2009. p. 151–249.
- Moreira LJ da S. Caracterização química, física e mineralógica e teores naturais de metais pesados em solos do estado do Amazonas - Brasil [Tese]. Universidade Federal de Viçosa; 2016.
- Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M, Friberg L. *Handbook on the toxicology of metals*. 3<sup>o</sup> ed. Academic Press; 2007.
- Ostrega BK, Emons H, Golimowski J. Selective leaching of elements associated with Mn – Fe oxides in forest soil , and comparison of two sequential extraction methods. *Fresenius J Anal Chem*. 2001;385–386.
- Pacheco AA. Avaliação da contaminação em solos e sedimentos da bacia hidrográfica do rio Doce por metais pesados e sua relação com o fundo geoquímico natural [Tese]. Universidade Federal de Viçosa; 2015.
- Pires JMM, Lena JC de, Machado CC, Pereira RS. Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: Estudo de caso da barragem de Germano. *Rev Árvore*. 2003;27:393–397.



Queiroz HM, Nóbrega GN, Ferreira TO, Almeida LS, Romero TB, Santaella ST, Bernardino AF, Otero XL. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Sci Total Environ*. Elsevier B.V.; 2018;637–638:498–506.

Rauret G, López-Sánchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller P. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J Environ Monit*. 1999;1:57–61.

Sahuquillo A, Rauret G. Sequential extraction. *Compr. Anal. Chem*. 2003. p. 1233–1256.

Segura FR, Nunes EA, Paniz FP, Paulelli ACC, Rodrigues GB, Braga GUL, dos Reis Pedreira Filho W, Barbosa F, Cerchiaro G, Silva FF, Batista BL. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ Pollut*. 2016;218:813–825.

Shuman LM. Separating Soil Iron- and Manganese-Oxide Fractions for Microelement Analysis1. *Soil Sci Soc Am J*. 1982;46:1099.

Silva D, Bellato C, Marques Neto J, Fontes M. Trace elements in river waters and sediments before and after a mining dam breach (Bento Rodrigues, Brazil). *Quim Nova*. 2018;XY:1–10.

Silva YJAB da. Métodos De Digestão De Solos E Fertilizantes Para Análises De Metais Pesados [Dissertação]. Universidade Federal Rural de Pernambuco; 2012.

Souza JJLL de. Variabilidade espacial dos teores de elementos maiores e traços em solos do Estado de Minas Gerais [Tese]. Universidade Federal de Viçosa; 2013.

Souza JJLL, Abrahao WAP, de Mello JWV, da Silva J, da Costa LM, de Oliveira TS. Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. *Sci Total Environ*. Elsevier B.V.; 2015;505:338–349.

Suguio K, Bigarella JJ. Ambientes fluviais. 2º ed. 1990.

Tessier a, Campbell PGC, Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal Chem*. 1979;51:844–851.

Ure AM, Quevauviller P, Muntau H, Griepink B. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction

Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int J Environ Anal Chem.* 1993;51:135–151.

USEPA. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 1996.

USEPA. Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007.

Varejão EV V., Bellato CR, Fontes MPF, Mello JW V. Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil. *Environ Monit Assess.* 2011;172:631–642.

Vasconcelos R. Garimpos clandestinos ameaçam bacia do rio Doce em Minas Gerais. 2016.

Vieira EC, Kamogawa MY, Lemos SG, De Araújo Nóbrega J, De Araújo Nogueira AR. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: Estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. *Rev Bras Cienc do Solo.* 2005;29:547–553.

Windmöller CC, Santos RC, Athayde M, Palmieri HEL. Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do quadrilátero ferrífero (MG). *Quim Nova.* 2007;30:1088–1094.

## CONCLUSÕES GERAIS

Com este trabalho, foi possível compreender que o material depositado nas planícies se configura como uma mistura do rejeito original com sedimentos fluviais, camadas de solo superficial e demais detritos removidos pelo caminho. No entanto, existe também uma nítida estratificação, em que essa camada de rejeito misturado na superfície se assenta sobre o que restou do solo original, em subsuperfície.

Os dados de caracterização física, química e mineralógica mostraram diferenças significativas entre rejeito e solos naturais da área estudada, refletindo as modificações introduzidas por este desastre no ambiente.

Os resultados encontrados permitem confirmar os baixos teores de metais pesados encontrados no rejeito e, ao mesmo tempo, demonstram um cenário alarmante de contaminação da bacia do rio Doce, uma vez que teores elevados de As, Ba, Co e Ni estão presentes na maioria das amostras de solos e sedimentos que não tiveram qualquer influência da lama.

Por fim, sugere-se a realização de trabalhos futuros que tenham como propósito analisar os teores desses elementos na água e nos sedimentos do rio Doce em toda a sua extensão, incluindo o ambiente estuarino onde deságua este rio.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

### CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

Tabela 1. Caracterização física das amostras do grupo 1

| Amostra    | AG <sup>1/</sup> | AF <sup>2/</sup> | Silte | Argila | S / A <sup>3/</sup> | ADA <sup>4/</sup>   | DP <sup>5/</sup>   | Textura        |
|------------|------------------|------------------|-------|--------|---------------------|---------------------|--------------------|----------------|
|            | ----- % -----    |                  | ----- |        |                     | kg kg <sup>-1</sup> | g cm <sup>-3</sup> |                |
| P 00       | 1,2              | 57,0             | 29,8  | 12,0   | 2,48                | 0,0715              | 3,02               | Franco-Arenosa |
| P 02       | 5,1              | 45,2             | 37,7  | 12,0   | 3,14                | 0,011               | 2,82               | Franca         |
| P 03       | 12,6             | 32,6             | 34,1  | 20,7   | 1,65                | 0,055               | 2,74               | Franca         |
| P 04       | 9,1              | 33,8             | 43,6  | 13,4   | 3,25                | 0,022               | 2,86               | Franca         |
| P 05 - 1/3 | 4,4              | 35,3             | 49,4  | 10,9   | 4,53                | 0,042               | 2,78               | Franca         |
| P 06       | 9,0              | 44,1             | 35,9  | 11,0   | 3,26                | 0,032               | 2,94               | Franco-Arenosa |
| P 07       | 5,8              | 48,4             | 40,8  | 5,0    | 8,16                | 0,006               | 2,74               | Franco-Arenosa |
| P 08 - 1/3 | 5,1              | 36,2             | 47,6  | 11,2   | 4,25                | 0,035               | 2,99               | Franca         |
| P 09       | 6,4              | 35,9             | 47,1  | 10,7   | 4,40                | 0,047               | 2,86               | Franca         |
| P 10       | 7,3              | 36,1             | 46,2  | 10,4   | 4,44                | 0,042               | 2,9                | Franca         |
| P 11       | 6,9              | 32,9             | 47,5  | 12,7   | 3,74                | 0,037               | 2,9                | Franca         |
| P 12       | 9,8              | 40,6             | 38,0  | 11,6   | 3,28                | 0,025               | 3,08               | Franca         |
| P 13       | 4,9              | 32,1             | 51,1  | 11,9   | 4,29                | 0,039               | 2,9                | Franco-Siltosa |
| P 14       | 8,7              | 37,7             | 43,5  | 10,1   | 4,31                | 0,03                | 3,08               | Franca         |
| P 15       | 5,4              | 34,1             | 48,7  | 11,8   | 4,13                | 0,048               | 2,94               | Franca         |
| P 18       | 5,1              | 37,3             | 45,2  | 12,4   | 3,65                | 0,033               | 2,99               | Franca         |
| P 19       | 5,7              | 34,3             | 46,3  | 13,7   | 3,38                | 0,038               | 2,9                | Franca         |
| P20        | 9,7              | 40,3             | 37,2  | 12,8   | 2,91                | 0,054               | 2,86               | Franca         |
| P21        | 16,9             | 36,4             | 31,4  | 15,3   | 2,05                | 0,068               | 2,86               | Franco-Arenosa |
| P22        | 6,6              | 43,5             | 41,0  | 8,9    | 4,61                | 0,048               | 2,82               | Franca         |
| P23        | 4,5              | 41,9             | 44,0  | 9,5    | 4,63                | 0,045               | 2,82               | Franca         |
| P24        | 7,7              | 49,2             | 29,7  | 13,3   | 2,23                | 0,035               | 2,74               | Franco-Arenosa |
| P25 - 1/6  | 6,3              | 44,2             | 40,9  | 8,6    | 4,76                | 0,043               | 2,82               | Franca         |
| P26        | 5,8              | 49,7             | 34,5  | 10,0   | 3,45                | 0,036               | 2,78               | Franco-Arenosa |
| P27        | 4,1              | 44,9             | 41,4  | 9,6    | 4,31                | 0,046               | 2,94               | Franca         |
| P28        | 3,8              | 43,2             | 42,8  | 10,2   | 4,20                | 0,052               | 2,82               | Franca         |
| P29        | 4,5              | 41,9             | 42,8  | 10,8   | 3,96                | 0,066               | 2,82               | Franca         |
| P30        | 0,8              | 3,0              | 85,4  | 10,8   | 7,91                | 0,052               | 2,56               | Silte          |
| P31        | 9,9              | 62,7             | 18,8  | 8,5    | 2,21                | 0,072               | 2,86               | Franco-Arenosa |
| P32        | 6,0              | 35,2             | 47,0  | 11,8   | 3,98                | 0,066               | 2,86               | Franca         |
| P34        | 6,5              | 40,0             | 35,9  | 17,6   | 2,04                | 0,073               | 2,86               | Franca         |
| P35 - 1/10 | 2,3              | 33,8             | 53,3  | 10,6   | 5,03                | 0,044               | 2,94               | Franco-Siltosa |
| P36        | 0,5              | 17,6             | 69,8  | 12,1   | 5,77                | 0,066               | 3,03               | Franco-Siltosa |
| Min        | 0,50             | 3,00             | 18,80 | 5,00   | 1,65                | 0,01                | 2,56               | -              |
| Média      | 6,48             | 38,25            | 43,71 | 11,56  | 4,00                | 0,04                | 2,87               | -              |
| Max        | 16,90            | 62,70            | 85,40 | 20,70  | 8,16                | 0,07                | 3,08               | -              |
| D.P.       | 3,22             | 9,97             | 11,50 | 2,77   | 1,43                | 0,02                | 0,11               | -              |
| CV (%)     | 49,72            | 26,07            | 26,31 | 23,92  | 35,68               | 37,04               | 3,67               | -              |

<sup>1/</sup>Areia Grossa; <sup>2/</sup>Areia Fina; <sup>3/</sup>Relação Silte/Argila; <sup>4/</sup>Argila dispersa em água; <sup>5/</sup>Densidade de partículas.

Tabela 2. Caracterização física das amostras do grupo 2 (continua)

| Amostra    | AG <sup>1/</sup> | AF <sup>2/</sup> | Silte | Argila | S / A <sup>3/</sup> | AG / AF <sup>4/</sup> | ADA <sup>5/</sup>   | DP <sup>6/</sup>   | Textura               | Cor        |
|------------|------------------|------------------|-------|--------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|------------|
|            | ----- % -----    |                  |       |        |                     |                       | kg kg <sup>-1</sup> | g cm <sup>-3</sup> |                       |            |
| P 01       | 10,60            | 26,40            | 40,60 | 22,40  | 1,81                | 0,40                  | 0,012               | 2,74               | Franca                | 10 YR 3/4  |
| P 05 - 2/3 | 33,30            | 23,30            | 21,80 | 21,70  | 1,00                | 1,43                  | 0,041               | 2,73               | Franco-Argilo-Arenosa | 10 YR 5/4  |
| P 05 - 3/3 | 18,10            | 26,50            | 36,00 | 19,40  | 1,86                | 0,68                  | 0,028               | 2,47               | Franca                | 10 YR 5/4  |
| P 08 - 2/3 | 12,00            | 37,20            | 30,60 | 20,20  | 1,51                | 0,32                  | 0,018               | 2,70               | Franca                | 7,5 YR 4/6 |
| P 08 - 3/3 | 7,40             | 50,30            | 27,80 | 14,40  | 1,93                | 0,15                  | 0,006               | 2,94               | Franco-Arenosa        | 5 YR 3/3   |
| P 16 - 1/9 | 24,40            | 61,30            | 9,10  | 5,20   | 1,75                | 0,40                  | 0,006               | 2,82               | Areia Franca          | 7,5 YR 5/4 |
| P 16 - 2/9 | 15,70            | 72,00            | 6,80  | 5,50   | 1,24                | 0,22                  | 0,012               | 2,99               | Areia Franca          | 7,5 YR 5/4 |
| P 16 - 3/9 | 8,20             | 67,60            | 16,00 | 8,30   | 1,93                | 0,12                  | 0,001               | 2,82               | Franco-Arenosa        | 7,5 YR 5/4 |
| P 16 - 4/9 | 7,20             | 71,90            | 13,60 | 7,30   | 1,86                | 0,10                  | 0,013               | 2,78               | Areia Franca          | 10 YR 5/4  |
| P 16 - 5/9 | 9,60             | 63,80            | 16,20 | 10,40  | 1,56                | 0,15                  | 0,012               | 2,78               | Franco-Arenosa        | 7,5 YR 5/4 |
| P 16 - 6/9 | 3,10             | 45,30            | 37,10 | 14,50  | 2,56                | 0,07                  | 0,014               | 2,74               | Franca                | 7,5 YR 5/4 |
| P 16 - 7/9 | 2,20             | 53,10            | 32,10 | 12,60  | 2,55                | 0,04                  | 0,005               | 2,94               | Franco-Arenosa        | 7,5 YR 5/4 |
| P 16 - 8/9 | 13,20            | 60,40            | 18,30 | 8,10   | 2,26                | 0,22                  | 0,010               | 2,86               | Franco-Arenosa        | 7,5 YR 5/4 |
| P 16 - 9/9 | 76,40            | 16,80            | 3,00  | 3,80   | 0,79                | 4,55                  | 0,010               | 2,86               | Areia                 | 10 YR 5/3  |
| P 25 - 2/6 | 5,50             | 72,00            | 16,20 | 6,20   | 2,61                | 0,08                  | 0,008               | 2,63               | Areia Franca          | 7,5 YR 5/4 |
| P 25 - 3/6 | 8,90             | 69,20            | 14,30 | 7,50   | 1,91                | 0,13                  | 0,009               | 2,70               | Areia Franca          | 7,5 YR 5/4 |
| P 25 - 4/6 | 5,20             | 78,50            | 12,20 | 4,10   | 2,98                | 0,07                  | 0,009               | 2,71               | Areia Franca          | 7,5 YR 5/3 |
| P 25 - 5/6 | 4,40             | 69,60            | 20,10 | 5,80   | 3,47                | 0,06                  | 0,011               | 2,78               | Franco-Arenosa        | 10 YR 5/4  |
| P 25 - 6/6 | 4,00             | 66,50            | 19,50 | 9,90   | 1,97                | 0,06                  | 0,009               | 2,78               | Franco-Arenosa        | 10 YR 5/4  |

Tabela 3. Caracterização física das amostras do grupo 2 (continuação)

| Amostra      | AG <sup>1/</sup> | AF <sup>2/</sup> | Silte | Argila | S / A <sup>3/</sup> | AG / AF <sup>4/</sup> | ADA <sup>5/</sup>   | DP <sup>6/</sup>   | Textura        | Cor        |
|--------------|------------------|------------------|-------|--------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|----------------|------------|
|              | ----- % -----    |                  |       |        |                     |                       | kg kg <sup>-1</sup> | g cm <sup>-3</sup> |                |            |
| P33          | 20,50            | 56,40            | 11,50 | 11,60  | 0,99                | 0,36                  | 0,044               | 2,50               | Franco-Arenosa | 10 YR 5/6  |
| P 35 - 2/10  | 13,00            | 64,00            | 13,00 | 10,00  | 1,30                | 0,20                  | 0,020               | 2,69               | Franco-Arenosa | 7,5 YR 6/6 |
| P 35 - 3/10  | 7,00             | 69,00            | 12,00 | 12,00  | 1,00                | 0,10                  | 0,010               | 2,77               | Franco-Arenosa | 7,5 YR 6/4 |
| P 35 - 4/10  | 8,00             | 55,00            | 19,00 | 18,00  | 1,06                | 0,15                  | 0,030               | 2,67               | Franco-Arenosa | 7,5 YR 6/6 |
| P 35 - 5/10  | 7,00             | 56,00            | 19,00 | 18,00  | 1,06                | 0,13                  | 0,030               | 2,78               | Franco-Arenosa | 7,5 YR 6/6 |
| P 35 - 6/10  | 6,00             | 65,00            | 18,00 | 11,00  | 1,64                | 0,09                  | 0,010               | 2,76               | Franco-Arenosa | 7,5 YR 5/4 |
| P 35 - 7/10  | 11,00            | 68,00            | 12,00 | 9,00   | 1,33                | 0,16                  | 0,020               | 2,85               | Franco-Arenosa | 7,5 YR 5/4 |
| P 35 - 8/10  | 5,00             | 79,00            | 4,00  | 12,00  | 0,33                | 0,06                  | 0,020               | 2,66               | Areia Franca   | 7,5 YR 5/4 |
| P 35 - 9/10  | 3,00             | 48,00            | 28,00 | 21,00  | 1,33                | 0,06                  | 0,030               | 2,73               | Franca         | 7,5 YR 6/4 |
| P 35 - 10/10 | 4,00             | 55,00            | 24,00 | 17,00  | 1,41                | 0,07                  | 0,030               | 2,75               | Franco-Arenosa | 7,5 YR 5/4 |
| P37          | 19,20            | 53,10            | 14,10 | 13,70  | 1,03                | 0,36                  | 0,027               | 2,60               | Franco-Arenosa | 7,5 YR 5/3 |
| P38          | 30,80            | 63,20            | 1,20  | 4,80   | 0,25                | 0,49                  | 0,001               | 2,94               | Areia          | 10 YR 4/3  |
| Min          | 2,20             | 12,90            | 1,20  | 3,80   | 0,17                | 0,04                  | 0,001               | 2,47               | -              | -          |
| Média        | 13,60            | 54,24            | 17,87 | 14,29  | 1,54                | 0,45                  | 0,021               | 2,76               | -              | -          |
| Max          | 76,40            | 79,00            | 40,60 | 56,60  | 3,47                | 4,55                  | 0,173               | 2,99               | -              | -          |
| D.P.         | 13,90            | 18,97            | 9,76  | 11,43  | 0,78                | 0,86                  | 0,03                | 0,11               | -              | -          |
| CV (%)       | 102,21           | 34,97            | 54,61 | 79,99  | 50,81               | 190,22                | 139,96              | 4,14               | -              | -          |

<sup>1/</sup>Areia Grossa; <sup>2/</sup>Areia Fina; <sup>3/</sup>Relação Silte/Argila; <sup>4/</sup>Argila dispersa em água; <sup>5/</sup>Densidade de partículas.

Tabela 3. Caracterização química das amostras do grupo 1 (continua)

| Amostra    | pH               |      | $\Delta$ pH | K                   | Ca                     | Mg   | Al   | H+Al | SB <sup>1/</sup> | t <sup>2/</sup> | T <sup>3/</sup> | CTCr <sup>4/</sup> | V <sup>5/</sup> | m <sup>6/</sup> | CO <sup>7/</sup>     | P                   | P rem <sup>8/</sup> |
|------------|------------------|------|-------------|---------------------|------------------------|------|------|------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------|---------------------|
|            | H <sub>2</sub> O | KCl  |             |                     |                        |      |      |      |                  |                 |                 |                    |                 |                 |                      |                     |                     |
|            |                  |      |             | mg dm <sup>-3</sup> | cmolc dm <sup>-3</sup> |      |      |      |                  |                 |                 |                    | %               |                 | dag kg <sup>-1</sup> | mg dm <sup>-3</sup> | mg L <sup>-1</sup>  |
| P 00       | 6,28             | 6,39 | 0,11        | 11,00               | 0,88                   | 0,03 | 0,00 | 0,20 | 0,98             | 0,98            | 1,18            | 9,83               | 83,10           | 0,00            | 0,15                 | 7,50                | 28,80               |
| P 02       | 5,87             | 5,48 | -0,39       | 23,00               | 0,89                   | 0,21 | 0,00 | 0,30 | 1,16             | 1,16            | 1,46            | 12,17              | 79,50           | 0,00            | 0,15                 | 3,60                | 30,70               |
| P 03       | 5,40             | 4,25 | -1,15       | 29,00               | 1,48                   | 0,51 | 0,20 | 2,90 | 2,06             | 2,26            | 4,96            | 23,96              | 41,50           | 8,80            | 1,21                 | 2,30                | 29,30               |
| P 04       | 5,83             | 5,44 | -0,39       | 52,00               | 1,02                   | 0,15 | 0,00 | 1,10 | 1,30             | 1,30            | 2,40            | 17,91              | 54,20           | 0,00            | 0,15                 | 4,40                | 24,40               |
| P 05 - 1/3 | 7,20             | 6,46 | -0,74       | 9,00                | 1,03                   | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 1,08             | 1,08            | 1,08            | 9,91               | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 7,70                | 36,80               |
| P 06       | 6,76             | 6,19 | -0,57       | 29,00               | 1,50                   | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 1,64             | 1,64            | 1,64            | 14,91              | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 8,90                | 36,70               |
| P 07       | 6,25             | 5,65 | -0,60       | 1,00                | 0,37                   | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,39             | 0,39            | 0,39            | 7,80               | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 7,70                | 45,50               |
| P 08 - 1/3 | 7,16             | 6,60 | -0,56       | 33,00               | 1,29                   | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 1,41             | 1,41            | 1,41            | 12,59              | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 8,20                | 35,10               |
| P 09       | 6,76             | 6,10 | -0,66       | 13,00               | 1,60                   | 0,07 | 0,00 | 0,20 | 1,70             | 1,70            | 1,90            | 17,76              | 89,50           | 0,00            | 0,23                 | 5,00                | 33,00               |
| P 10       | 7,96             | 6,91 | -1,05       | 21,00               | 1,30                   | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 1,37             | 1,37            | 1,37            | 13,17              | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 7,70                | 33,60               |
| P 11       | 7,76             | 6,43 | -1,33       | 17,00               | 1,36                   | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 1,44             | 1,44            | 1,44            | 11,34              | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 5,90                | 32,30               |
| P 12       | 6,10             | 5,31 | -0,79       | 17,00               | 1,22                   | 0,18 | 0,00 | 1,00 | 1,44             | 1,44            | 2,44            | 21,03              | 59,00           | 0,00            | 0,15                 | 9,60                | 34,70               |
| P 13       | 7,16             | 6,32 | -0,84       | 54,00               | 1,60                   | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 1,81             | 1,81            | 1,81            | 15,21              | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 6,20                | 29,70               |
| P 14       | 7,35             | 6,40 | -0,95       | 19,00               | 1,29                   | 0,04 | 0,00 | 0,20 | 1,38             | 1,38            | 1,58            | 15,64              | 87,30           | 0,00            | 0,15                 | 6,20                | 37,20               |
| P 15       | 6,93             | 6,17 | -0,76       | 17,00               | 1,05                   | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 1,13             | 1,13            | 1,13            | 9,58               | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 7,60                | 37,90               |
| P 18       | 7,26             | 6,74 | -0,52       | 33,00               | 1,58                   | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 1,70             | 1,70            | 1,70            | 13,71              | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 9,10                | 35,50               |
| P 19       | 7,10             | 6,34 | -0,76       | 48,00               | 1,48                   | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 1,68             | 1,68            | 1,68            | 12,26              | 100,00          | 0,00            | 0,15                 | 7,90                | 39,60               |
| P20        | 6,08             | 5,31 | -0,77       | 62,00               | 1,23                   | 0,30 | 0,00 | 0,80 | 1,74             | 1,74            | 2,54            | 19,84              | 68,50           | 0,00            | 0,31                 | 6,80                | 27,50               |
| P21        | 6,34             | 5,56 | -0,78       | 49,00               | 1,08                   | 0,39 | 0,00 | 0,50 | 1,62             | 1,62            | 2,12            | 13,86              | 76,40           | 0,00            | 0,16                 | 5,80                | 20,80               |
| P22        | 6,40             | 6,00 | -0,40       | 64,00               | 1,41                   | 0,10 | 0,00 | 0,30 | 1,73             | 1,73            | 2,03            | 22,81              | 85,20           | 0,00            | 0,16                 | 5,50                | 19,70               |
| P23        | 7,93             | 7,63 | -0,30       | 146,00              | 1,52                   | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 2,28             | 2,28            | 2,28            | 24,00              | 100,00          | 0,00            | 0,16                 | 9,30                | 26,50               |
| P24        | 6,73             | 6,09 | -0,64       | 33,00               | 1,15                   | 0,15 | 0,00 | 0,30 | 1,39             | 1,39            | 1,69            | 12,71              | 82,20           | 0,00            | 0,31                 | 6,50                | 30,40               |
| P25 - 1/6  | 6,80             | 6,17 | -0,63       | 9,00                | 1,10                   | 0,07 | 0,00 | 0,20 | 1,19             | 1,19            | 1,39            | 16,16              | 85,60           | 0,00            | 0,16                 | 6,80                | 27,50               |
| P26        | 6,10             | 5,56 | -0,54       | 50,00               | 1,60                   | 0,32 | 0,00 | 0,80 | 2,06             | 2,06            | 2,86            | 28,60              | 72,00           | 0,00            | 0,16                 | 9,30                | 34,10               |



Tabela 3. Caracterização química das amostras do grupo 1 (continuação)

| Amostra    | pH               |       | $\Delta$ pH | K                   | Ca                     | Mg    | Al     | H+Al   | SB <sup>1/</sup> | t <sup>2/</sup> | T <sup>3/</sup> | CTCr <sup>4/</sup> | V <sup>5/</sup> | m <sup>6/</sup> | CO <sup>7/</sup>     | P                   | P rem <sup>8/</sup> |
|------------|------------------|-------|-------------|---------------------|------------------------|-------|--------|--------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------|---------------------|
|            | H <sub>2</sub> O | KCl   |             |                     |                        |       |        |        |                  |                 |                 |                    |                 |                 |                      |                     |                     |
|            |                  |       |             | mg dm <sup>-3</sup> | cmolc dm <sup>-3</sup> |       |        |        |                  |                 |                 |                    | %               |                 | dag kg <sup>-1</sup> | mg dm <sup>-3</sup> | mg L <sup>-1</sup>  |
| P27        | 6,95             | 6,80  | -0,15       | 88,00               | 1,96                   | 0,07  | 0,00   | 0,00   | 2,99             | 2,99            | 2,99            | 31,15              | 100,00          | 0,00            | 0,16                 | 9,10                | 32,10               |
| P28        | 7,40             | 7,25  | -0,15       | 103,00              | 1,38                   | 0,01  | 0,00   | 0,30   | 1,75             | 1,75            | 2,05            | 20,10              | 85,40           | 0,00            | 0,16                 | 9,50                | 32,00               |
| P29        | 7,32             | 7,01  | -0,31       | 154,00              | 1,27                   | 0,06  | 0,00   | 0,00   | 1,90             | 1,90            | 1,90            | 17,59              | 100,00          | 0,00            | 0,16                 | 10,20               | 31,70               |
| P30        | 6,79             | 6,24  | -0,55       | 13,00               | 1,60                   | 0,36  | 0,00   | 0,20   | 2,13             | 2,13            | 2,33            | 21,57              | 91,40           | 0,00            | 0,31                 | 10,50               | 26,30               |
| P31        | 6,51             | 5,81  | -0,70       | 23,00               | 1,43                   | 0,37  | 0,00   | 0,20   | 1,87             | 1,87            | 2,07            | 24,35              | 90,30           | 0,00            | 0,16                 | 9,80                | 36,10               |
| P32        | 7,72             | 7,19  | -0,53       | 60,00               | 1,61                   | 0,04  | 0,00   | 0,00   | 2,54             | 2,54            | 2,54            | 21,53              | 100,00          | 0,00            | 0,16                 | 10,00               | 28,40               |
| P34        | 6,64             | 6,10  | -0,54       | 25,00               | 1,86                   | 0,18  | 0,00   | 0,20   | 2,25             | 2,25            | 2,45            | 13,92              | 91,80           | 0,00            | 0,31                 | 7,00                | 24,40               |
| P35 – 1/10 | 6,98             | 6,56  | -0,42       | 9,00                | 1,17                   | 0,09  | 0,00   | 0,00   | 1,32             | 1,32            | 1,32            | 12,45              | 100,00          | 0,00            | 0,08                 | 10,20               | 32,00               |
| P36        | 7,03             | 6,56  | -0,47       | 13,00               | 1,42                   | 0,04  | 0,00   | 0,00   | 1,54             | 1,54            | 1,54            | 12,73              | 100,00          | 0,00            | 0,08                 | 11,00               | 28,20               |
| Min        | 5,40             | 4,25  | -1,33       | 1,00                | 0,37                   | 0,01  | 0,00   | 0,00   | 0,39             | 0,39            | 0,39            | 7,80               | 41,50           | 0,00            | 0,08                 | 2,30                | 19,70               |
| Média      | 6,83             | 6,21  | -0,62       | 41,13               | 1,34                   | 0,13  | 0,01   | 0,30   | 1,66             | 1,66            | 1,95            | 16,95              | 88,74           | 0,28            | 0,20                 | 7,67                | 31,55               |
| Max        | 7,96             | 7,63  | -0,15       | 154,00              | 1,96                   | 0,51  | 0,20   | 2,90   | 2,99             | 2,99            | 4,96            | 31,15              | 100,00          | 8,80            | 1,21                 | 11,00               | 45,50               |
| D.P.       | 0,63             | 0,68  | 0,26        | 37,11               | 0,30                   | 0,13  | 0,04   | 0,57   | 0,49             | 0,49            | 0,78            | 5,67               | 15,41           | 1,56            | 0,19                 | 2,14                | 5,49                |
| CV (%)     | 9,18             | 10,97 | -42,41      | 90,23               | 22,56                  | 99,87 | 565,69 | 190,64 | 29,35            | 29,63           | 40,09           | 33,46              | 17,37           | 565,69          | 94,66                | 27,96               | 17,40               |

<sup>1/</sup>SB = Soma de bases. <sup>2/</sup>t = capacidade de troca catiônica efetiva. <sup>3/</sup>T = Capacidade de troca catiônica a pH 7,0. <sup>4/</sup>CTCr = Atividade da fração argila. <sup>5/</sup>V = Saturação por bases. <sup>6/</sup>m = Saturação por alumínio trocável. <sup>7/</sup>CO = Carbono orgânico do solo. <sup>8/</sup>P<sub>rem</sub> = Fósforo remanescente.

Tabela 4. Caracterização química das amostras do grupo 2 (continua)

| Amostra    | pH               |      | ΔpH   | K                   | Ca                     | Mg   | Al   | H+Al | SB <sup>1/</sup> | t <sup>2/</sup> | T <sup>3/</sup> | CTCr <sup>4/</sup> | V <sup>5/</sup> | m <sup>6/</sup> | CO <sup>7/</sup>     | P                   | P rem <sup>8/</sup> |
|------------|------------------|------|-------|---------------------|------------------------|------|------|------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------|---------------------|
|            | H <sub>2</sub> O | KCl  |       |                     |                        |      |      |      |                  |                 |                 |                    |                 |                 |                      |                     |                     |
|            |                  |      |       | mg dm <sup>-3</sup> | cmolc dm <sup>-3</sup> |      |      |      |                  |                 |                 |                    | %               |                 | dag kg <sup>-1</sup> | mg dm <sup>-3</sup> | mg L <sup>-1</sup>  |
| P 01       | 5,00             | 4,42 | -0,58 | 3,00                | 0,13                   | 0,04 | 0,10 | 1,80 | 0,18             | 0,28            | 1,98            | 8,84               | 9,10            | 35,70           | 0,23                 | 1,10                | 13,60               |
| P 05 - 2/3 | 5,30             | 3,97 | -1,33 | 23,00               | 1,08                   | 0,34 | 0,59 | 4,60 | 1,48             | 2,07            | 6,08            | 28,02              | 24,30           | 28,50           | 1,21                 | 1,40                | 21,60               |
| P 05 - 3/3 | 5,00             | 3,85 | -1,15 | 5,00                | 0,09                   | 0,03 | 0,89 | 3,30 | 0,13             | 1,02            | 3,43            | 17,68              | 3,80            | 87,30           | 0,53                 | 0,30                | 22,00               |
| P 08 - 2/3 | 4,19             | 4,05 | -0,14 | 39,00               | 0,32                   | 0,15 | 0,40 | 4,90 | 0,57             | 0,97            | 5,47            | 27,08              | 10,40           | 41,20           | 1,06                 | 0,90                | 17,10               |
| P 08 - 3/3 | 4,50             | 4,42 | -0,08 | 1,00                | 0,06                   | 0,02 | 0,20 | 1,60 | 0,08             | 0,28            | 1,68            | 11,67              | 4,80            | 71,40           | 0,15                 | 0,10                | 23,40               |
| P 16 - 1/9 | 6,27             | 5,35 | -0,92 | 86,00               | 1,64                   | 0,97 | 0,00 | 0,80 | 2,83             | 2,83            | 3,63            | 69,81              | 78,00           | 0,00            | 0,53                 | 14,10               | 49,60               |
| P 16 - 2/9 | 6,10             | 5,16 | -0,94 | 41,00               | 1,00                   | 0,45 | 0,00 | 0,80 | 1,56             | 1,56            | 2,36            | 42,91              | 66,10           | 0,00            | 0,15                 | 5,80                | 44,20               |
| P 16 - 3/9 | 6,18             | 5,19 | -0,99 | 41,00               | 1,72                   | 0,55 | 0,00 | 0,80 | 2,38             | 2,38            | 3,18            | 38,31              | 74,80           | 0,00            | 0,30                 | 4,90                | 37,90               |
| P 16 - 4/9 | 6,20             | 5,29 | -0,91 | 35,00               | 1,62                   | 0,48 | 0,00 | 0,80 | 2,19             | 2,19            | 2,99            | 40,96              | 73,20           | 0,00            | 0,30                 | 4,30                | 42,40               |
| P 16 - 5/9 | 6,28             | 5,69 | -0,59 | 17,00               | 1,94                   | 0,74 | 0,00 | 0,50 | 2,72             | 2,72            | 3,22            | 30,96              | 84,50           | 0,00            | 0,30                 | 3,00                | 41,00               |
| P 16 - 6/9 | 6,48             | 5,79 | -0,69 | 9,00                | 3,08                   | 0,80 | 0,00 | 0,80 | 3,90             | 3,90            | 4,70            | 32,41              | 83,00           | 0,00            | 0,60                 | 1,80                | 30,40               |
| P 16 - 7/9 | 6,43             | 5,84 | -0,59 | 7,00                | 2,57                   | 0,60 | 0,00 | 0,70 | 3,19             | 3,19            | 3,89            | 30,87              | 82,00           | 0,00            | 0,38                 | 2,30                | 32,30               |
| P 16 - 8/9 | 6,58             | 5,66 | -0,92 | 7,00                | 1,76                   | 0,48 | 0,00 | 0,30 | 2,26             | 2,26            | 2,56            | 31,60              | 88,30           | 0,00            | 0,23                 | 3,10                | 35,50               |
| P 16 - 9/9 | 6,48             | 5,52 | -0,96 | 9,00                | 0,81                   | 0,26 | 0,00 | 0,20 | 1,09             | 1,09            | 1,29            | 33,95              | 84,50           | 0,00            | 0,15                 | 3,60                | 50,10               |
| P 25 - 2/6 | 6,43             | 5,42 | -1,01 | 17,00               | 1,46                   | 0,47 | 0,00 | 0,30 | 1,97             | 1,97            | 2,27            | 36,61              | 86,80           | 0,00            | 0,24                 | 7,00                | 30,30               |
| P 25 - 3/6 | 6,19             | 5,10 | -1,09 | 7,00                | 1,90                   | 0,57 | 0,00 | 0,50 | 2,51             | 2,51            | 3,01            | 40,13              | 83,40           | 0,00            | 0,31                 | 3,70                | 30,50               |
| P 25 - 4/6 | 6,08             | 5,02 | -1,06 | 2,00                | 1,06                   | 0,30 | 0,00 | 0,60 | 1,40             | 1,40            | 2,00            | 48,78              | 70,00           | 0,00            | 0,16                 | 5,00                | 32,30               |
| P 25 - 5/6 | 5,98             | 5,13 | -0,85 | 2,00                | 1,38                   | 0,45 | 0,00 | 0,80 | 1,89             | 1,89            | 2,69            | 46,38              | 70,30           | 0,00            | 0,16                 | 3,50                | 30,50               |
| P 25 - 6/6 | 6,07             | 5,35 | -0,72 | 5,00                | 1,57                   | 0,54 | 0,00 | 0,60 | 2,19             | 2,19            | 2,79            | 28,18              | 78,50           | 0,00            | 0,24                 | 4,30                | 26,00               |

Tabela 4. Caracterização química das amostras do grupo 2 (continuação)

| Amostra      | pH               |       | $\Delta$ pH | K                   | Ca                     | Mg    | Al     | H+Al  | SB <sup>1/</sup> | t <sup>2/</sup> | T <sup>3/</sup> | CTCr <sup>4/</sup> | V <sup>5/</sup> | m <sup>6/</sup> | CO <sup>7/</sup>     | P                   | P rem <sup>8/</sup> |
|--------------|------------------|-------|-------------|---------------------|------------------------|-------|--------|-------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------|---------------------|
|              | H <sub>2</sub> O | KCl   |             |                     |                        |       |        |       |                  |                 |                 |                    |                 |                 |                      |                     |                     |
|              |                  |       |             | mg dm <sup>-3</sup> | cmolc dm <sup>-3</sup> |       |        |       |                  |                 |                 |                    | %               |                 | dag kg <sup>-1</sup> | mg dm <sup>-3</sup> | mg L <sup>-1</sup>  |
| P33          | 6,07             | 5,46  | -0,61       | 0,00                | 0,21                   | 0,00  | 0,00   | 3,40  | 0,21             | 0,21            | 3,61            | 21,24              | 5,80            | 0,00            | 0,52                 | 0,80                | 45,50               |
| P 35 - 2/10  | 5,60             | 4,47  | -1,13       | 19,00               | 1,40                   | 0,53  | 0,00   | 0,80  | 2,02             | 2,02            | 2,82            | 24,31              | 71,60           | 0,00            | 0,31                 | 10,70               | 30,70               |
| P 35 - 3/10  | 5,96             | 5,27  | -0,69       | 15,64               | 3,14                   | 0,74  | 0,00   | 1,10  | 3,92             | 3,92            | 5,02            | 50,20              | 78,10           | 0,00            | 0,88                 | 3,80                | 28,60               |
| P 35 - 4/10  | 5,87             | 5,28  | -0,59       | 19,55               | 1,81                   | 0,47  | 0,00   | 1,90  | 2,33             | 2,33            | 4,23            | 35,25              | 55,10           | 0,00            | 0,66                 | 5,60                | 40,00               |
| P 35 - 5/10  | 5,96             | 5,24  | -0,72       | 15,64               | 0,85                   | 0,16  | 0,00   | 1,90  | 1,05             | 1,05            | 2,95            | 16,39              | 35,60           | 0,00            | 0,88                 | 3,60                | 47,20               |
| P 35 - 6/10  | 5,87             | 5,26  | -0,61       | 15,64               | 2,42                   | 0,50  | 0,00   | 1,10  | 2,96             | 2,96            | 4,06            | 22,56              | 72,90           | 0,00            | 0,88                 | 4,30                | 33,10               |
| P 35 - 7/10  | 6,10             | 5,40  | -0,70       | 46,92               | 0,94                   | 0,45  | 0,00   | 1,90  | 1,51             | 1,51            | 3,41            | 31,00              | 44,30           | 0,00            | 0,59                 | 4,10                | 20,00               |
| P 35 - 8/10  | 6,25             | 5,56  | -0,69       | 7,82                | 0,72                   | 0,34  | 0,00   | 2,90  | 1,08             | 1,08            | 3,98            | 44,22              | 27,10           | 0,00            | 0,44                 | 2,90                | 21,10               |
| P 35 - 9/10  | 6,33             | 5,67  | -0,66       | 7,82                | 0,90                   | 0,65  | 0,00   | 2,90  | 1,57             | 1,57            | 4,47            | 37,25              | 35,10           | 0,00            | 0,52                 | 2,30                | 14,70               |
| P 35 - 10/10 | 5,92             | 5,32  | -0,60       | 7,82                | 0,80                   | 0,54  | 0,00   | 4,00  | 1,36             | 1,36            | 5,36            | 25,52              | 25,40           | 0,00            | 0,88                 | 2,80                | 19,40               |
| P37          | 5,35             | 4,85  | -0,50       | 15,00               | 1,71                   | 0,37  | 0,00   | 2,60  | 2,17             | 2,17            | 4,77            | 34,82              | 45,50           | 0,00            | 1,65                 | 17,00               | 22,20               |
| P38          | 6,21             | 5,65  | -0,56       | 0,00                | 0,41                   | 0,16  | 0,00   | 0,60  | 0,57             | 0,57            | 1,17            | 24,38              | 48,70           | 0,00            | 0,20                 | 1,90                | 36,50               |
| Min          | 4,19             | 3,85  | -1,33       | 0,00                | 0,06                   | 0,00  | 0,00   | 0,20  | 0,08             | 0,21            | 1,17            | 6,98               | 3,80            | 0,00            | 0,15                 | 0,10                | 13,60               |
| Média        | 5,88             | 5,13  | -0,75       | 17,81               | 1,36                   | 0,47  | 0,07   | 1,65  | 1,88             | 1,94            | 3,52            | 31,33              | 55,33           | 8,00            | 0,56                 | 4,05                | 30,89               |
| Max          | 6,58             | 5,84  | -0,08       | 86,00               | 3,14                   | 1,49  | 0,89   | 4,90  | 3,92             | 3,92            | 7,21            | 69,81              | 88,30           | 87,30           | 2,42                 | 17,00               | 50,10               |
| D.P.         | 0,57             | 0,54  | 0,28        | 18,86               | 0,82                   | 0,30  | 0,19   | 1,33  | 1,08             | 1,01            | 1,37            | 13,12              | 28,10           | 21,21           | 0,48                 | 3,65                | 10,29               |
| CV (%)       | 9,74             | 10,45 | -36,78      | 105,90              | 60,37                  | 64,73 | 293,89 | 80,71 | 57,34            | 51,94           | 38,88           | 41,89              | 50,78           | 264,97          | 86,06                | 90,18               | 33,29               |

<sup>1/</sup>SB = Soma de bases. <sup>2/</sup>t = capacidade de troca catiônica efetiva. <sup>3/</sup>T = Capacidade de troca catiônica a pH 7,0. <sup>4/</sup>CTCr = Atividade da fração argila. <sup>5/</sup>V = Saturação por bases.

<sup>6/</sup>m = Saturação por alumínio trocável. <sup>7/</sup>CO = Carbono orgânico do solo. <sup>8/</sup>P<sub>rem</sub> = Fósforo remanescente.

## APÊNDICE B

### DRX DA FRAÇÃO ARGILA NATURAL

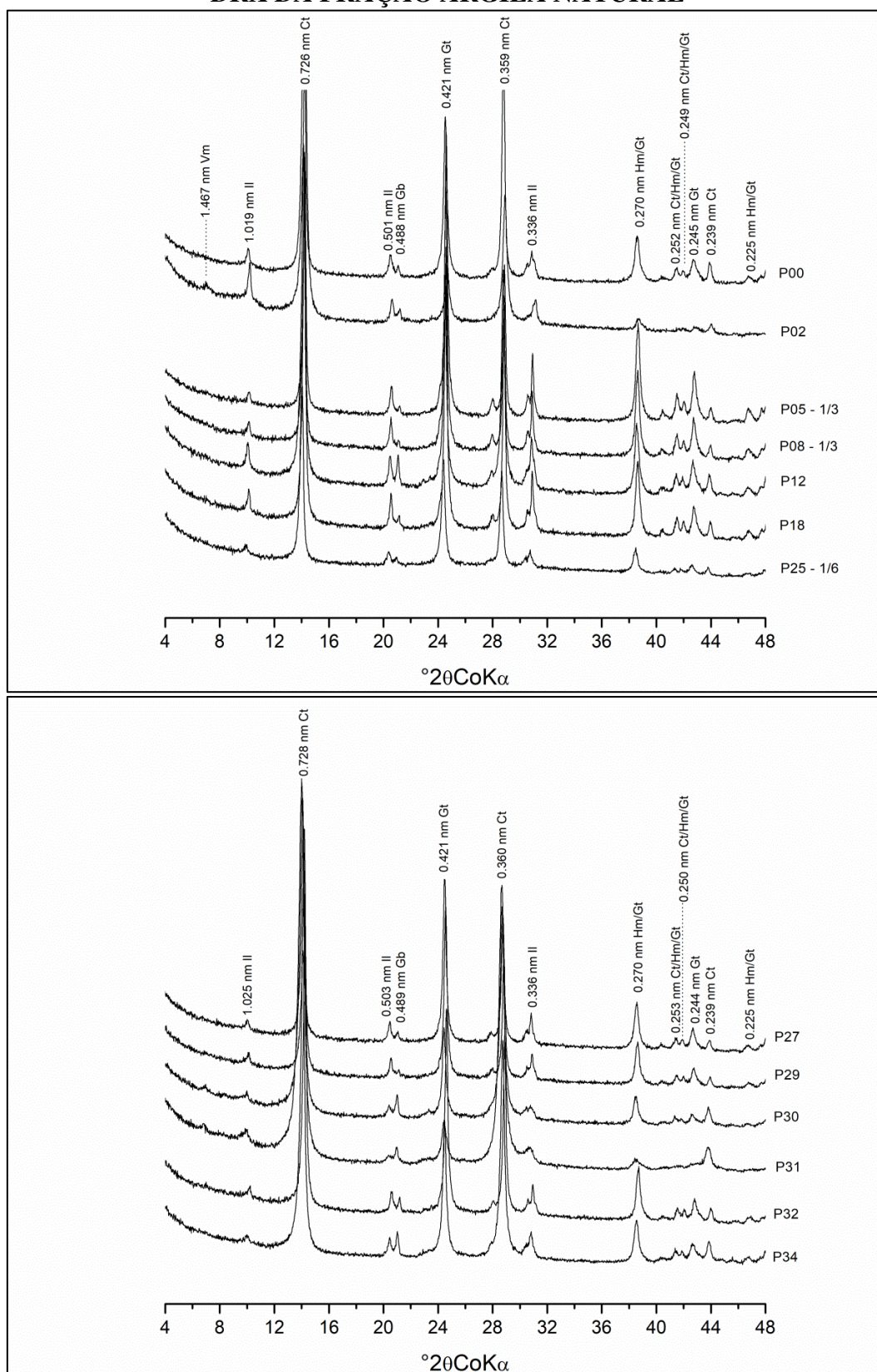


Figura 1. Difratometria de raios X da fração argila natural das amostras de rejeito (Grupo 1). Vm – Vermiculita; Il – Ilita; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita.



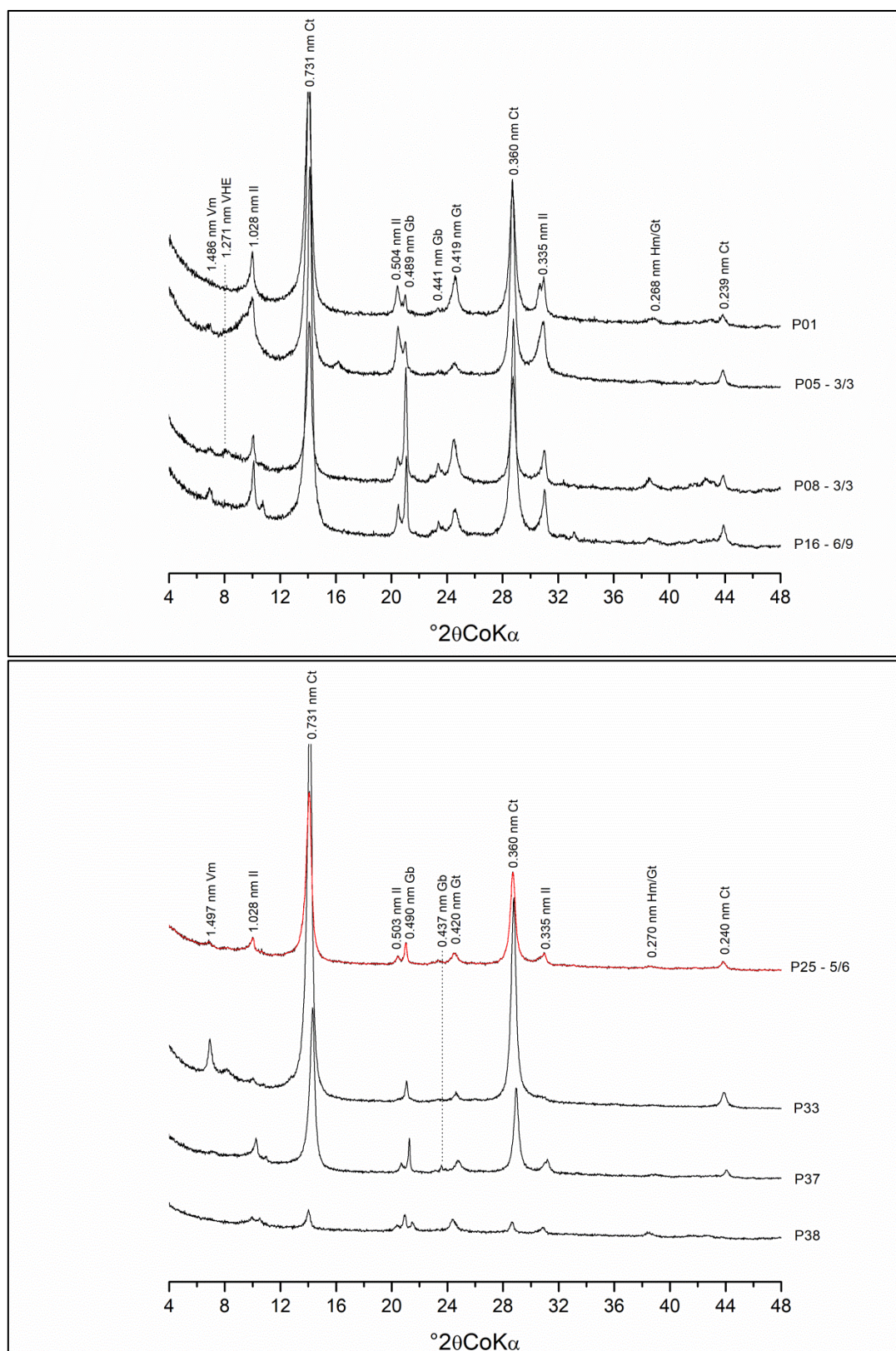


Figura 2. Difratometria de raios X da fração argila natural das amostras de solos e sedimentos fluviais sem rejeito (Grupo 2). Vm – Vermiculita; VHE – Vermiculita com hidroxi entrecamada. Il – Ilita; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsite; Gt – Goethita; Hm – Hematita.

## APÊNDICE C

### DRX DA FRAÇÃO ARGILA DESFERRIFICADA

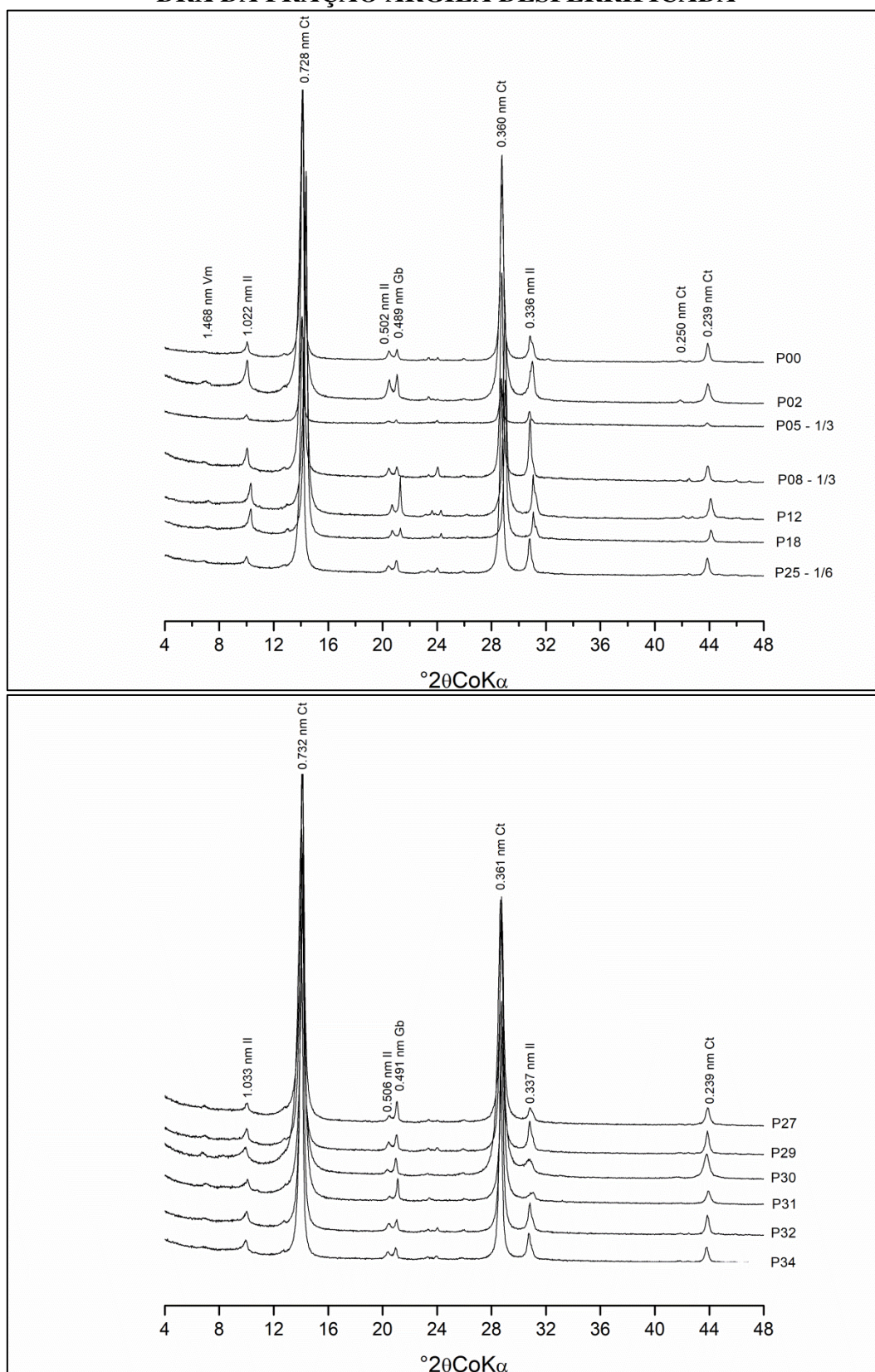


Figura 3. Difractometria de raios X da fração argila desferrificada das amostras de rejeito (Grupo 1). Vm – Vermiculita; Il – Ilita; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita.



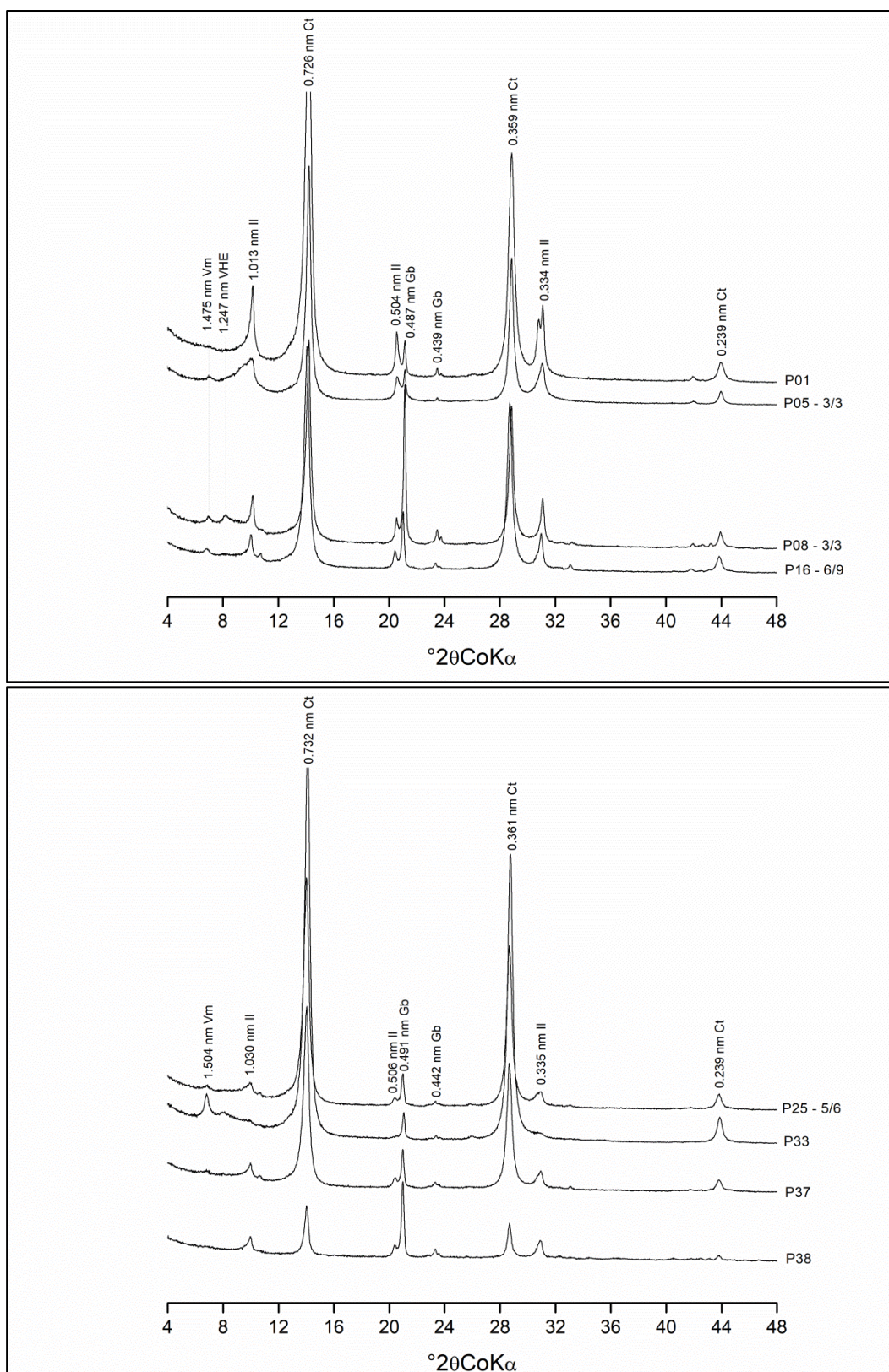


Figura 4. Difractometria de raios X da fração argila desferrificada das amostras de solos e sedimentos fluviais sem rejeito (Grupo 2). Vm – Vermiculita; VHE – Vermiculita com hidróxi entrecamada. Il – Ilita; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita.



## APÊNDICE D

### DRX DAS FRAÇÕES SILTE E AREIA

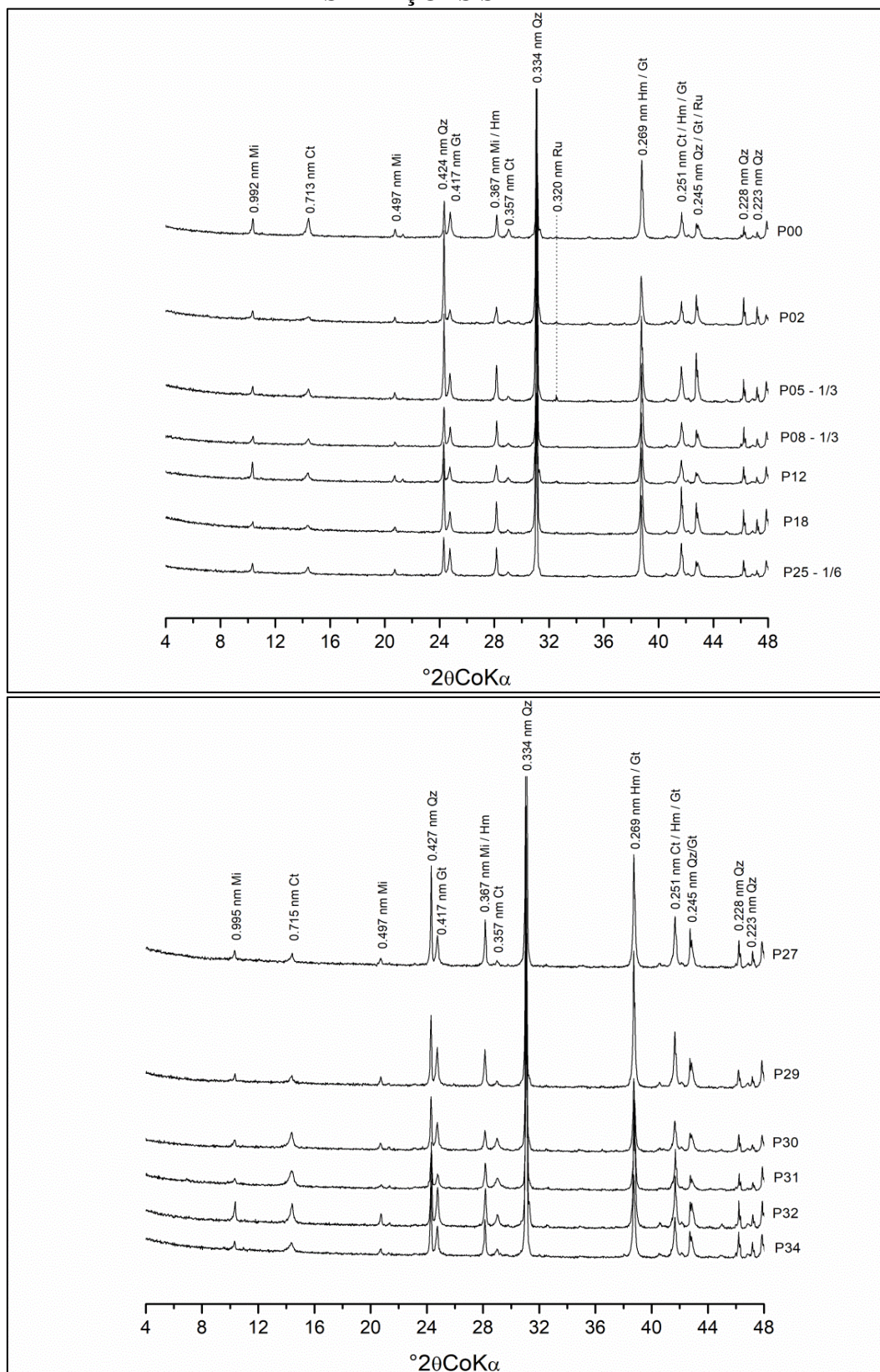


Figura 5. Difratometria de raios X da fração silte do rejeito (Grupo 1). Mi - Mica; Ct – Caulinita; Qz – Quartzo; Gt – Goethita; Hm – Hematita; Ru – Rutilo.



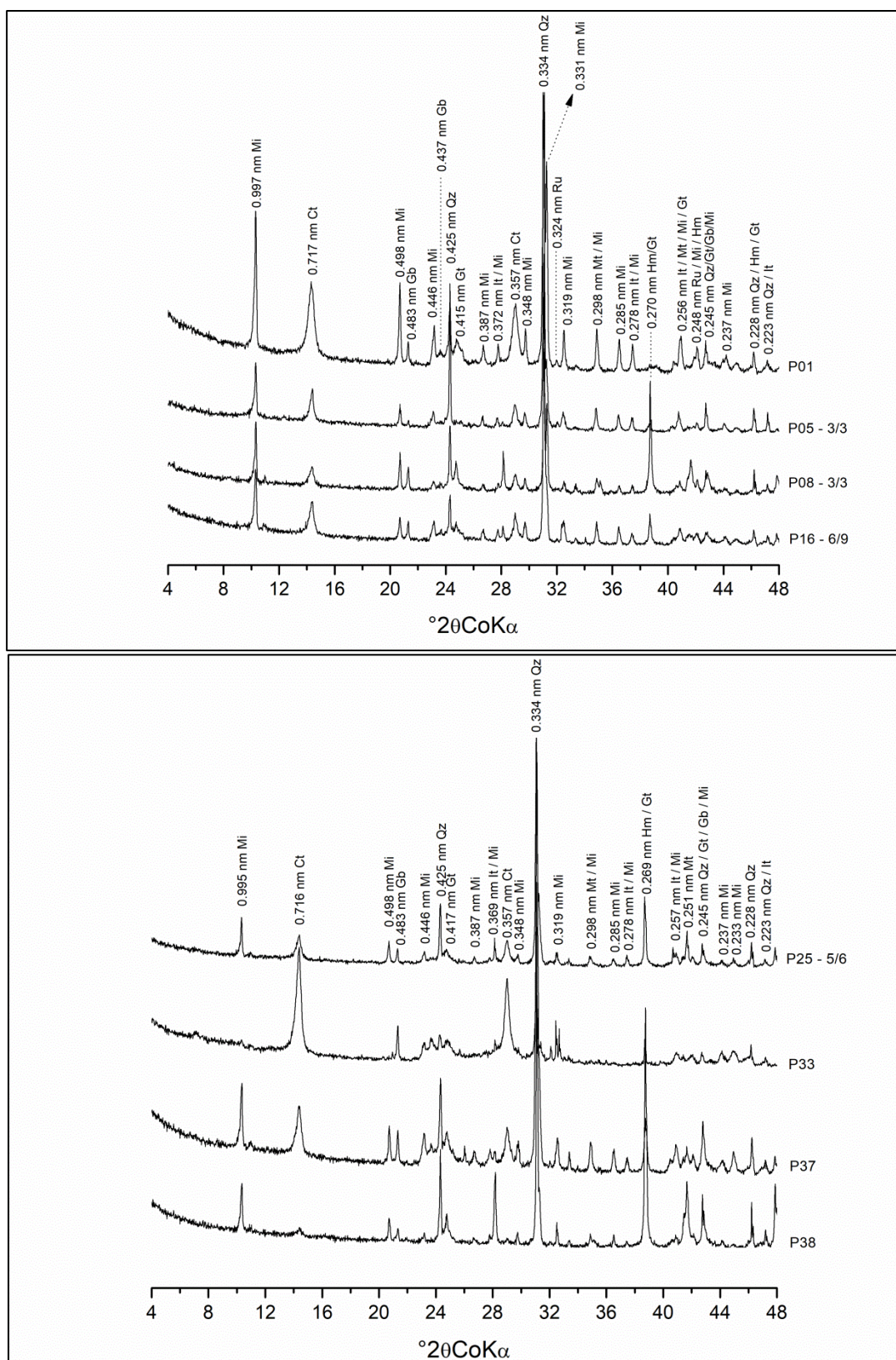


Figura 6. Difratometria de raios X da fração silte de solos e sedimentos fluviais sem rejeito (Grupo 2). Mi - Mica; Ct – Caulinita; Qz – Quartzo; Gt – Goethita; Hm – Hematita; Ru – Rutilo; Gb – Gibbsita; It – Ilmenita; Mt – Magnetita.



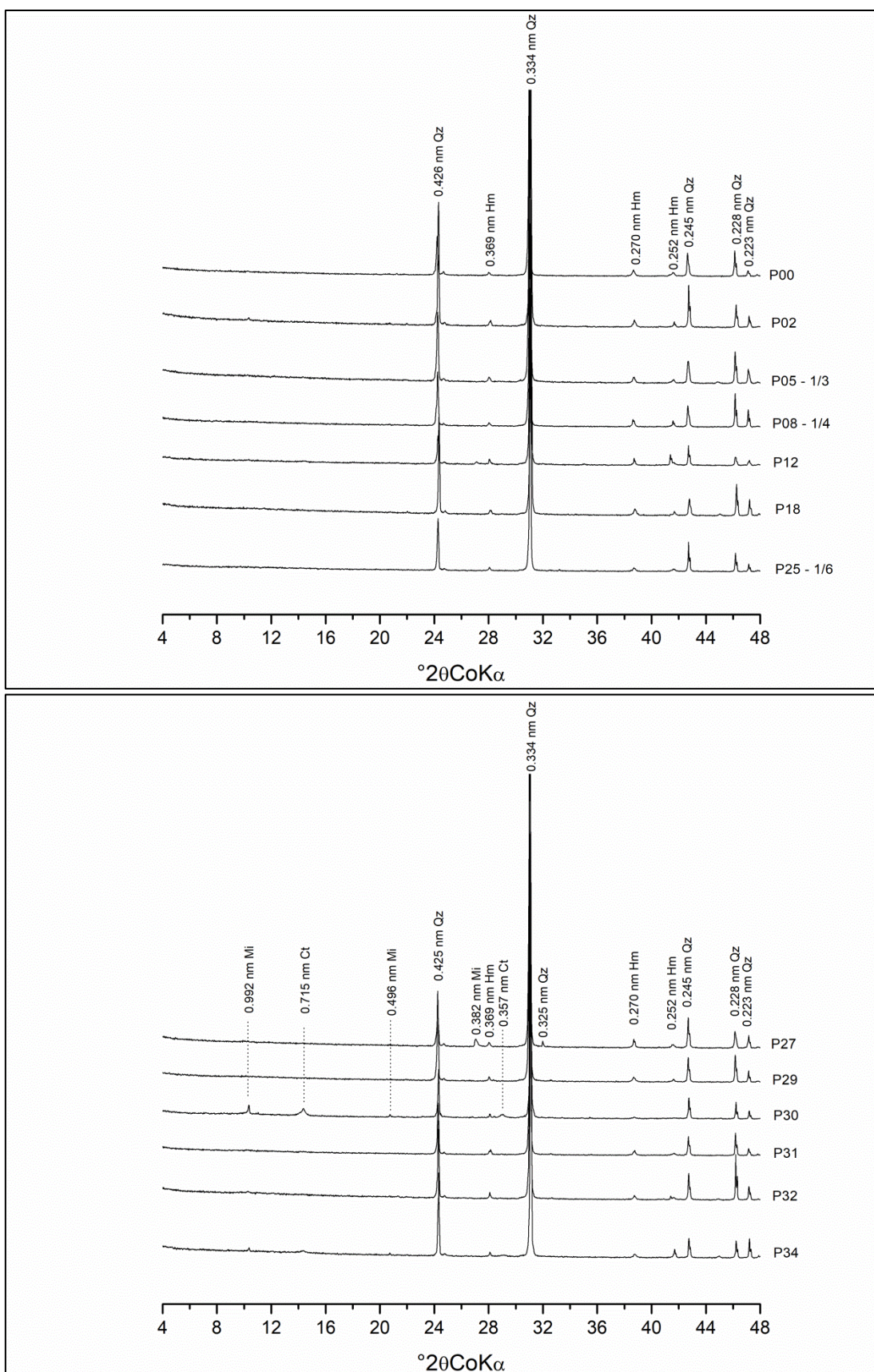


Figura 7. Difractometria de raios X da fração areia do rejeito (Grupo 1). Mi - Mica; Ct - Caulinita; Qz – Quartzo; Hm – Hematita.



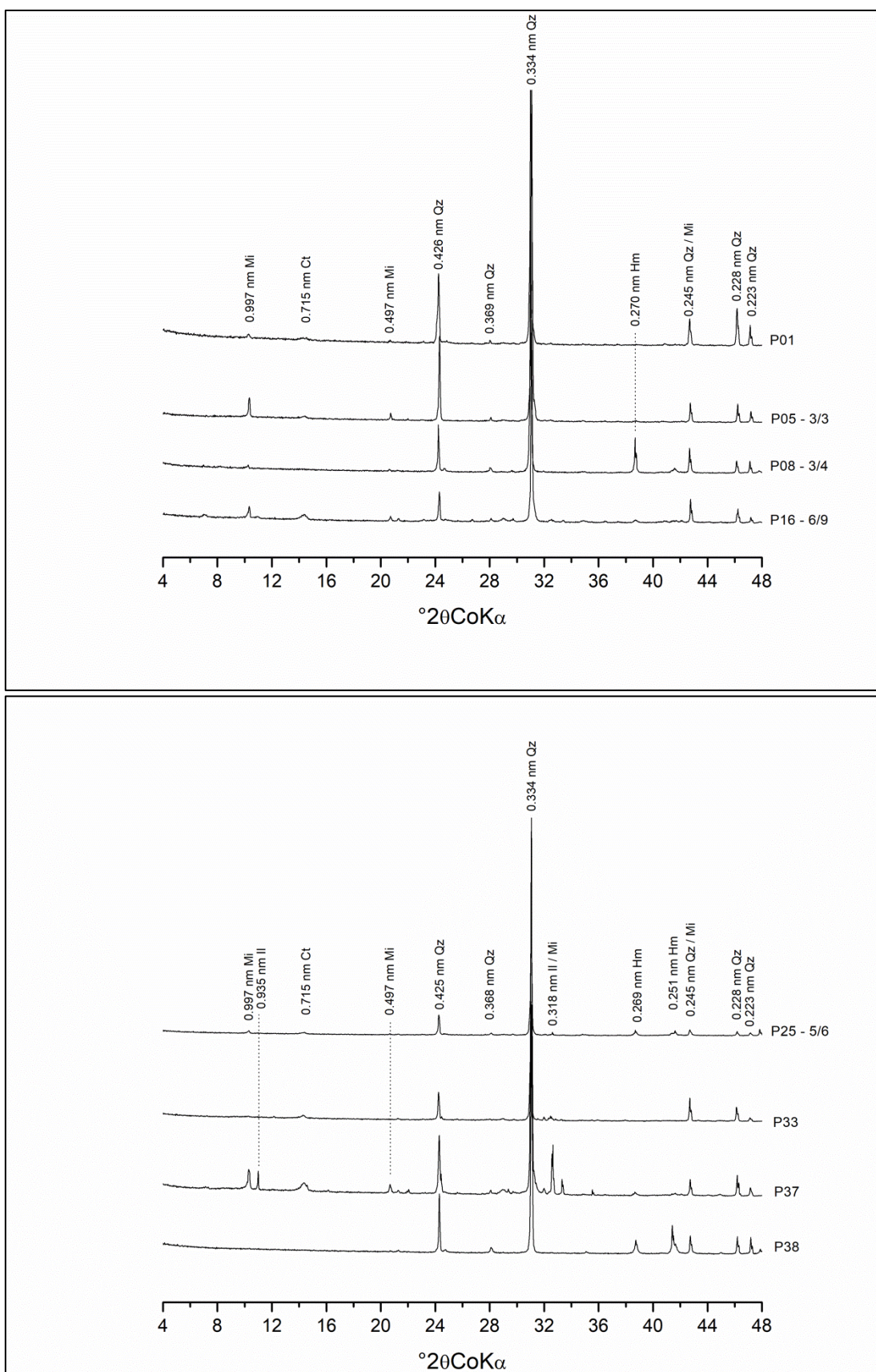


Figura 8. Difractometria de raios X da fração areia de solos e sedimentos fluviais sem rejeito (Grupo 2). Mi - Mica; Il – Ilita; Ct – Caulinita; Qz – Quartzo; Hm – Hematita.

**APÊNDICE E**  
**TEORES DE METAIS OBTIDOS PELOS MÉTODOS EPA 3051A, EPA 3052 E**  
**EXTRAÇÃO SEQUENCIAL BCR**

Tabela 5. Teores semitotais de metais para amostras do grupo 1 (continua)

| Amostra | As                              | Ba     | Co   | Cr    | Cu    | Ni    | V     | Zn                             | Fe     | Mn   |
|---------|---------------------------------|--------|------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|--------|------|
|         | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |        |      |       |       |       |       | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |        |      |
| P00     | <LD                             | 22,20  | <LD  | 78,99 | 4,85  | 9,31  | 17,37 | 17,32                          | 127,98 | 0,61 |
| P02     | 4,57                            | 51,71  | 4,94 | 17,56 | 16,20 | 10,09 | 28,53 | 20,96                          | 82,24  | 1,68 |
| P03     | 4,92                            | 20,79  | 1,76 | 15,31 | 6,26  | 3,54  | 17,21 | 16,90                          | 93,54  | 0,24 |
| P04     | 36,07                           | 290,48 | 6,37 | 17,86 | 19,06 | 11,33 | 17,64 | 28,35                          | 136,49 | 4,42 |
| P05-1/3 | <LD                             | 18,62  | 2,71 | 16,13 | 4,38  | 3,08  | 13,11 | 21,75                          | 130,16 | 0,64 |
| P06     | 5,62                            | 80,05  | 3,16 | 18,10 | 6,43  | 5,11  | 15,60 | 21,44                          | 119,03 | 1,16 |
| P07     | <LD                             | 14,70  | 2,57 | 8,29  | 4,32  | 3,71  | 7,61  | 12,74                          | 81,04  | 0,31 |
| P08-1/3 | <LD                             | 18,48  | 2,22 | 15,60 | 4,59  | 2,58  | 13,26 | 20,79                          | 127,40 | 0,49 |
| P09     | <LD                             | 29,51  | 3,14 | 22,06 | 13,90 | 4,44  | 17,00 | 23,52                          | 135,53 | 0,57 |
| P10     | 5,25                            | 32,60  | 2,69 | 16,69 | 4,57  | 3,41  | 14,84 | 22,89                          | 134,68 | 0,66 |
| P11     | 5,23                            | 40,72  | 3,42 | 19,99 | 15,75 | 4,53  | 16,59 | 24,96                          | 131,17 | 0,72 |
| P12     | 13,58                           | 118,74 | 3,92 | 19,07 | 8,40  | 7,05  | 17,30 | 25,06                          | 130,62 | 1,75 |
| P13     | <LD                             | 32,82  | 4,48 | 22,84 | 7,21  | 4,67  | 24,80 | 22,90                          | 159,32 | 0,59 |
| P14     | 5,54                            | 32,36  | 3,84 | 17,38 | 5,78  | 4,43  | 16,42 | 21,31                          | 141,00 | 0,64 |
| P15     | <LD                             | 22,80  | 2,95 | 20,30 | 18,16 | 4,33  | 17,60 | 27,47                          | 172,83 | 0,56 |
| P18     | <LD                             | 19,51  | 2,57 | 17,85 | 4,98  | 2,93  | 14,18 | 20,42                          | 148,10 | 0,65 |
| P19     | <LD                             | 28,63  | 2,86 | 17,12 | 5,27  | 3,48  | 15,68 | 22,00                          | 158,11 | 0,55 |
| P20     | 4,81                            | 37,84  | 4,34 | 22,01 | 7,91  | 6,07  | 20,95 | 24,56                          | 114,00 | 0,55 |
| P21     | <LD                             | 53,85  | 5,59 | 19,99 | 9,07  | 10,29 | 25,87 | 24,38                          | 110,74 | 0,49 |
| P22     | 5,16                            | 31,79  | 4,24 | 23,87 | 8,29  | 6,27  | 20,85 | 24,77                          | 115,22 | 0,46 |
| P23     | <LD                             | 20,33  | 2,81 | 17,02 | 5,22  | <LD   | 13,17 | 21,79                          | 133,71 | 0,45 |
| P24     | 7,01                            | 65,00  | 3,13 | 17,40 | 5,66  | 4,40  | 13,85 | 20,14                          | 116,36 | 0,95 |

Tabela 5. Teores semitotais de metais para amostras do grupo 1 (continuação)

| Amostra    | As                              | Ba     | Co    | Cr    | Cu    | Ni                             | V     | Zn    | Fe     | Mn    |
|------------|---------------------------------|--------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|--------|-------|
|            | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |        |       |       |       | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |       |       |        |       |
| P25-1/6    | 5,98                            | 35,06  | 3,23  | 17,77 | 5,65  | 4,24                           | 13,21 | 23,35 | 117,90 | 0,55  |
| P26        | 48,24                           | 69,91  | 5,78  | 30,17 | 10,95 | 11,67                          | 21,95 | 27,11 | 110,91 | 0,97  |
| P27        | 5,95                            | 68,70  | 3,34  | 17,68 | 6,97  | 5,06                           | 12,87 | 23,51 | 133,31 | 0,68  |
| P28        | <LD                             | 16,34  | 2,91  | 16,88 | 5,99  | 4,08                           | 12,53 | 21,21 | 139,68 | 0,41  |
| P29        | 4,83                            | 21,11  | 2,77  | 16,00 | 5,24  | <LD                            | 12,69 | 21,06 | 132,33 | 0,47  |
| P30        | 8,22                            | 50,50  | 7,46  | 39,09 | 10,89 | 9,94                           | 34,21 | 38,39 | 209,14 | 1,07  |
| P31        | 4,70                            | 29,77  | 4,55  | 16,27 | 8,00  | 5,52                           | 21,18 | 15,43 | 68,38  | 0,26  |
| P32        | 4,74                            | 27,67  | 3,49  | 20,45 | 5,99  | 4,68                           | 16,96 | 25,53 | 146,27 | 0,55  |
| P34        | 5,95                            | 27,71  | 3,43  | 22,28 | 6,34  | 4,83                           | 26,13 | 24,65 | 143,59 | 0,51  |
| P35 - 1/10 | 5,81                            | 20,89  | 3,74  | 22,00 | 9,73  | 8,75                           | 19,43 | 28,00 | 167,56 | 0,56  |
| P36        | 4,83                            | 20,53  | 3,80  | 21,71 | 5,85  | 4,70                           | 19,65 | 27,53 | 171,28 | 0,56  |
| Min        | 4,57                            | 14,70  | 1,76  | 8,29  | 4,32  | 2,58                           | 7,61  | 12,74 | 68,38  | 0,24  |
| Média      | 9,38                            | 45,30  | 3,69  | 19,46 | 8,22  | 5,64                           | 17,90 | 23,28 | 131,61 | 0,79  |
| Max        | 48,24                           | 290,48 | 7,46  | 39,09 | 19,06 | 11,67                          | 34,21 | 38,39 | 209,14 | 4,42  |
| Desv. Pad. | 11,24                           | 50,17  | 1,25  | 5,10  | 4,13  | 2,61                           | 5,51  | 4,44  | 28,61  | 0,75  |
| CV (%)     | 119,76                          | 110,76 | 33,80 | 26,22 | 50,21 | 46,28                          | 30,77 | 19,07 | 21,74  | 95,15 |

&lt;LD: Abaixo do limite de detecção

Tabela 6. Teores semitotais de metais para amostras do grupo 2

| Amostra     | As                              | Ba     | Co    | Cr    | Cu    | Ni    | V     | Zn                             | Fe     | Mn    |
|-------------|---------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|--------|-------|
|             | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |        |       |       |       |       |       | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |        |       |
| P01         | 13,99                           | 55,29  | 34,28 | 45,50 | 63,86 | 28,71 | 54,64 | 41,58                          | 74,19  | 2,42  |
| P05 - 2/3   | 16,90                           | 120,46 | 9,89  | 31,29 | 12,22 | 14,48 | 26,99 | 26,42                          | 89,25  | 1,74  |
| P05 - 3/3   | 7,42                            | 47,03  | 6,24  | 31,90 | 10,05 | 6,61  | 23,20 | 10,93                          | 38,30  | 0,82  |
| P08 - 2/3   | 30,68                           | 250,94 | 7,92  | 35,54 | 15,69 | 15,73 | 33,67 | 27,50                          | 100,25 | 3,96  |
| P08 - 3/3   | 53,15                           | 323,54 | 6,98  | 21,60 | 12,11 | 14,58 | 23,46 | 24,75                          | 109,26 | 5,06  |
| P16 - 1/9   | 80,49                           | 70,10  | 7,77  | 54,42 | 13,56 | 22,92 | 25,66 | 25,91                          | 64,06  | 1,13  |
| P16 - 6/9   | 93,32                           | 113,85 | 15,47 | 90,17 | 25,85 | 38,68 | 47,48 | 38,94                          | 72,65  | 2,04  |
| P16 - 8/9   | 111,53                          | 89,47  | 10,01 | 72,70 | 18,86 | 33,25 | 32,92 | 58,80                          | 62,57  | 1,47  |
| P25 - 5/6   | 94,35                           | 86,56  | 10,58 | 56,44 | 17,94 | 25,92 | 34,30 | 30,71                          | 73,60  | 1,33  |
| P33         | <LD                             | 71,89  | 8,43  | 42,46 | 11,74 | 16,34 | 32,23 | 29,96                          | 20,86  | 0,15  |
| P35 - 2/10  | 34,36                           | 121,39 | 9,67  | 55,02 | 15,56 | 22,64 | 36,79 | 40,74                          | 57,79  | 1,10  |
| P35 - 7/10  | 54,39                           | 135,91 | 9,81  | 48,22 | 15,95 | 23,94 | 31,18 | 32,14                          | 51,89  | 1,69  |
| P35 - 10/10 | 212,84                          | 135,49 | 12,49 | 75,05 | 28,00 | 31,60 | 49,62 | 36,09                          | 61,70  | 1,38  |
| P37         | 110,24                          | 93,31  | 11,63 | 61,57 | 16,42 | 26,11 | 32,40 | 32,42                          | 73,23  | 1,72  |
| P38         | 29,69                           | 392,32 | 7,56  | 9,66  | 15,93 | 11,88 | 10,95 | 19,15                          | 93,91  | 7,10  |
| Min         | 7,42                            | 47,03  | 6,24  | 9,66  | 10,05 | 6,61  | 10,95 | 10,93                          | 20,86  | 0,15  |
| Média       | 67,38                           | 140,50 | 11,25 | 48,77 | 19,58 | 22,23 | 33,03 | 31,73                          | 69,57  | 2,21  |
| Max         | 212,84                          | 392,32 | 34,28 | 90,17 | 63,86 | 38,68 | 54,64 | 58,80                          | 109,26 | 7,10  |
| Desv. Pad.  | 55,29                           | 101,43 | 6,80  | 21,30 | 13,20 | 8,87  | 11,14 | 11,04                          | 23,15  | 1,82  |
| CV (%)      | 82,06                           | 72,19  | 60,42 | 43,68 | 67,42 | 39,89 | 33,74 | 34,79                          | 33,27  | 82,56 |

&lt;LD: Abaixo do limite de detecção

Tabela 7. Teores totais de metais para amostras do grupo 1 (continua)

| Amostra | As     | Ba                              | Co   | Cr     | Cu    | Ni    | V     | Zn    | Fe                             | Mn   |
|---------|--------|---------------------------------|------|--------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|------|
|         |        | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |      |        |       |       |       |       | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |      |
| P00     | <LD    | 44,55                           | 2,05 | 101,14 | 9,27  | 20,08 | 31,76 | 26,29 | 148,35                         | 0,66 |
| P02     | 12,33  | 85,66                           | 6,33 | 25,88  | 18,62 | 13,98 | 44,64 | 24,72 | 121,85                         | 1,51 |
| P03     | 9,68   | 1204,07                         | 1,54 | 18,65  | 9,91  | 10,11 | 27,73 | 24,08 | 107,40                         | 0,21 |
| P04     | 44,64  | 1210,27                         | 3,80 | 27,45  | 18,65 | 17,84 | 31,05 | 35,77 | 163,01                         | 3,66 |
| P05-1/3 | 11,20  | 52,38                           | <LD  | 17,86  | 6,03  | 7,88  | 20,27 | 23,88 | 164,61                         | 0,53 |
| P06     | 12,73  | 108,79                          | 2,06 | 21,14  | 7,52  | 9,35  | 23,09 | 24,28 | 151,99                         | 0,97 |
| P07     | <LD    | 55,70                           | 0,88 | 12,18  | 4,89  | 8,09  | 17,63 | 18,94 | 123,12                         | 0,28 |
| P08-1/3 | 10,14  | 48,19                           | <LD  | 17,42  | 5,85  | 6,85  | 19,88 | 25,96 | 163,59                         | 0,43 |
| P09     | 100,50 | 1912,37                         | <LD  | 25,55  | 15,13 | 11,44 | 26,49 | 27,35 | 157,36                         | 0,48 |
| P10     | 10,35  | 70,94                           | 0,98 | 18,62  | 6,27  | 8,37  | 21,26 | 25,07 | 165,19                         | 0,56 |
| P11     | 11,70  | 83,29                           | 1,85 | 23,04  | 15,79 | 9,46  | 23,94 | 29,71 | 159,69                         | 0,64 |
| P12     | 17,97  | 163,09                          | 3,07 | 24,63  | 9,17  | 11,82 | 26,38 | 32,20 | 140,32                         | 1,48 |
| P13     | 11,52  | 68,03                           | 3,68 | 27,79  | 8,54  | 11,13 | 33,37 | 27,92 | 158,15                         | 0,52 |
| P14     | 10,44  | 1719,91                         | 1,41 | 20,17  | 7,18  | 9,85  | 22,83 | 26,72 | 153,50                         | 0,57 |
| P15     | 10,98  | 64,51                           | 1,00 | 24,33  | 19,14 | 9,42  | 24,95 | 35,93 | 182,00                         | 0,49 |
| P18     | 10,26  | 1545,03                         | <LD  | 20,76  | 5,64  | 8,03  | 20,84 | 24,46 | 162,28                         | 0,56 |
| P19     | 11,66  | 70,05                           | 8,98 | 20,49  | 6,13  | 8,98  | 21,63 | 27,82 | 161,70                         | 0,47 |
| P20     | 13,49  | 113,36                          | 3,31 | 25,21  | 8,72  | 12,06 | 31,10 | 30,51 | 139,37                         | 0,51 |
| P21     | 11,70  | 130,65                          | 8,04 | 23,25  | 10,30 | 17,51 | 43,07 | 33,95 | 146,05                         | 0,50 |
| P22     | 13,90  | 87,56                           | 2,78 | 27,07  | 9,10  | 12,82 | 30,08 | 28,52 | 142,44                         | 0,45 |
| P23     | 11,87  | 57,44                           | <LD  | 20,76  | 5,88  | 8,54  | 22,15 | 27,46 | 167,03                         | 0,43 |
| P24     | 15,26  | 110,63                          | 1,36 | 19,97  | 6,23  | 9,35  | 23,25 | 26,84 | 146,60                         | 0,87 |



Tabela 7. Teores totais de metais para amostras do grupo 1 (continuação)

| Amostra    | As                              | Ba      | Co    | Cr    | Cu    | Ni    | V     | Zn                             | Fe     | Mn    |
|------------|---------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|--------|-------|
|            | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |         |       |       |       |       |       | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |        |       |
| P25-1/6    | 11,44                           | 77,67   | 1,17  | 21,63 | 6,63  | 10,06 | 23,08 | 27,78                          | 156,88 | 0,51  |
| P26        | 55,46                           | 168,44  | 5,55  | 39,78 | 13,29 | 20,68 | 36,47 | 33,96                          | 134,34 | 0,93  |
| P27        | 13,36                           | 3035,74 | <LD   | 21,69 | 7,25  | 11,90 | 23,01 | 30,35                          | 155,96 | 0,63  |
| P28        | 12,90                           | 54,20   | <LD   | 20,64 | 6,81  | 8,80  | 22,46 | 28,65                          | 166,56 | 0,41  |
| P29        | 10,09                           | 4781,26 | <LD   | 18,93 | 6,22  | 10,68 | 21,76 | 26,20                          | 156,85 | 0,44  |
| P30        | 12,67                           | 82,59   | 5,34  | 50,72 | 15,02 | 21,66 | 49,94 | 45,09                          | 224,36 | 0,92  |
| P31        | 11,75                           | 86,28   | 3,81  | 19,26 | 8,30  | 10,68 | 31,21 | 23,33                          | 92,04  | 0,28  |
| P32        | 18,09                           | 4420,75 | <LD   | 23,66 | 7,85  | 12,63 | 25,61 | 31,63                          | 174,53 | 0,52  |
| P34        | 10,12                           | 65,74   | 2,73  | 25,07 | 7,53  | 10,70 | 32,49 | 27,31                          | 155,44 | 0,46  |
| P35 - 1/10 | 14,68                           | 3518,41 | <LD   | 28,83 | 11,20 | 17,34 | 31,03 | 36,06                          | 204,43 | 0,53  |
| P36        | 12,37                           | 64,35   | 0,75  | 27,35 | 7,46  | 10,52 | 29,11 | 33,48                          | 197,36 | 0,53  |
| Min        | 9,68                            | 48,19   | 0,75  | 12,18 | 4,89  | 6,85  | 17,63 | 18,94                          | 92,04  | 0,21  |
| Média      | 17,59                           | 791,17  | 3,20  | 23,74 | 9,45  | 11,52 | 27,56 | 28,94                          | 156,12 | 0,70  |
| Max        | 100,50                          | 4781,26 | 8,98  | 50,72 | 19,14 | 21,66 | 49,94 | 45,09                          | 224,36 | 3,66  |
| Desv. Pad. | 18,21                           | 1344,98 | 2,35  | 6,87  | 4,18  | 3,71  | 7,57  | 5,06                           | 25,67  | 0,61  |
| CV (%)     | 103,51                          | 170,00  | 73,40 | 28,93 | 44,25 | 32,18 | 27,47 | 17,48                          | 16,44  | 88,21 |

&lt;LD: Abaixo do limite de detecção

Tabela 8. Teores totais de metais para amostras do grupo 2

| Amostra     | As                              | Ba      | Co    | Cr     | Cu    | Ni    | V      | Zn                             | Fe     | Mn    |
|-------------|---------------------------------|---------|-------|--------|-------|-------|--------|--------------------------------|--------|-------|
|             | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |         |       |        |       |       |        | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |        |       |
| P01         | 21,71                           | 103,13  | 34,84 | 113,85 | 63,64 | 69,10 | 136,78 | 49,69                          | 72,90  | 1,59  |
| P05 - 2/3   | 20,27                           | 151,31  | 11,21 | 40,32  | 13,72 | 21,22 | 47,28  | 33,92                          | 96,45  | 1,24  |
| P05 - 3/3   | 17,96                           | 1657,89 | 9,38  | 49,51  | 11,74 | 18,79 | 50,26  | 24,54                          | 42,49  | 0,56  |
| P08 - 2/3   | 35,84                           | 180,43  | 8,97  | 44,17  | 16,49 | 22,60 | 49,99  | 31,04                          | 111,13 | 2,78  |
| P08 - 3/3   | 57,51                           | 257,18  | 7,35  | 31,96  | 13,63 | 19,61 | 40,05  | 30,02                          | 120,57 | 3,83  |
| P16 - 1/9   | 97,99                           | 2495,85 | 18,92 | 81,72  | 15,74 | 37,19 | 45,25  | 38,45                          | 92,62  | 1,04  |
| P16 - 6/9   | 81,55                           | 133,07  | 10,28 | 128,38 | 28,65 | 66,84 | 85,02  | 50,54                          | 86,81  | 1,48  |
| P16 - 8/9   | 108,05                          | 180,56  | 12,95 | 97,20  | 21,11 | 48,96 | 59,11  | 67,57                          | 91,48  | 1,25  |
| P25 - 5/6   | 98,31                           | 2182,25 | 12,35 | 79,26  | 19,96 | 40,62 | 61,51  | 43,05                          | 103,49 | 1,13  |
| P33         | 13,78                           | 153,88  | 19,92 | 57,08  | 15,57 | 30,48 | 56,12  | 43,06                          | 28,68  | 0,30  |
| P35 - 2/10  | 43,53                           | 1703,76 | 12,90 | 64,07  | 18,50 | 35,98 | 54,72  | 48,27                          | 73,08  | 0,91  |
| P35 - 7/10  | 56,99                           | 223,44  | 12,57 | 63,94  | 18,41 | 35,50 | 54,31  | 40,40                          | 75,25  | 1,40  |
| P35 - 10/10 | 204,09                          | 4514,00 | 15,60 | 101,40 | 31,23 | 51,14 | 79,84  | 48,45                          | 76,97  | 1,06  |
| P37         | 120,12                          | 220,36  | 13,53 | 84,36  | 18,62 | 38,69 | 53,59  | 40,51                          | 86,79  | 1,50  |
| P38         | 36,51                           | 377,21  | 5,04  | 11,99  | 17,02 | 13,33 | 21,33  | 28,52                          | 155,72 | 5,43  |
| Min         | 13,78                           | 103,13  | 5,04  | 11,99  | 11,74 | 13,33 | 21,33  | 24,54                          | 28,68  | 0,30  |
| Média       | 67,61                           | 968,95  | 13,72 | 69,95  | 21,60 | 36,67 | 59,68  | 41,20                          | 87,63  | 1,70  |
| Max         | 204,09                          | 4514,00 | 34,84 | 128,38 | 63,64 | 69,10 | 136,78 | 67,57                          | 155,72 | 5,43  |
| Desv. Pad.  | 51,80                           | 1292,37 | 7,05  | 32,19  | 12,77 | 16,85 | 26,05  | 10,99                          | 30,30  | 1,34  |
| CV (%)      | 76,61                           | 133,38  | 51,36 | 46,02  | 59,10 | 45,95 | 43,65  | 26,68                          | 34,58  | 79,06 |

Tabela 9. Teores de metais extraídos pelo método BCR nas amostras do grupo 1

| Etapa          | As                              | Ba     | Co   | Cr    | Cu   | Ni   | V     | Zn    | Fe       | Mn      |
|----------------|---------------------------------|--------|------|-------|------|------|-------|-------|----------|---------|
|                | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |        |      |       |      |      |       |       |          |         |
| P04            |                                 |        |      |       |      |      |       |       |          |         |
| I              | <LD                             | 38,29  | <LD  | <LD   | 4,88 | 0,61 | <LD   | <LD   | <LD      | 277,02  |
| II             | <LD                             | 221,87 | 3,69 | 0,40  | <LD  | 2,90 | 1,31  | 2,91  | 1877,20  | 3335,04 |
| III            | <LD                             | 3,73   | <LD  | 2,38  | 3,64 | 2,01 | <LD   | 4,20  | <LD      | 89,98   |
| IV             | 31,02                           | 16,93  | 2,46 | 15,89 | 9,68 | 5,79 | 16,91 | 20,93 | 82699,40 | 507,19  |
| P12            |                                 |        |      |       |      |      |       |       |          |         |
| I              | <LD                             | 28,45  | <LD  | <LD   | <LD  | <LD  | <LD   | <LD   | <LD      | 68,87   |
| II             | <LD                             | 83,27  | 1,71 | <LD   | <LD  | 0,85 | <LD   | 2,05  | 609,90   | 1407,25 |
| III            | <LD                             | 2,82   | <LD  | 2,23  | <LD  | 0,71 | <LD   | <LD   | <LD      | 26,00   |
| IV             | 9,28                            | 7,40   | <LD  | 14,27 | 6,55 | 3,72 | 12,97 | 16,64 | 66023,58 | 140,22  |
| P26            |                                 |        |      |       |      |      |       |       |          |         |
| I              | <LD                             | 25,16  | <LD  | <LD   | <LD  | 0,76 | <LD   | <LD   | <LD      | 52,75   |
| II             | 1,63                            | 36,43  | 2,46 | 0,50  | <LD  | 1,19 | 1,57  | 1,50  | 764,17   | 775,53  |
| III            | <LD                             | 2,60   | <LD  | 3,73  | <LD  | 1,05 | 2,07  | <LD   | <LD      | 11,02   |
| IV             | 36,19                           | 11,53  | 2,48 | 23,26 | 8,57 | 7,26 | 18,75 | 20,08 | 64796,99 | 91,19   |
| Média do grupo |                                 |        |      |       |      |      |       |       |          |         |
| I              | <LD                             | 30,63  | <LD  | <LD   | 4,88 | 0,69 | <LD   | <LD   | <LD      | 132,88  |
| II             | 1,63                            | 113,85 | 2,62 | 0,45  | <LD  | 1,65 | 1,44  | 2,15  | 1083,76  | 1839,27 |
| III            | <LD                             | 3,05   | <LD  | 2,78  | 3,64 | 1,26 | 2,07  | 4,20  | <LD      | 42,33   |
| IV             | 25,49                           | 11,95  | 2,47 | 17,81 | 8,27 | 5,59 | 16,21 | 19,22 | 71173,32 | 246,20  |

I - Fração trocável. II – Fração redutível. III - Fração oxidável. IV – Fração residual.

<LD: Abaixo do limite de detecção

Tabela 10. Teores de metais extraídos pelo método BCR nas amostras do grupo 2 (continua)

| Etapa     | As                              | Ba     | Co    | Cr    | Cu    | Ni    | V     | Zn    | Fe       | Mn      |
|-----------|---------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|---------|
|           | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |        |       |       |       |       |       |       |          |         |
| P01       |                                 |        |       |       |       |       |       |       |          |         |
| I         | <LD                             | 3,74   | 1,29  | <LD   | 6,33  | 0,69  | <LD   | 4,19  | <LD      | 71,72   |
| II        | <LD                             | 36,52  | 27,39 | <LD   | 9,25  | 8,76  | 4,78  | 6,12  | 1554,17  | 1780,37 |
| III       | <LD                             | 1,85   | <LD   | 5,66  | <LD   | 5,08  | 3,68  | 3,86  | 300,33   | 105,35  |
| IV        | 11,75                           | 19,07  | <LD   | 35,65 | 39,89 | 14,18 | 43,92 | 26,17 | 47397,18 | 292,85  |
| P05 - 2/3 |                                 |        |       |       |       |       |       |       |          |         |
| I         | <LD                             | 34,09  | <LD   | <LD   | <LD   | 0,86  | <LD   | <LD   | <LD      | 181,91  |
| II        | <LD                             | 40,99  | 4,46  | <LD   | <LD   | 0,46  | <LD   | <LD   | 984,13   | 1217,22 |
| III       | <LD                             | 13,02  | <LD   | 5,72  | <LD   | 0,73  | 2,05  | <LD   | 697,36   | 33,13   |
| IV        | 13,51                           | 41,80  | 3,69  | 23,78 | 8,32  | 9,80  | 23,32 | 20,36 | 52547,78 | 171,01  |
| P08 - 2/3 |                                 |        |       |       |       |       |       |       |          |         |
| I         | <LD                             | 95,18  | <LD   | <LD   | <LD   | 1,61  | <LD   | <LD   | <LD      | 297,89  |
| II        | <LD                             | 117,51 | 3,87  | <LD   | <LD   | 1,36  | 1,64  | 1,71  | 1519,75  | 3049,85 |
| III       | <LD                             | 21,24  | <LD   | 3,73  | <LD   | 1,41  | 2,91  | <LD   | 661,91   | 35,67   |
| IV        | 26,44                           | 27,71  | 3,20  | 29,90 | 12,60 | 10,29 | 27,62 | 21,72 | 54369,11 | 342,28  |
| P08 - 3/3 |                                 |        |       |       |       |       |       |       |          |         |
| I         | <LD                             | 12,99  | <LD   | <LD   | <LD   | <LD   | <LD   | <LD   | <LD      | 58,83   |
| II        | 0,75                            | 262,21 | 3,74  | <LD   | <LD   | 2,63  | 1,50  | 1,83  | 2058,36  | 3883,66 |
| III       | <LD                             | 4,77   | <LD   | 1,63  | <LD   | 1,47  | 1,33  | <LD   | <LD      | 87,06   |
| IV        | 42,11                           | 17,81  | 2,60  | 18,56 | 10,28 | 8,50  | 20,12 | 19,63 | 57051,58 | 480,01  |

Tabela 10. Teores de metais extraídos pelo método BCR nas amostras do grupo 2 (continua)

| Etapa     | As                              | Ba    | Co   | Cr    | Cu    | Ni    | V     | Zn    | Fe       | Mn      |
|-----------|---------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|---------|
|           | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |       |      |       |       |       |       |       |          |         |
| P16 - 6/9 |                                 |       |      |       |       |       |       |       |          |         |
| I         | <LD                             | 31,11 | <LD  | <LD   | <LD   | 2,61  | <LD   | <LD   | <LD      | 68,36   |
| II        | 0,89                            | 57,17 | 9,18 | 1,51  | <LD   | 6,12  | 4,03  | 3,57  | 1635,72  | 1649,24 |
| III       | <LD                             | 4,89  | <LD  | 10,97 | <LD   | 3,45  | 5,49  | 3,97  | 715,14   | 34,36   |
| IV        | 77,77                           | 25,59 | 4,87 | 68,96 | 18,26 | 23,07 | 38,12 | 29,83 | 44885,37 | 205,60  |
| P25 - 5/6 |                                 |       |      |       |       |       |       |       |          |         |
| I         | <LD                             | 22,36 | <LD  | <LD   | <LD   | 1,06  | <LD   | <LD   | <LD      | 47,41   |
| II        | 1,23                            | 42,48 | 4,94 | 0,70  | <LD   | 2,66  | 2,41  | 2,19  | 934,94   | 1023,27 |
| III       | <LD                             | 3,82  | <LD  | 5,44  | <LD   | 1,94  | 3,46  | 3,46  | 364,52   | 14,61   |
| IV        | 70,11                           | 17,88 | 3,86 | 39,13 | 13,27 | 15,43 | 24,56 | 21,49 | 40544,76 | 141,04  |
| P33       |                                 |       |      |       |       |       |       |       |          |         |
| I         | <LD                             | 28,96 | <LD  | <LD   | 3,12  | 1,09  | <LD   | 5,10  | 566,83   | 81,24   |
| II        | 0,76                            | 11,67 | 1,92 | 2,13  | <LD   | 1,30  | 7,02  | 4,09  | 2261,08  | 25,92   |
| III       | <LD                             | 8,22  | 1,54 | 8,21  | <LD   | 2,05  | 4,25  | 5,39  | 489,31   | <LD     |
| IV        | <LD                             | 27,50 | 3,25 | 30,53 | 7,55  | 9,20  | 22,75 | 16,93 | 13358,04 | 19,58   |

Tabela 10. Teores de metais extraídos pelo método BCR nas amostras do grupo 2 (continuação)

| Etapa          | As                              | Ba     | Co   | Cr    | Cu    | Ni    | V     | Zn    | Fe       | Mn      |
|----------------|---------------------------------|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|---------|
|                | ----- mg kg <sup>-1</sup> ----- |        |      |       |       |       |       |       |          |         |
| P37            |                                 |        |      |       |       |       |       |       |          |         |
| I              | <LD                             | 55,75  | 3,15 | <LD   | 3,08  | 3,00  | <LD   | 5,71  | 389,36   | 1205,03 |
| II             | 12,13                           | 20,34  | 3,02 | 1,68  | <LD   | 1,79  | 4,51  | 3,93  | 3687,60  | 486,89  |
| III            | 14,29                           | 5,94   | <LD  | 6,51  | <LD   | 3,51  | 2,15  | 3,92  | 338,88   | 18,35   |
| IV             | 70,15                           | 17,47  | 3,66 | 44,77 | 11,10 | 14,60 | 22,93 | 20,16 | 38025,97 | 95,86   |
| P38            |                                 |        |      |       |       |       |       |       |          |         |
| I              | <LD                             | 28,47  | <LD  | <LD   | <LD   | 0,44  | <LD   | <LD   | <LD      | 201,51  |
| II             | 0,75                            | 359,18 | 4,45 | <LD   | 7,24  | 4,18  | 1,35  | 2,69  | 1201,25  | 5027,48 |
| III            | <LD                             | 1,40   | <LD  | <LD   | 4,49  | 1,46  | <LD   | <LD   | <LD      | 102,01  |
| IV             | 19,12                           | 3,80   | <LD  | 7,61  | 8,40  | 4,65  | 8,43  | 12,32 | 54382,67 | 346,35  |
| Média do grupo |                                 |        |      |       |       |       |       |       |          |         |
| I              | <LD                             | 34,74  | 2,22 | <LD   | 4,17  | 1,42  | <LD   | 5,00  | 478,10   | 245,99  |
| II             | 2,75                            | 105,34 | 7,00 | 1,51  | 8,25  | 3,25  | 3,40  | 3,27  | 1759,67  | 2015,99 |
| III            | 14,29                           | 7,24   | 1,54 | 5,98  | 4,49  | 2,34  | 3,16  | 4,12  | 509,64   | 53,82   |
| IV             | 41,37                           | 22,07  | 3,59 | 33,21 | 14,41 | 12,19 | 25,75 | 20,96 | 44729,16 | 232,73  |

I - Fração trocável. II – Fração redutível. III - Fração oxidável. IV – Fração residual.

<LD: Abaixo do limite de detecção