



Universidade Federal do Espírito Santo  
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde  
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica



**MARX ENGEL MARTINS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS  
SEDIMENTOS DO BAIXO RIO DOCE, APÓS O ROMPIMENTO DA  
BARRAGEM DE FUNDÃO/MG**

**ALEGRE  
2024**

**MARX ENGEL MARTINS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS  
SEDIMENTOS DO BAIXO RIO DOCE, APÓS O ROMPIMENTO DA  
BARRAGEM DE FUNDÃO/MG**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Agroquímica, do Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Agroquímica, na área de concentração Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Rodrigues de Oliveira

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Fabrícia Benda de Oliveira

**ALEGRE**

**2024**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado  
de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

Martins, Marx Engel, 1989-

M379c      CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E  
MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS DO BAIXO  
RIO DOCE, APÓS O ROMPIMENTO DA  
BARRAGEM DE FUNDÃO/MG / Marx Engel Martins.  
- 2023.

80 f. : il.

Orientador: Carlos Henrique Rodrigues de Oliveira.

Coorientadora: Fabrícia Benda de Oliveira.

Tese (Mestrado em Agroquímica) - Universidade

Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas,  
Naturais e da Saúde.


1. resíduos. 2. mineração. 3. sedimentologia. 4. geoquímica  
ambiental. I. Oliveira, Carlos Henrique Rodrigues. II.  
Oliveira, Fabrícia Benda de. III. Universidade Federal  
do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas,  
Naturais e da Saúde. IV. Título.


CDU: 631.41


---

**ATA Nº 46 DA SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO ALUNO  
MARX ENGEL MARTINS**

Ata de Defesa pública da 46ª Dissertação de Mestrado em Agroquímica do Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde – CCENS da Universidade Federal do Espírito Santo, do aluno Marx Engel Martins, candidato ao grau de Mestre em Agroquímica. Às treze horas do dia 15 de dezembro de dois mil e vinte e três (15/12/2023), na Sala 01 do Prédio Administrativo, o Presidente da Comissão Examinadora, Prof. Dr. Carlos Henrique Rodrigues de Oliveira (PPGAQ), deu início à sessão apresentando a Comissão constituída, além dele próprio, Orientador do Mestrando, pelas Professoras Doutoradas: Mirna Aparecida Neves (Examinadora Interna – PPGAQ) e Cristiane dos Santos Vergilio (Examinadora Externa ao Projeto - Ufes). A seguir, o Presidente passou a palavra ao candidato que, em 30 minutos, apresentou a sua dissertação intitulada: “**Caracterização Física, Química e Mineralógica dos Sedimentos do Baixo Rio Doce, após o Rompimento da Barragem de Fundão/MG**”. Finda a apresentação, iniciou-se a arguição. Finda a arguição, o Presidente da sessão solicitou que o aluno aguardasse fora da sala para que a Comissão pudesse deliberar. Ao final das deliberações, o Presidente da sessão convocou o Mestrando e demais interessados para reingressarem na sessão. Com a palavra, o Presidente da Comissão leu a decisão da Banca que resultou na **aprovação** do aluno. Por fim, o Presidente da sessão alertou que o aprovado somente terá direito ao título de Mestre após a entrega da versão final de sua dissertação, em meio digital, à Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica com as alterações recomendadas pela Comissão Examinadora. Nada mais havendo, foi encerrada a sessão da qual se lavra a presente Ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Documento assinado digitalmente  
 **CARLOS HENRIQUE RODRIGUES DE OLIVEIRA**  
Data: 18/12/2023 13:11:13-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente  
 **CRISTIANE DOS SANTOS VERGILIO**  
Data: 18/12/2023 22:33:35-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente  
 **MIRNA APARECIDA NEVES**  
Data: 19/12/2023 13:28:14-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dedico este trabalho de mestrado a minha família, principalmente meus irmãos, que me acompanham no dia a dia e espero que um dia entendam a importância da ciência como uma construção coletiva, que possam ver como é importante nos doarmos para algo além de nós. Dedico também aos professores e orientadores que me guiaram com paciência e sabedoria, transmitindo seu amor pelo conhecimento e pela pesquisa. Que este trabalho possa contribuir para o avanço do conhecimento em sua área de estudo e trazer benefícios para a sociedade como um todo.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa Keyla e à minha família por me apoiar e incentivar nessa jornada;

Ao Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde (CCENS), ao Centro de Ciências Agrárias e Engenharias (CCAIE), ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais (PPGCFL), ao Departamento de Física e Química da Universidade Federal do Espírito Santo e ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES – Itapina), pela infraestrutura fornecida para a execução desta pesquisa;

Ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (CCENS-UFES) e aos professores do programa, pela oportunidade de realização do mestrado e por todo aprendizado;

Ao meu orientador Dsc. Carlos Henrique Rodrigues de Oliveira, pelo companheirismo e dedicação aplicados em mim, que não me deixou desistir e proporcionou que este trabalho acontecesse;

À Dsc. Fabrícia Benda de Oliveira, por fazer parte dessa jornada de estudos do Rio Doce, me incentivando desde 2013, sem ela esse trabalho não existiria;

A todos os meus professores que me proporcionaram o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional;

Ao professor Honório Coutinho, por ceder seu laboratório e tempo, me ajudando inclusive a confeccionar ferramentas para que as análises pudessem ser feitas;

A Mirna e a Cristiane, por aceitarem fazer parte das bancas examinadoras;

Aos colegas do grupo de pesquisa do projeto Rio Doce: Ana, Gabriela e Lucas. Muito obrigado por colaborar na campanha de campo e participar do processo de elaboração das amostras e análises químicas e mineralógicas;

A Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro concedido para a realização desta pesquisa;

Ao quadro de docentes e discentes e a secretaria do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAQ), por toda a assistência fornecida durante a minha formação;

A todos e todas que, estiveram comigo durante o mestrado, me auxiliaram em atividades teóricas e práticas e contribuíram para o êxito desta etapa da minha vida.

“Para mim, é muito melhor compreender o universo como ele realmente é do que persistir no engano, por mais satisfatório e tranquilizador que possa parecer.” — Carl Sagan – “O mundo assombrado pelos demônios”

## RESUMO

MARTINS, Marx Engel. **Caracterização física, química e mineralógica dos sedimentos do baixo rio doce, após o rompimento da barragem de fundão/MG.** 2023. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Carlos Henrique Rodrigues de Oliveira. Coorientadora: Fabrícia Benda de Oliveira.

O rompimento da barragem de Fundão, no município de Mariana-MG, lançou uma carga de aproximadamente 50 milhões de m<sup>3</sup> de resíduos de mineração de ferro no Rio Gualaxo do Norte, um afluente do Rio Doce, que recebeu e continua com esse material em seu leito. Diversas barragens no curso do rio, seguraram parte dos sedimentos em seus reservatórios, no entanto, esse material continua no Rio Doce e no Oceano Atlântico, na sua foz em Regência, distrito de Linhares-ES, principalmente durante o verão, que é o período de maior vazão, devido às chuvas. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo caracterizar o resíduo proveniente da barragem e depositado no rio, bem como verificar modificações nos aspectos geoquímicos dos sedimentos fluviais em curto prazo, determinando assim o grau de interação entre os sedimentos *in situ* e os resíduos. A coleta de dados foi realizada na porção capixaba do rio Doce (de Aimorés-MG à sua foz em Linhares-ES), em abril de 2022, sendo utilizada a mesma malha amostral empregada nas coletas realizadas em 2013, antes do rompimento da barragem, e em 2016, após o rompimento. Foram coletadas amostras de sedimentos fluviais, arenosos, e de supostos resíduos minerários depositados na planície aluvionar do Rio Doce. Dentro destas perspectivas, a granulometria dos sedimentos e dos resíduos foi determinada por peneiramento e por sedígrafo, respectivamente, bem como a morfologia dos grãos por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição química foi determinada por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX) e a mineralogia das frações areia, silte e argila a partir da técnica de difratometria de raios X (DRX). O imageamento dos sedimentos por MEV exhibe morfologias granulares comumente encontradas em sedimentos fluviais, como formas arredondadas e alto grau de retrabalhamento dos grãos, enquanto nos resíduos há grãos de hábito laminar com microagregados associados. Os sedimentos fluviais tiveram grande aumento na quantidade de silício, já alumínio e ferro diminuíram as proporções em relação a estudos anteriores, enquanto os resíduos apresentam alta no teor de silício, e diminuição no de ferro e alumínio, que são os principais componentes.

Palavras-chave: resíduos, mineração de ferro, sedimentologia, geoquímica ambiental.

## ABSTRACT

MARTINS, Marx Engel. **Physical, chemical, and mineralogical characterization of sediments from the Lower Doce River after the Fundão Dam rupture in MG.** 2023. Dissertation (Master's in Agrochemistry) - Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Advisor: Carlos Henrique Rodrigues de Oliveira. Co-advisor: Fabrícia Benda de Oliveira.

The collapse of the Fundão dam in the municipality of Mariana, Minas Gerais, dumped a load of approximately 50 million m<sup>3</sup> of iron mining waste into the Gualaxo do Norte River, a tributary of the Doce River, which received and continues to receive this material. Several dams along its course have held back some of the sediment in their reservoirs, but this material is still in the Rio Doce and continues to reach the Atlantic Ocean at its mouth in Regência, a district of Linhares-ES, especially during the summer, which is the period of highest flow. In this context, this work aims to characterize the waste from the dam and deposited in the river, as well as to verify changes in the geochemical aspects of river sediments in the short term, thus determining the degree of interaction between the sediments in situ and the waste. With this in mind, the grain size of the sediment and waste was determined by sieving and sedigraphy, respectively, as well as the morphology of the grains present by scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition was determined using X-ray fluorescence (XRF) and the mineralogy of the sand, silt and clay fractions using X-ray diffractometry (XRD). SEM imaging of the sediments shows granular morphologies commonly found in fluvial sediments, such as rounded shapes and a high degree of reworking of the grains, while in the residues there are grains of laminar habit with associated microaggregates. The river sediments showed a large increase in the amount of silicon, while aluminum and iron decreased in proportion to previous studies, while the residues showed an increase in silicon content, and a decrease in iron and aluminum, which are the main components.

**KEYWORDS:** Waste, iron mining, sedimentology, environmental geochemistry.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Baixo Rio Doce, região está contida em sua maior parte no estado do Espírito Santo.....  | 24 |
| Figura 2 - Vazões médias mensais do Rio Doce calculadas com base em medições realizadas no período de 1939-2017.....  | 25 |
| Figura 3 - Vazões médias observadas para cada setor do Rio Doce, categorizadas por estação e variação temporal. ....  | 26 |
| Figura 4 - Esquema exibindo como os metais presentes nos resíduos de mineração depositados no leito do Rio Doce podem se tornar biodisponíveis. ....  | 30 |
| Figura 5 - (a) Micro-ondas utilizado na primeira etapa da digestão nítrica das amostras. (b) Bloco de alumínio com os tubos de teflon utilizados na segunda etapa da digestão nítrica, esse procedimento é complementar para a realização das análises. ....  | 37 |
| Figura 6 - Etapas de realização da extração química sequencial, método BCR original, cada etapa gera um eluato referente ao respectivo reagente, que posteriormente foram analisados em ICP-OES. Esquema elaborado a partir da metodologia proposta por Ure <i>et al.</i> (1993). ....  | 39 |
| Figura 8 - (a) Gretas de contração da lama de resíduos de mineração sob camada de areia; (b) margem do canal que se formou após diminuição da vazão do Rio Doce na estação seca, em que se observa ao fundo o local onde foi coletada amostra em 2013 e 2016, que encontra-se tomado por vegetação de médio a grande porte. ....        | 41 |
| Figura 9 - Gráfico de Frequência acumulada para os sedimentos fluviais do baixo Rio Doce, agrupando os dados coletados nos anos 2013 e 2016, no meio da estação seca (julho), e 2022 no fim da estação úmida (abril), exibindo forte presença da fração areia, com pouca participação da fração silte e ausência da fração argila. .... | 42 |
| Figura 10 - Gráfico de Frequência Acumulada com os resíduos de mineração depositados na planície aluvionar do Rio Doce, é possível observar que em 2016 havia mais variação na granulometria das amostras, contra uma maior proximidade entre o tamanho dos grãos ao longo do rio em 2022. ....   | 43 |
| Figura 11 - Produto de imageamento em MEV dos resíduos de mineração coletados em 2022, vemos duas imagens, uma com ampliação de 600x (a) e outra com ampliação de 40x, em ambas é possível ver uma certa variedade nos formatos dos grãos. ....   | 46 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 12 - Produto do MEV para sedimentos fluviais do Rio Doce, coletados em 2022, evidenciando grãos de quartzo na fração areia em diferentes ampliações: (a) 200x, um grão arredondado e (b) 4000x um grão que aparentava ser homogêneo em outra ampliação, exibe pequenas placas soltando-se, como resultado do intemperismo físico atuante sobre ele..... | 47 |
| Figura 13 - Composição química média dos sedimentos fluviais (a) e dos resíduos de mineração (b), ambos coletados em abril de 2022.....  | 48 |
| Figura 14 - Agrupamentos entre elementos químicos presentes nos sedimentos fluviais (a) e resíduos de mineração (b), coletados em abril de 2022. ....  | 50 |
| Figura 15 - Gráfico de Extração Sequencial para os Resíduos de Mineração e os Sedimentos Fluviais, as linhas vermelhas mostram os níveis de risco associados a cada metal, começando no nível II, pois nível I corresponde a 1% ou menos. ....   | 56 |
| Figura 16 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.....   | 69 |
| Figura 17 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.....   | 70 |
| Figura 18 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração. ....   | 70 |
| Figura 19 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração. ....   | 71 |
| Figura 20 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.....   | 71 |
| Figura 21 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração. ....   | 72 |
| Figura 22 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração. ....   | 72 |
| Figura 23 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.....   | 73 |
| Figura 24 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração. ....   | 73 |
| Figura 25 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração. ....   | 74 |
| Figura 26 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.....   | 74 |
| Figura 27 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.....   | 75 |
| Figura 28 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração. ....   | 75 |
| Figura 29 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.....   | 76 |
| Figura 30 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração. ....   | 76 |
| Figura 31 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração. ....   | 77 |
| Figura 32 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.....   | 77 |
| Figura 33 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração. ....   | 78 |
| Figura 34 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração. ....   | 78 |
| Figura 35 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.....   | 79 |
| Figura 36 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração. ....   | 79 |
| Figura 38 – Difratoograma da fração silte da amostra L12 de rejeito de mineração. ..   | 80 |
| Figura 40 – Difratoograma da fração argila da amostra P12 de sedimentos fluviais...  | 80 |



## LISTA DE QUADROS

|  |    |
|--|----|
| Quadro 1 - Data em que a pluma de resíduos de mineração chegou e distância relativa à barragem de cada ponto. ....   | 28 |
| Quadro 2 - Resultados provenientes das análises estatísticas em sedimentos, ponto a ponto, conforme os critérios adotados por Blot e Pye, 2001, os fatores indicam características do sistema fluvial, como a Granulometria Mediana, Grau de Selecionamento, Assimetria e Curtose..... | 45 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Granulometria dos sedimentos fluviais, as linhas representam a malha, em mm, da peneira e as colunas representam os pontos de coleta, no Rio Doce, ES, 2022..... | 44 |
| Tabela 2 - Teores dos elementos extraídos e os valores referência da legislação vigente.....  | 53 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| °                             | Grau   |
| ° C                           | Grau Celsius                                   |
| Al                            | Alumínio                                       |
| ANA                           | Agência Nacional das Águas e Saneamento Básico |
| APA                           | Área de Proteção Ambiental                     |
| API                           | Interface de Programação de Aplicativos        |
| As                            | Arsênio  |
| Au                            | Ouro   |
| Ba                            | Bário  |
| BCR                           | Gabinete de Referência da Comunidade Europeia  |
| BIF                           | Formação Ferrífera Bandada                     |
| Ca                            | Cálcio   |
| Cd                            | Cádmio   |
| CONAMA                        | Conselho Nacional do Meio Ambiente             |
| CPRM                          | Serviço Geológico Brasileiro                   |
| Cr                            | Cromo  |
| Cu                            | Cobre  |
| E                             | Leste  |
| EH                            | Potencial de oxirredução                       |
| Embrapa                       | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária    |
| ES                            | Espírito Santo                                 |
| Fe                            | Ferro  |
| FeAsS                         | Arsenopirita                                   |
| FeS <sub>2</sub>              | Pirita   |
| g                             | grama  |
| G                             | Gravidade                                      |
| H                             | Hora   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Peróxido de Hidrogênio                         |
| HCL                           | Ácido Clorídrico                               |

|                  |   |
|------------------|---|
| HNO <sub>3</sub> | Ácido Nítrico   |
| IBGE             | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas                  |
| ICP-OES          | Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado |
| K                | Potássio  |
| kV               | Kilo volts  |
| Li               | Lítio   |
| MEV              | Microscópio Eletrônico de Varredura                               |
| Mg               | Magnésio  |
| MG               | Minas Gerais  |
| mL               | mililitro   |
| mm               | milímetro   |
| Mn               | Manganês  |
| mol              | moléculas   |
| MRFe             | Redução Microbiológica do Ferro                                   |
| NaOH             | Hidróxido de Sódio  |
| Ni               | Níquel  |
| NNE              | Norte-Nordeste  |
| NW               | Noroeste  |
| P                | Fósforo   |
| Pb               | Chumbo  |
| PCA              | análise de componentes principais                                 |
| pH               | Potencial Hidrogeniônico  |
| QF               | Quadrilátero Ferrífero  |
| REBIO            | Reserva Biológica   |
| Redox            | Redução/oxidação  |
| REVIS            | Refúgio da Vida Silvestre   |
| RPM              | Rotações por minuto   |
| SE               | Sudeste   |
| SSW              | Sul-Sudoeste  |

|               |  |
|---------------|--|
| Ti            | Titânio  |
| USEPA         | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos |
| V             | Vanádio  |
| v/v           | porcentagem em volume                            |
| W             | Oeste  |
| Zn            | Zinco  |
| $\theta$      | Theta  |
| $\mu\text{A}$ | microampere                                      |
| $\mu\text{m}$ | micrometro                                       |

## SUMÁRIO

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1.    | INTRODUÇÃO.....                                       | 21 |
| 2.    | OBJETIVOS .....                                       | 23 |
| 2.1   | OBJETIVO GERAL .....                                  | 23 |
| 2.2   | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                           | 23 |
| 3.    | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                           | 24 |
| 3.1   | CARACTERIZAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE..... | 24 |
| 4.    | MATERIAIS E MÉTODOS.....                              | 32 |
| 4.1   | COLETA DE AMOSTRAS .....                              | 32 |
| 4.2   | ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....                           | 32 |
| 4.3   | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....        | 33 |
| 4.4   | CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA TOTAL.....                     | 34 |
| 4.5   | CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA .....                     | 35 |
| 4.6   | EXTRAÇÃO QUÍMICA <b>SEMITOTAL</b> .....               | 35 |
| 4.7   | EXTRAÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL.....                      | 37 |
| 5.    | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                           | 40 |
| 5.1   | COLETA DE AMOSTRAS .....                              | 40 |
| 5.2   | ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....                          | 41 |
| 5.3   | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....              | 46 |
| 5.4   | ANÁLISE QUÍMICA TOTAL.....                            | 48 |
| 5.5   | CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA .....                     | 51 |
| 5.6   | EXTRAÇÃO QUÍMICA <b>SEMITOTAL</b> .....               | 52 |
| 5.6.1 | <b>Resolução Conama</b> .....                         | 52 |
| 5.6.2 | <b>Elementos Maiores</b> .....                        | 54 |
| 5.7   | EXTRAÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL.....                      | 55 |
| 6.    | CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS .....                        | 58 |
| 7.    | REFERÊNCIAS .....                                     | 60 |

|                  |    |
|------------------|----|
| APÊNDICE A ..... | 69 |
|------------------|----|

## 1. INTRODUÇÃO

A bacia do Rio Doce, localizada na Região Sudeste do Brasil, nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo, tem ligação com o quadrilátero ferrífero em Minas Gerais, possui vocação mineral e proporcionou a instalação de diversas minas do metal abundante nas rochas das Formações Ferríferas Bandadas (cuja sigla em inglês é BIF – Banded Iron Formation) (Ecoplan-lume, 2010).

Essas formações, são a principal fonte de minério de ferro do mundo, no entanto, grande parte dessa extração, que é feita em itbaritos, uma rocha metamorfisada a partir dessas formações ferríferas, gera rejeitos lamosos (Spier *et al.*, 2007), e estes precisam ser armazenados em barragens. Uma dessas barragens, a do Fundão, localizada em Mariana-MG, rompeu no dia 5 de novembro de 2015, este evento foi considerado, até então, o maior desastre ambiental da história do Brasil e um dos maiores do mundo. Na ocasião, introduziu-se um aporte sedimentar de quase 40 milhões de m<sup>3</sup>, em um ambiente que já apresentava acúmulo de sedimentos, o que contribuiu para o desequilíbrio deste sistema fluvial, afetando tanto a fauna quanto a flora ali presentes (Duarte *et al.*, 2021; Miranda; Marques, 2016; Fernandes *et al.*, 2016; Bernardino *et al.*, 2019; Bonecker *et al.*, 2019; Weber *et al.*, 2020), como também os padrões sedimentares originais (texturais e químicos) (Silva *et al.*, 2016; Hirano; Nagy; Fracarolli, 2017; Guerra *et al.*, 2017; Queiroz *et al.*, 2018; Reis *et al.*, 2019; Carmo *et al.*, 2017).

Este material não pode ser tratado como material particulado em suspensão, comumente encontrado no ambiente natural, pois possui características de floculação e deposição totalmente diferentes dos sedimentos do meio natural, além disso, seus modelos de distribuição e sedimentação devem ser considerados separadamente, pois não seguem os processos de floculação e sedimentação descritos em estudos de argilominerais erodidos e intemperizados de ambientes fluviais, devido ao seu menor tamanho, o que causa uma maior área específica, tornando-os mais susceptíveis a permanecer na coluna d'água (Grilo *et al.*, 2018).

Os materiais que são depositados, como são resíduos de mineração, podem conter elementos traços perigosos, que podem ser liberados de acordo com as condições físico-químicas do ambiente, por isso é importante conhecer as características dos mesmos e suas interações com os sedimentos fluviais e a biota,

podendo aumentar o fator de bioacumulação de metais potencialmente tóxicos, para então poder orientar ações de controle, remediação e alerta à população local (Nascimento *et al.*, 2022).

Esses fatores mostram a importância de analisar em macro e microescala os resíduos de mineração e os sedimentos fluviais do Baixo Rio Doce, pois poucos estudos focam nessa região (Duarte *et al.*, 2021; Grilo *et al.*, 2018). Grande parte dos estudos foca no estuário (Gomes *et al.*, 2017; Queiroz *et al.*, 2018; Bernadino *et al.*, 2019; Bonecker *et al.*, 2019; Aguiar *et al.*, 2020) ou nas proximidades à barragem de Fundão (Guerra *et al.*, 2017; Hirano *et al.*, 2017; Christofaro *et al.*, 2016).

Além da barragem, o Rio Doce tem passado por situações que o alteraram além de sua dinâmica natural, principalmente após a metade do século XX, em que vários núcleos populacionais foram se consolidando ao longo de seu curso, promovendo desmatamento e impermeabilização do solo, aumento do carreamento de sedimentos para o Rio Doce, modificando a morfologia do rio, acentuando processos erosivos e de sedimentação em partes distintas (Coelho, 2019).

O uso inadequado dos solos, a construção de hidrelétricas, bem como o desmatamento generalizado, levou as áreas no entorno deste curso d'água a um acentuado processo de erosão, onde a carga sedimentar resultante tende a assorear os canais, em especial o segmento de baixo curso (Almeida *et al.*, 2018), uma forma de analisar esses processos erosivos é por imagens Landsat, que possuem larga resolução temporal, demonstram que rios com padrão sedimentar arenoso e entrelaçado, como o Doce, possuem grande deslocamento de sedimentos e deposição em sua planície aluvionar como expõe Ashraf; Bhatti; Shakir, 2016.

Os sedimentos atuam como registros de um ambiente e como estes estão em contato com a biota, podem fornecer dados sobre riscos potenciais aos ecossistemas, e os fatores físico-químicos influenciam as reações e disponibilidade dos metais presentes nesses sedimentos, podendo se acumular na biota aquática e conseqüentemente nos seres humanos (Aguiar, 2020; He *et al.*, 2019).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar características do material resultante da mistura dos resíduos oriundos da Barragem de Fundão com os sedimentos do Rio Doce, no trecho compreendido entre Aimorés (MG) e Linhares (ES), para verificar o estado atual de elementos químicos e mineralógico no ambiente sedimentar.

Para tanto, foram coletadas amostras de sedimentos arenosos e supostos resíduos de mineração, um material de textura semelhante à argila, misturado com os sedimentos do Rio Doce, ao fim da estação chuvosa e início da estação seca.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Coletar e analisar os padrões sedimentares atuais e comparar com os dados pretéritos, analisando a granulometria que é diretamente relacionada à energia de transporte do curso d'água;
- Observar a morfologia de grão de amostras do rejeito e de sedimentos fluviais em MEV, visando identificar o possível tipo de transporte das mesmas;
- Analisar a concentração de elementos químicos maiores através de Fluorescência de Raios X, que estão relacionados ao intemperismo e transporte dos materiais presentes no curso do rio;
- Analisar a composição mineralógica em Difratrômetro de Raios X;
- Analisar a concentração de elementos maiores e traços (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Zn, Ca, K, Mg e P) em extratos obtidos a partir de extração semitotal e sequencial, pois estas análises informam como estes sedimentos estão interagindo com o meio em diferentes condições químicas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE

A bacia hidrográfica do rio Doce situa-se na região Sudeste, entre os paralelos 17°45' e 21°15' S e os meridianos 39°30' e 43°45' W, integrando a região hidrográfica do Atlântico Sudeste. As nascentes do rio Doce situam-se no Estado de Minas Gerais, nas serras da Mantiqueira e do Espinhaço, sendo que suas águas percorrem cerca de 850 km, até atingir o oceano Atlântico, junto ao povoado de Regência, no Estado do Espírito Santo, sendo subdividida em Alto, Médio e Baixo Rio Doce (Ecoplan-lume, 2010), sendo esta última, foco deste estudo e representada na Figura 1.

Figura 1 - Baixo Rio Doce, região está contida em sua maior parte no estado do Espírito Santo.

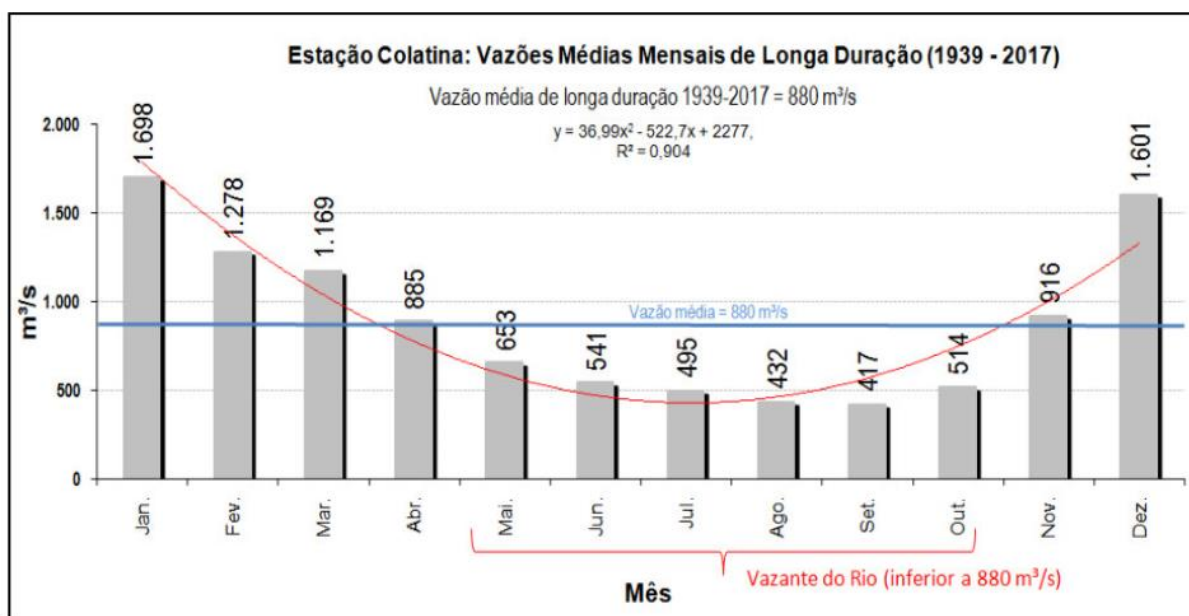


Organizador: Marx Engel Martins (2023).

O Rio Doce possui vazão média anual de 850 m<sup>3</sup>/s. Essa vazão está associada a condições sazonais, nos meses de verão, onde os picos chegam

próximos a 1700 m<sup>3</sup>/s, há intenso retrabalhamento dos sedimentos e estes ficam em suspensão no curso d'água, aumentando os valores de turbidez registrados nas estações de monitoramento, e no inverno, relativamente seco (abril a outubro), há uma queda na vazão, com valores próximos a 400 m<sup>3</sup>/s, como mostra a Figura 2 (ANA, 2016).

Figura 2 - Vazões médias mensais do Rio Doce calculadas com base em medições realizadas no período de 1939-2017.



Fonte: Coelho, 2019.

Na concepção do IBGE, 2002, o clima predominante na área é o Tropical Quente Úmido, com um a três meses secos, também ocorrendo na porção oeste, próximo à divisa do Espírito Santo com Minas Gerais.

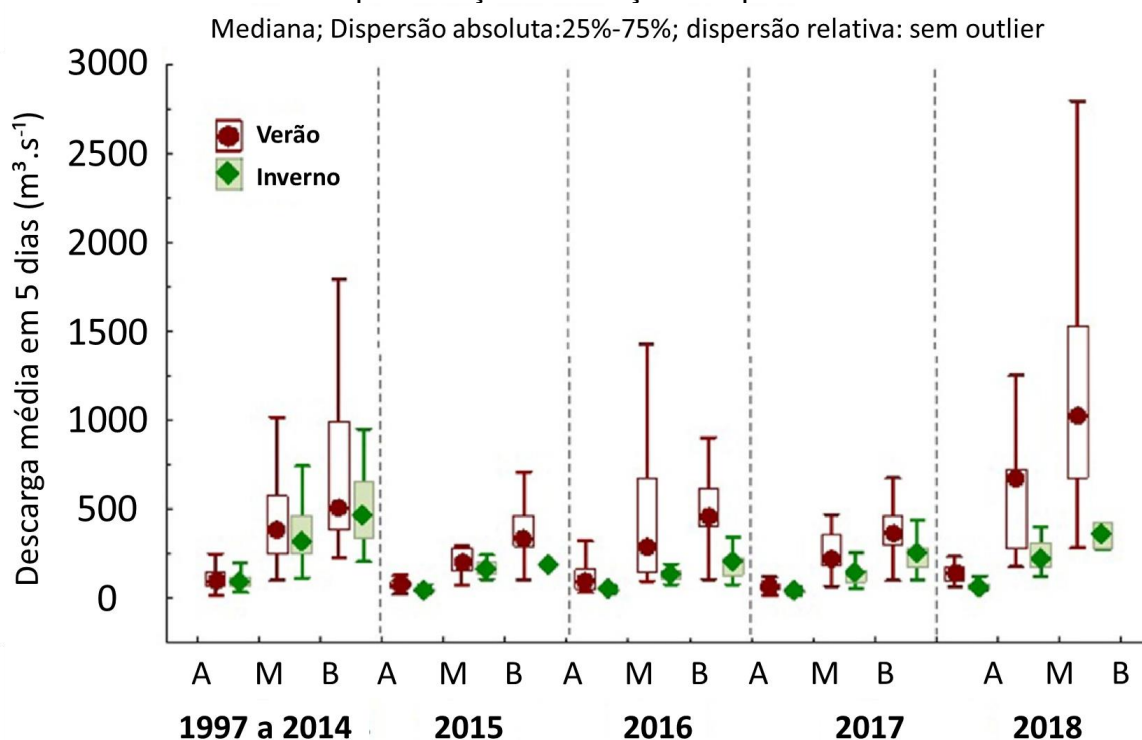
O terreno é bastante acidentado e a bacia pertence à parte do território brasileiro caracterizada pelo “mar de morros”. A presença de declives elevados limita a atividade econômica e a instalação de zona urbana. O relevo rugoso exigiu a criação de um espaço urbano que se concentrou em áreas propensas a inundações, ao longo dos cursos d'água (Ecoplan-lume, 2010).

O curso do Rio Doce possui direções distintas: em sua nascente, em Minas Gerais, até a cidade de Governador Valadares é SSW-NNE, e após esta, até Aimorés a direção muda para NW-SE; e a partir de Aimorés até a foz passa a ser W-E. Sua calha apresenta vários padrões geomorfológicos com seções e ilhas,

meandros, retos e anastomosados, principalmente nos trechos médios. O leito é predominantemente rochoso, nos segmentos alto e médio, já no baixo curso, devido à baixa declividade média, os terraços são feitos principalmente de areia e material misto de argila e areia, a diferença de nível é de cerca de 3 metros, esses terraços são eventualmente inundados durante cheias na estação chuvosa (ANA, 2016).

Devido à grande variação de vazão entre as estações, cerca de 94% da carga de sedimentos em suspensão transportada para a zona oceânica ocorre durante o período 'úmido' (novembro a março), caracterizado por maior vazão mediana,  $965 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , e carga sedimentar de  $133 \times 10^6$  toneladas (CPRM, 2015a) e vazão máxima de  $1500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Aguiar *et al.*, 2020). Já no período 'seco' (abril a outubro), a vazão estimada e a carga de sedimentos em suspensão são de aproximadamente  $368 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $10 \times 10^6$  toneladas, respectivamente (CPRM, 2015a). Após o rompimento, a vazão exhibe tendência de maior aumento na região do baixo curso no período de verão, e esta está relacionada ao transporte de sedimentos em suspensão (Kutter, 2023), como exhibe a Figura 3.

Figura 3 - Vazões médias observadas para cada setor do Rio Doce, categorizadas por estação e variação temporal.



Fonte: Modificado de Kutter (2023).

Muitas atividades econômicas e a ocupação humana da bacia hidrográfica contribuíram para um histórico de poluição por metais no rio Doce e seus afluentes (Santolin *et al.*, 2015; Reis *et al.*, 2017), e influenciando também as concentrações de metais na plataforma continental adjacente, que é o destino final da descarga fluvial.

Reis *et al.*, 2017, analisando afluentes do Rio Doce descreveram teores elevados de metais como chumbo, cobre, zinco e cromo na bacia, destes, segundo os autores, zinco e cobre estão relacionados à litologia local, e os demais relacionados às atividades de mineração, como chumbo, o níquel está ligado à contaminação agrícola na área.

Foi encontrado potencial de biodisponibilidade, de acordo com as análises, para Pb, Cu e Ni na plataforma continental do Rio Doce, em sedimentos coletados pré-desastre, a mobilidade do metal traço (do mais para o menos biodisponível) em extrações químicas foi  $Pb > Ni > Cu > Zn > Cr$  e em sedimentos pós-desastre mudou, com o cobre apresentando a maior mobilidade entre os elementos estudados:  $Cu > Pb > Ni > Zn > Cr$ , o cromo, no entanto, continuou a ser o elemento com menor mobilidade (Aguiar *et al.*, 2020). Esses elementos possuem assinatura litológica do material da bacia hidrográfica composto por metabasaltos e xistos (Santolin *et al.*, 2015; Reis *et al.*, 2017).

Antes do rompimento da barragem de Fundão, já haviam relatos de contaminação por elementos traço, como Arsênio (As), que está presente em minerais como Arsenopirita ( $FeAsS$ ), ou como impureza na Pirita ( $FeS_2$ ), e esse elemento, As, pode chegar a ter concentrações até 3.000 vezes maior que o ouro (Au), que era o principal metal extraído na região do Quadrilátero Ferrífero (QF), onde se localiza a barragem de Fundão (Davila *et al.*, 2020).

Na citada barragem, a rocha na qual se extrai o minério chama-se itabirito, tendo como principais minerais: quartzo, hematita, goethita, muscovita e caulinita, na barragem os principais minerais dos rejeitos, são o quartzo e a hematita, que explicam altos teores de  $SiO_2$  e Fe em análises realizadas por (Christofaro *et al.*, 2016; Selmi; Lagoeiro; Endo, 2009).

Quanto ao teor de metais pesados, estudos revelam irregularidade na distribuição dos mesmos ao longo do curso do Rio Doce e seus afluentes afetados pelos resíduos, indicando a mistura dos resíduos com os sedimentos da bacia do

Rio Doce, e exibindo remobilização de sedimentos previamente contaminados que estavam até então soterrados (Kossoff *et al.*, 2014; Queiroz *et al.*, 2018; Christofaro *et al.*, 2016).

Hatje *et al.*, 2017, mostram contaminação por As em locais não atingidos pelos resíduos de mineração ao longo do QF, devido à atividade mineradora na região desde o século XVII, sendo que até a atualidade existem garimpos na região, o que contribui para o enriquecimento de metais como Ba, Cr, Cu, Mn e Zn nas cabeceiras do rio Gualaxo do Norte, afluente do Rio Doce no qual foram lançados os resíduos da Barragem de Fundão.

Detritos menores e partículas de sedimentos e outros detritos carregados pela ruptura atingiram a foz do rio e o Oceano Atlântico depois de atravessar 670 quilômetros (Richard *et al.*, 2020).

O material liberado da barragem do Fundão, inicialmente causou erosão nas margens do rio e remobilização de sedimentos devido à alta velocidade do fluxo. Uma quantidade significativa de material foi depositada nos canais, várzeas e alguns afluentes do Gualaxo do Norte, Rio do Carmo e Rio Doce até atingir a Barragem de Candonga da Usina Hidrelétrica Risoleta Neves. Outras barragens no sistema do Rio Doce retardaram o fluxo e fizeram com que os sedimentos se acumulassem (Figueiredo *et al.*, 2020).

Mesmo assim foram apenas dezesseis dias para os resíduos da barragem do Fundão chegarem na foz do Rio Doce, em Linhares-ES, o Quadro 1 mostra o tempo gasto para a pluma de resíduos de mineração chegar nas barragens presentes no curso do Rio Doce.

Quadro 1 - Data em que a pluma de resíduos de mineração chegou e distância relativa à barragem de cada ponto.

| Local                                | Setor Rio Doce | Data                   | Distância do acidente |
|--------------------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|
| Hidrelétrica Risoleta Neves/Candonga | Alto           | 06 De novembro de 2015 | ~ 65 km               |
| Cachoeira dos Óculos                 | Alto           | 07 De novembro de 2015 | ~ 100 km              |
| Município de Belo Oriente            | Médio          | 08 De novembro de 2015 | ~ 160 km              |
| Hidrelétrica de Baguari              | Médio          | 09 De novembro de 2015 | ~ 200 km              |

| Local                                    | Setor Rio Doce | Data                   | Distância do acidente |
|--|----------------|------------------------|-----------------------|
| Município de Governador Valadares        | Médio          | 09 De novembro de 2015 | ~ 220 km              |
| Município de Tumiritinga                 | Médio          | 10 De novembro de 2015 | ~ 240 km              |
| Município de Conselheiro Pena            | Médio          | 11 De novembro de 2015 | ~ 280 km              |
| Hidrelétrica de Aimorés                  | Médio          | 12 De novembro de 2015 | ~ 300 km              |
| Município de Baixo Guandu                | Baixo          | 16 De novembro de 2015 | ~ 310 km              |
| Hidrelétrica Mascarenhas                 | Baixo          | 16 De novembro de 2015 | ~ 350 km              |
| Município de Colatina                    | Baixo          | 19 De novembro de 2015 | ~ 520 km              |
| Município de Linhares (Oceano Atlântico) | Baixo          | 21 De novembro de 2015 | ~ 663 km              |

Fonte: Modificado de Kutter (2023).

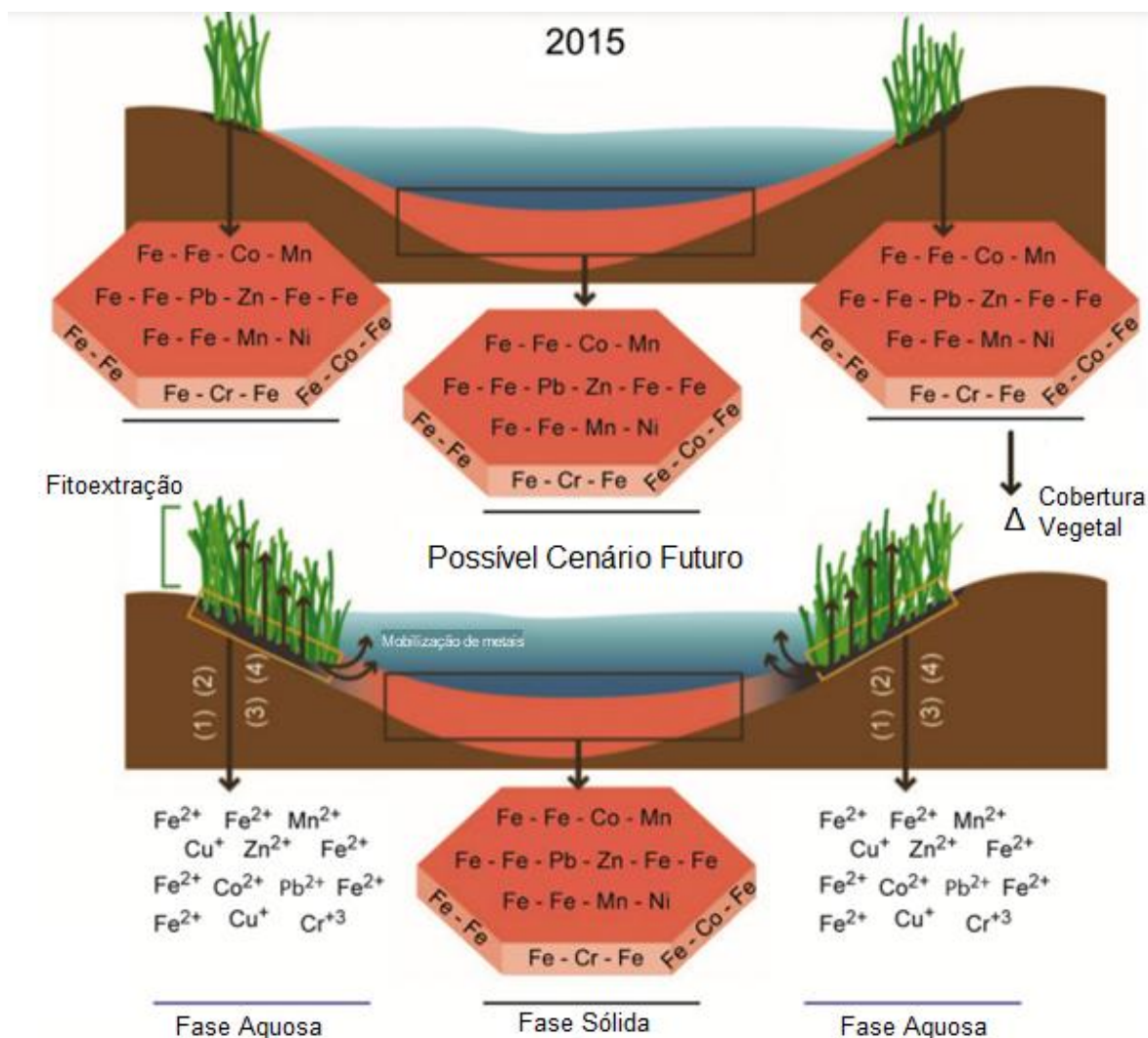
Ao chegar no oceano, os resíduos, compostos principalmente por materiais finos, na fração lama, atingiram a Reserva Biológica, REBIO, de Comboios e a Área de Proteção Ambiental, APA, Costa das Algas e Refúgio da Vida Silvestre, REVIS, de Santa Cruz, 26 km e 42 km ao sul, respectivamente, ficando no centro das regiões afetadas. Outras zonas costeiras protegidas mais ao sul não foram tocadas, pois o caminho da pluma para o sul se desprende da costa pela cidade de Vitória-ES e continua até o estado do Rio de Janeiro, por volta da latitude 22° S (Marta-Almeida *et al.*, 2016).

É possível que os resíduos provenientes da Barragem de Fundão, aqueles que não forem levados para o mar, venham a se incorporar ao solo da região, utilizando-se de técnicas de manejo, tornando assim de grande valia o conhecimento das propriedades de sorção do novo material presente (Almeida *et al.*, 2018).

Queiroz *et al.* (2018) estudaram a lama de resíduos na região estuarina do Rio Doce para analisar o conteúdo de metais presentes e sua disponibilidade para o meio, observando aumento em metais pesados, acima dos níveis permitidos pelo CONAMA (2009). O Mn teve aumento de 24 vezes, comparando-se com estudos pretéritos ao desastre (Gomes *et al.*, 2017), Zn e Cu aumentaram mais de 200 vezes. Também demonstraram alta correlação do Ferro com os outros metais. E

este ferro na sua forma  $Fe^{3+}$  quando é reduzido para  $Fe^{2+}$  através da ação microbiana, Redução Microbiológica do Ferro (MRFe), passa a alterar a biodisponibilidade de metais traços adsorvidos nos óxidos desse metal, que na segunda forma é solúvel e na primeira, não, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Esquema exibindo como os metais presentes nos resíduos de mineração depositados no leito do Rio Doce podem se tornar biodisponíveis.



Fonte: Modificado de QUEIROZ *et al.* (2018).

Duarte *et al.* (2021) constataram que os níveis de Cd e As ficaram acima do preconizado pela resolução CONAMA, 2012, estando o Cd diretamente relacionado à lama proveniente do desastre ambiental, sendo que a quantidade de material fino teve um aumento considerável, introduzindo uma crosta ferruginosa nos sedimentos do Rio Doce. Paralelamente, essas partículas finas de resíduos de mineração contêm altas

quantidades de Fe, Al e Mn, estão associadas aos minerais caulinita, hematita e goethita, e têm potencial de sorção e dessorção de metais traços, que podem causar problemas ao ambiente (Duarte; Neves; Oliveira, 2023).

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

O presente trabalho seguiu uma metodologia similar à adotada por Duarte *et al.* (2021), no quesito de Coleta de Amostras, Análise Granulométrica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Caracterização Química Total (Fluorescência de Raios X), Caracterização Mineralógica (Difratometria de Raios-X) e Extração Química SemiTotal. Complementarmente à Extração Química Sequencial em sedimentos e resíduos de mineração, a fim de quantificar os metais presentes nos sedimentos e qual o grupo de afinidade química que esses metais têm mais afinidade.

### **4.1 COLETA DE AMOSTRAS**

A seleção de pontos para amostragem baseia-se na mesma malha empregada nas coletas realizadas por Martins (2013), que coletou na estação seca de 2013, antes do rompimento da barragem, e por Duarte *et al.* (2021), que coletaram na estação de 2016, após o rompimento, no curso do Rio Doce na sua porção capixaba, desde Aimorés (MG) até a sua foz em Linhares (ES). A partir da definição da malha de amostragem, no período de 12 a 14 de abril de 2022, foram coletadas amostras de sedimentos fluviais, arenosos, e de resíduos minerários misturados com os sedimentos, depositados na planície aluvionar do Rio Doce, material mais fino, cerca de seis anos após o rompimento da barragem de Fundão (MG).

Foi realizada uma campanha no final da estação úmida, em que foram coletadas amostras dos sedimentos por meio da inserção de tubos PVC de 60 mm de diâmetro e 1 m de profundidade, que foram tampados e guardados até sua abertura para preparação das amostras. Os resíduos de mineração foram coletados em superfície com o auxílio de uma pá de aço inoxidável revestida por plástico e armazenados em sacos *zip-lock*.

### **4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA**

Para a análise granulométrica, conforme adotado por Duarte *et al.* (2021), os sedimentos foram homogeneizados e secos em estufa a 60° C por 24 horas. Cerca de 200 g de cada amostra foram peneirados com o auxílio de agitador por 10

minutos na frequência de 15 Hz. O agrupamento de peneiras utilizado compreendeu as seguintes faixas granulométricas, em mesh: 4 (4,75 mm), 9 (2,00 mm), 14 (1,18 mm), 35 (0,425 mm), 60 (0,250 mm), 115 (0,125 mm) e 200 (0,075 mm). A fração retida em cada peneira foi pesada e tabulada para geração de gráficos de frequência.

As frações granulométricas das amostras de resíduo foram quantificadas em sedígrafo ou granulômetro a laser *Malvern-Mastersizer 2000* na Base Oceanográfica da UFES em Santa Cruz, na cidade de Aracruz-ES. A preparação das amostras para essa análise foi feita da seguinte forma: após o quarteamento foram separados 60 g de cada amostra para secagem em estufa a 60° C por 24 horas.

As alíquotas secas foram destorroadas e transferidas para beakers onde foram adicionados 200 mL de água deionizada, sendo efetuada em seguida a passagem da mistura em peneira com abertura de 0,063 mm, bem como a pesagem das frações retida e passante. As frações passantes foram armazenadas em beakers para decantação e a retirada da água foi feita por sucção, enquanto os resíduos retidos foram novamente secos em estufa e posteriormente pesados. Para eliminação da matéria orgânica presente na fração passante foi adicionado peróxido de hidrogênio até o fim da reação exotérmica. Por fim, foram adicionados 200 mL de água deionizada ao material para decantação.

As etapas de retirada da água por sucção e adição de 200 mL de água deionizada e decantação foram repetidas três vezes. Então, os resíduos finais foram secos em estufa a 60° C por 24 horas e submetidos à análise em granulômetro a laser, que abrangeu o intervalo granulométrico de 0,063 mm a 0,00001 mm. Já o material retido na peneira com abertura de 0,063 mm, depois de seco, foi peneirado com o auxílio de agitador por 10 minutos na frequência de 15 Hz, utilizando o mesmo agrupamento de peneiras empregado na análise dos sedimentos, com intuito de separar as frações arenosas.

Com os dados obtidos foram elaboradas curvas granulométricas acumuladas no Excel, que foram comparadas às curvas referentes ao trabalho de Duarte *et al.* (2021).

#### **4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Doze amostras foram selecionadas para análise por MEV, seis de sedimentos fluviais e a mesma quantidade de amostras de rejeito de mineração, sendo as amostras denominadas: L2; L4; L6; L7; L8; L12; P2; P4; P6; P7; P8 e P12, conforme se observa na Figura 1, a nomenclatura foi definida como “L” adicionando o número do ponto, para os supostos resíduos de mineração, e “P” adicionando o número do ponto, para os sedimentos fluviais.

A seleção dos sedimentos a serem analisados foi feita com base no teor de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) conforme indicado pela tecnologia de fluorescência de raios X. As amostras foram divididas em quatro partes e aproximadamente 100 g de cada amostra foram secas em estufa a 45 °C por 24 horas. Após a trituração, lotes típicos de 1 g foram metalizados em banho de ouro e expostos a um MEV modelo JSM-IT200, no Departamento de Ciências Florestais no Campus da UFES em Jerônimo Monteiro, em várias ampliações, variando de 40 a 4.000 vezes.

#### **4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA TOTAL**

Seguindo a metodologia proposta por Duarte *et al.* (2021), as amostras foram quarteadas, secas em estufa a 60° C por 24 horas e tamisadas em peneira com abertura de 2,00 mm. Alíquotas representativas passantes foram maceradas em almofariz de ágata e passadas por completo em peneira com abertura de 0,090 mm. Cerca de 4 g de cada amostra de pó solto foram enviadas para análise em equipamento de fluorescência, da marca *Bruker*, modelo *S8Tiger*, no Laboratório de Geoquímica, da UFES, campus de Alegre, com semicondutor Si (Li) e raios X de 50 kV e 30  $\mu\text{A}$ , e varredura de leitura do elemento sódio até o urânio.

A partir dos dados químicos foram confeccionados gráficos do tipo pizza no Excel, gerados a partir dos teores médios de cada elemento químico, e gráficos de dendrograma, que exibem a relação entre os elementos, no software Minitab 19. Estes dados também foram comparados com os outros dados químicos presentes na literatura.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

As amostras de sedimento, quarteadas e secas em estufa, foram tamisadas em peneira com abertura de 0,075 mm, para a obtenção da fração mais fina possível significativa para a análise, que foi macerada em almofariz de ágata e passada por completo em peneira com abertura de 0,045 mm. Por fim, cerca de 2 g de cada amostra foram acondicionados em *eppendorfs* e enviados para análise.

Já nas amostras de resíduo, também previamente quarteadas e secas em estufa, foram separadas as frações areia, silte e argila, de acordo com EMBRAPA (2017), dispersando-se 20 g de amostra com NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> por 16 horas a 30 rpm em agitador rotativo. A fração areia foi obtida por tamisação, enquanto as frações silte e argila foram separadas por sedimentação e pelo método da pipeta, respectivamente. Com isso, as frações areia e silte foram também maceradas em almofariz de ágata e passadas por completo em peneira com abertura de 0,045 mm.

As amostras foram analisadas em Difratorômetro de Raios X *Rigaku Miniflex*, que utiliza um goniômetro equipado com tubo de cobre, sendo o intervalo de leitura com ângulo 2θ entre 4° e 70°, passo de 0,02° e taxa de varredura de 4°/minuto. Os dados mineralógicos também foram comparados com outros dados presentes na literatura.

#### 4.6 EXTRAÇÃO QUÍMICA SEMITOTAL

As amostras foram homogeneizadas, secas em estufa, destorroadas e passadas em peneira com abertura de 2,00 mm. Alíquotas de 10 g foram maceradas em almofariz de ágata e passadas por completo em peneira com abertura de 0,075 mm, seguindo o mesmo método de Duarte *et al.* (2021).

A digestão nítrica das amostras foi realizada no Laboratório de Química Analítica, (LQA), da UFES no Campus de Goiabeiras e seguiu o previsto na norma EPA 3051A (USEPA, 2007). Foram pesadas 0,50 g de cada material em duplicata, armazenados em tubos de teflon, juntamente com a adição de 9 mL de ácido nítrico 65% (v/v) e 3 mL de ácido clorídrico 37% (v/v), ambos de pureza analítica da marca *Merck®*. As amostras foram então inseridas no forno micro-ondas *MarsXpress*, da empresa CEM, onde a digestão ocorreu por 5 minutos, com uma rampa de

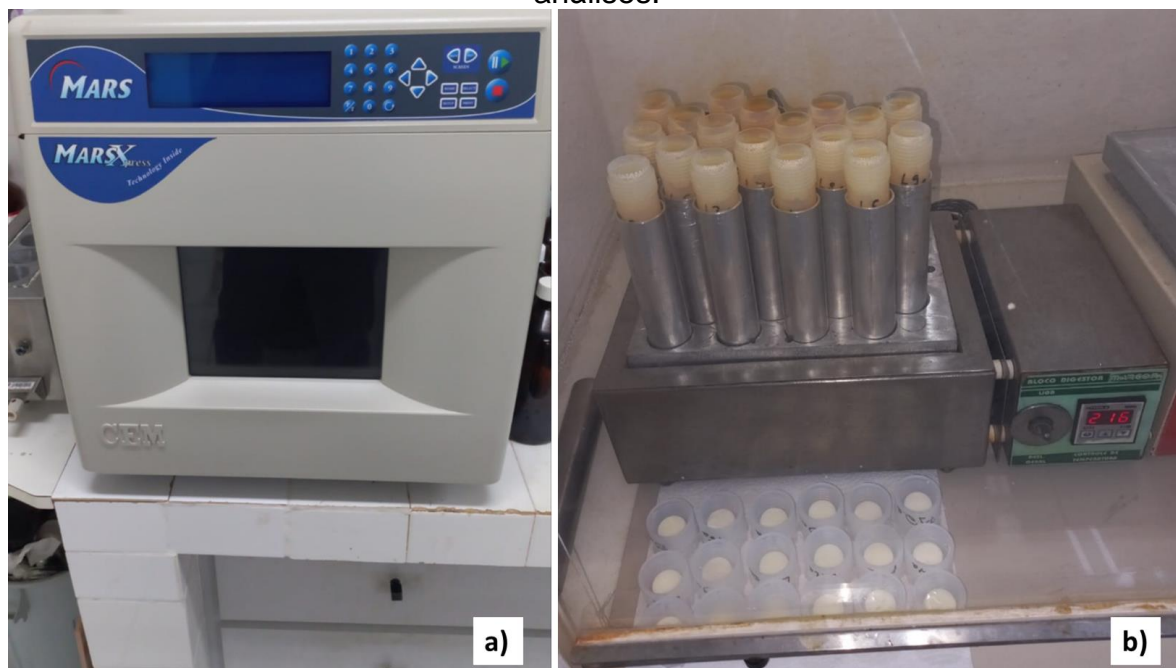
aquecimento de 20 minutos para atingir a temperatura de 170° C, como mostrado na Figura 5a.

Após o resfriamento em temperatura ambiente, foi realizada a digestão em um bloco de alumínio, antes utilizado para tubos pequenos, e foi adaptado para os tubos de teflon utilizados pelo micro-ondas, Figura 6a e Figura 6b, através de uma furadeira vertical e os buracos menores foram preenchidos com uma haste de alumínio torneada na espessura necessária, como exibido na Figura 6b, após 2 horas de digestão na estufa e resfriamento à temperatura ambiente, os eluatos obtidos foram filtrados em papel filtro quantitativo (retenção de partículas: 7-12 µm), transferidos para balões volumétricos aferidos de 25 mL e o volume completado com água deionizada.

As amostras foram diluídas em 5x e a quantificação dos teores presentes foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Foram determinados os teores dos seguintes elementos: As, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn, Ca, K, Mg e P, assim como proposto por CPRM (2015b) e Duarte *et al.* (2021).

Os dados químicos obtidos também foram submetidos à análise estatística em gráficos do tipo *boxplot* e análise de componentes principais (PCA) no software Minitab 19, onde foram comparados com outros dados químicos presentes na literatura, que utilizaram o mesmo método de abertura de amostra.

Figura 5 - (a) Micro-ondas utilizado na primeira etapa da digestão nítrica das amostras. (b) Bloco de alumínio com os tubos de teflon utilizados na segunda etapa da digestão nítrica, esse procedimento é complementar para a realização das análises.



Fonte: Autor (2023)

#### 4.7 EXTRAÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL

As amostras foram homogeneizadas, secas em estufa, destorroadas e passadas em peneira com abertura de 2,00 mm. Alíquotas de 10 g foram maceradas em almofariz de ágata e passadas por completo em peneira com abertura de 0,075 mm.

A extração sequencial seguiu a metodologia proposta por Ure *et al.* (1993), chamada de extração sequencial *European Community Bureau of Reference* (BCR), a partir de fracionamento granulométrico prévio, que apresenta quatro etapas principais para extração de teores de metais trocáveis e fracamente retidos na superfície dos sedimentos; metais ligados aos óxidos de ferro e manganês, instáveis em condições redutoras por mudanças no potencial redox; degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, com o desprendimento dos metais ligados a sulfetos e complexados na matéria orgânica e teores de metais associados à fração residual.

A técnica consiste em pesar aproximadamente 1,00 g de sedimento seco

e adicionar soluções, extratores, sendo sucessivamente 40 mL de Ácido Acético  $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ , em tubos *falcon* de 50 mL e passar por agitação em rotação por 16h, após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 3660 rpm (1500 G), em centrífuga “*Centrifuge 5430 R*” da marca “*ependorf*”, com isso separando-se a fase sólida da fase líquida, que foi armazenada em outro tubo *falcon* de 50 mL e preservada em geladeira para posterior análise.

A etapa seguinte consistiu em adicionar uma solução de 40 mL de Cloridrato de Hidroxilamina  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  com pH 2 reduzido adicionando-se Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) ao resíduo sólido da etapa anterior e passar por agitação em rotação por 16h. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 3660 rpm (1500 G), na mesma centrífuga, com isso separando-se a fase sólida da fase líquida, que foi armazenada em outro tubo *falcon* de 50 mL e preservada em geladeira para posterior análise.

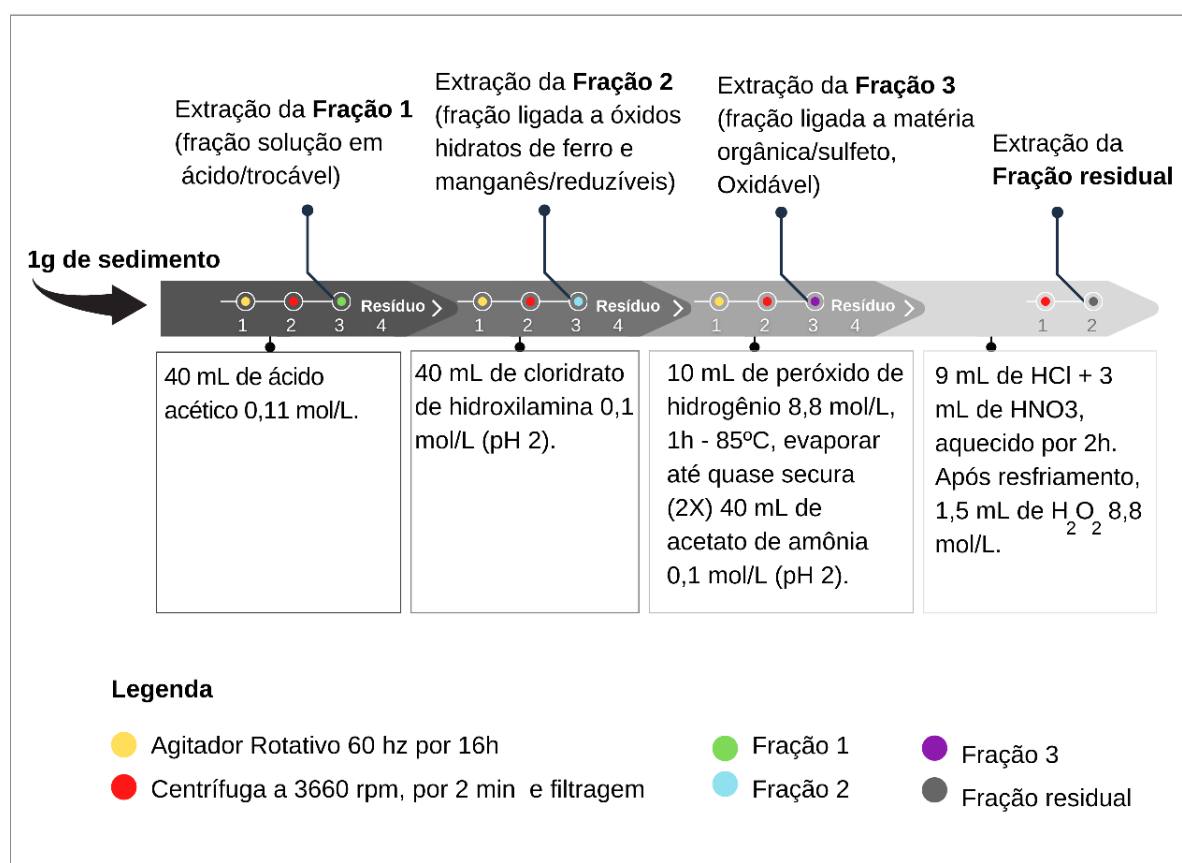
Após, adicionou-se uma solução de 10 mL de Peróxido de Hidrogênio  $8,8 \text{ mol.L}^{-1}$  e foi posto para evaporar em bloco digestor a  $85^\circ \text{ C}$  até quase securo, por duas vezes. Em seguida foi adicionado 40 mL de Acetato de Amônia  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  com pH 2, este reduzido adicionando-se Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), e passaram por agitação em rotação por 16h, após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 3660 rpm (1500 G), na mesma centrífuga, com isso separando-se a fase sólida da fase líquida, que foi armazenada em outro tubo *falcon* de 50 mL e preservada em geladeira para posterior análise.

Em seguida, uma mistura de 9 mL de Ácido Clorídrico (HCl) concentrado, com 3 mL de Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), também concentrado, totalizando 12 mL, tal mistura é denominada Água Régia, foi adicionada ao resíduo sólido da etapa anterior, e passou por aquecimento à  $85^\circ \text{ C}$ , em bloco digestor, por 2h. Após o resfriamento foi adicionado 1,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $8,8 \text{ mol.L}^{-1}$ , as amostras foram centrifugadas a 3660 rpm (1500 G), na mesma centrífuga, com isso separando-se a fase sólida da fase líquida, que foi armazenada em outro tubo *falcon* de 50 mL e preservada em geladeira para posterior análise.

Assim, foram obtidas sucessivamente as frações 1, 2, 3 e 4 (Fração residual), e para quantificação dos teores presentes foi realizada análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em que foram determinados os teores dos seguintes elementos: As, Al, Cd,

Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn, Ca, K, Mg e P, assim como no trabalho da CPRM (2015b). O procedimento pode ser resumido no fluxograma exibido a seguir na Figura 7.

Figura 6 - Etapas de realização da extração química sequencial, método BCR original, cada etapa gera um eluato referente ao respectivo reagente, que posteriormente foram analisados em ICP-OES. Esquema elaborado a partir da metodologia proposta por Ure *et al.* (1993).



Fonte: Autor (2023).

Os extratos referentes a cada Fração (1, 2, 3 e 4) foram submetidos à análise no ICP-OES modelo *Optman 7000 DV* da marca *PerkinElmer*, a fração 4 foi diluída em proporção de 1 para 5 em ácido nítrico bidestilado para evitar problemas de obstrução do indutor de plasma.

Foram utilizadas duas soluções padrões da marca *SpecSol*, Figura 8, para calibração do espectrômetro e posterior realização das leituras dos eluatos obtidos no processo descrito anteriormente.

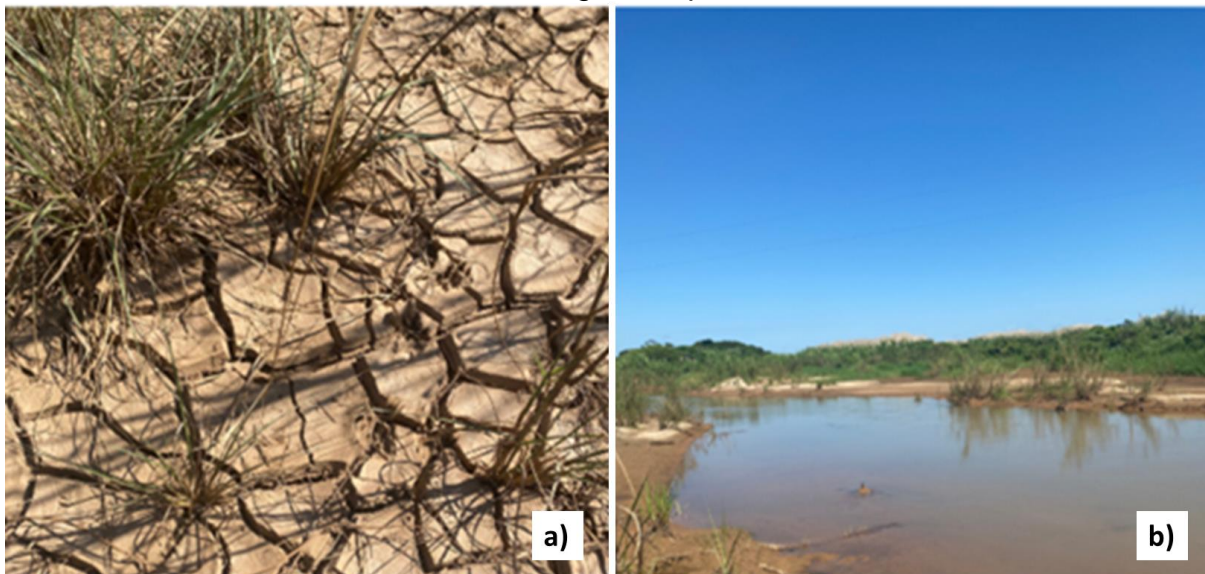
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 COLETA DE AMOSTRAS

Nos pontos P1, P4, P5, P6, P7, P8, P9 e P12, foram coletadas amostras de sedimentos fluviais, porém nos pontos P2 e P3, os bancos de areia estavam submersos, devido à proximidade com a estação chuvosa, não permitindo a coleta de dados. Já os resíduos de mineração não foram coletados apenas no ponto P11, pois a via de acesso estava interditada, e as amostras dos resíduos serão denominadas, neste trabalho, de L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10 e L12.

A formação de espessa camada de lama depositada ao longo dos terraços e áreas fluviais de baixada (Figura 9a e Figura 9b), trazem dificuldade na recuperação ambiental dos locais atingidos por ela, devido ao selamento superficial do solo, sendo essa camada de baixa capacidade de troca catiônica e condição eletropositiva (Santos, 2018; Schaefer *et al.*, 2016; Christofaro *et al.*, 2016; HIRANO, NAGY e FRACAROLLI, 2017). O ponto exibido a seguir, P8 (Figura 10a e Figura 10b), não segue essa tendência, pois nota-se que a vegetação prospera, inclusive, podendo ser observado em imagens de satélite, que serão apresentadas adiante (Figuras 18 e 19).

Figura 7 - (a) Gretas de contração da lama de resíduos de mineração sob camada de areia; (b) margem do canal que se formou após diminuição da vazão do Rio Doce na estação seca, em que se observa ao fundo o local onde foi coletada amostra em 2013 e 2016, que encontra-se tomado por vegetação de médio a grande porte.

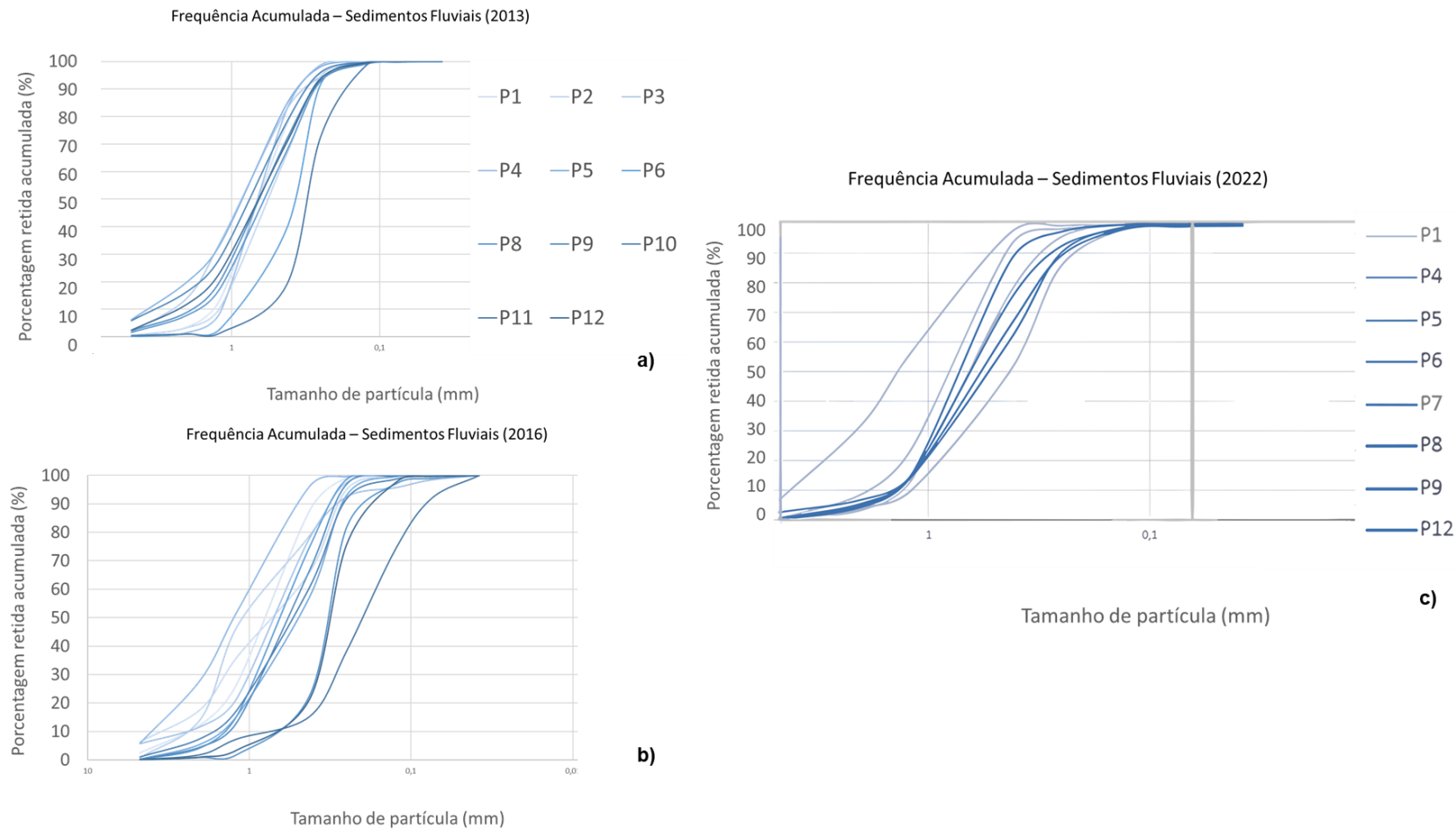


Fonte: Autor (2023).

## 5.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Os gráficos de Frequência acumulada, Figura 11, mostram como predomina a fração areia, nos sedimentos fluviais ao longo dos pontos coletados, demonstrando a alta energia do Rio Doce, e seu poder de transporte e deposição de sedimentos em frações mais grossas. As diferenças que se observam se dão principalmente no ano de 2016, em que há mais variação na granulometria ao longo dos pontos, já nos anos de 2013 e 2022 nota-se menos diferença de granulometria entre os grãos, indicando um selecionamento maior por parte do fluxo fluvial.

Figura 8 - Gráfico de Frequência acumulada para os sedimentos fluviais do baixo Rio Doce, agrupando os dados coletados nos anos 2013 e 2016, no meio da estação seca (julho), e 2022 no fim da estação úmida (abril), exibindo forte presença da fração areia, com pouca participação da fração silte e ausência da fração argila.

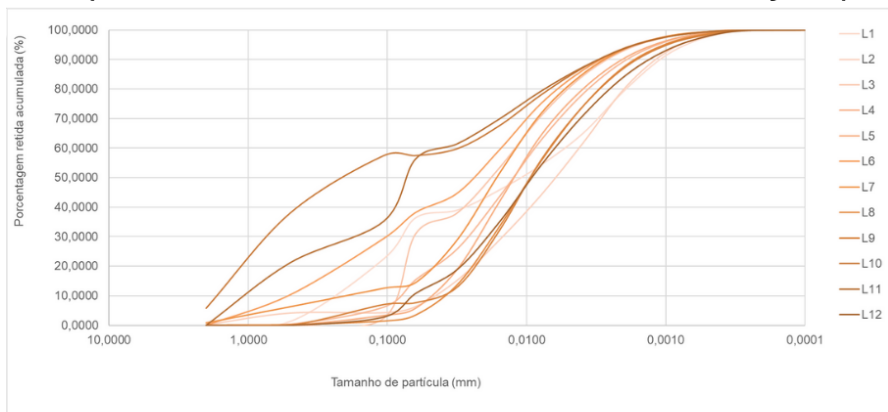


Fonte: Autor (2023).

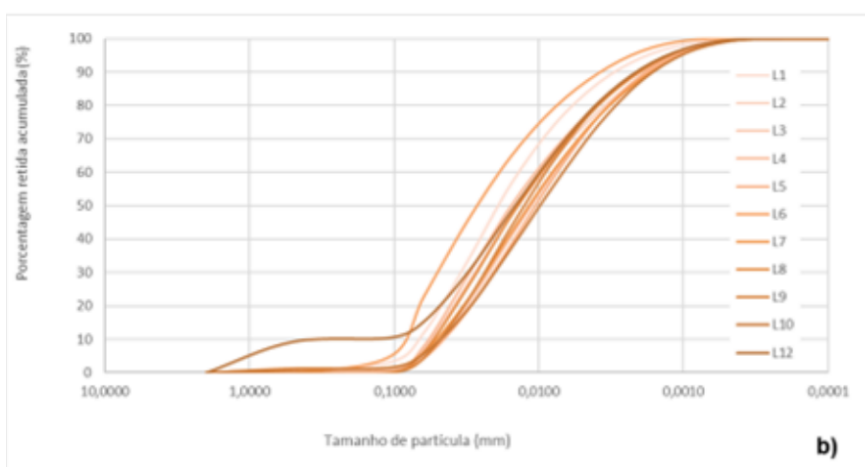
Nos resíduos observa-se a tendência de selecionamento exibida nos sedimentos fluviais, ao comparar o Gráfico de Frequência Acumulada confeccionado com os dados coletados em 2016 e 2022 (Figura 12). Vemos uma variação maior da granulometria areia e argila na análise pretérita, já nas amostras mais recentes, vemos uma concentração da granulometria na fração silte e uma diminuição da fração argila. O que pode indicar uma mistura da fração areia aos sedimentos fluviais no período de cheia, permanência da fração silte na forma de crostas na planície aluvionar, e o transporte da fração argila por suspensão na coluna de água até a foz, no Oceano Atlântico.

Figura 9 - Gráfico de Frequência Acumulada com os resíduos de mineração depositados na planície aluvionar do Rio Doce, é possível observar que em 2016 havia mais variação na granulometria das amostras, contra uma maior proximidade entre o tamanho dos grãos ao longo do rio em 2022.

#### Frequência Acumulada - Resíduos de Mineração (2016)



#### Frequência Acumulada - Resíduos de Mineração (2022)



Fonte: Autor (2023).

A Tabela 1 exibe a granulometria dos sedimentos fluviais, em porcentagem, e evidencia granulometria mediana de Areia média (0,20 a 0,60 mm) para os pontos (P1, P6, P7, P8, P9 e P12), grossa (0,60 a 2,00 mm) (P4) e muito grossa (> 2; < 4,75 mm) para o ponto P5.

Tabela 1 - Granulometria dos sedimentos fluviais, as linhas representam a malha, em mm, da peneira e as colunas representam os pontos de coleta, no Rio Doce, ES, 2022

| Distribuição Granulométrica dos Sedimentos Fluviais (%) |                      |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Tamanho do Grão (mm) | P1    | P4    | P5    | P6    | P7    | P8    | P9    | P12   |
| Cascalho  | 4,75                 | 2,05  | 0,59  | 6,74  | 0,41  | 0,04  | 2,44  | 0,56  | 0,00  |
|   | 2,00                 | 2,00  | 8,23  | 25,57 | 3,77  | 4,76  | 4,29  | 5,09  | 4,25  |
| Areia Grossa  | 1,18                 | 1,80  | 15,92 | 24,81 | 6,16  | 10,78 | 8,39  | 9,57  | 11,50 |
|   | 0,425                | 41,46 | 67,83 | 39,61 | 40,15 | 58,77 | 45,87 | 50,52 | 71,74 |
| Areia Média   | 0,25                 | 35,65 | 5,42  | 2,20  | 35,36 | 17,93 | 29,21 | 23,45 | 9,55  |
| Areia fina  | 0,125                | 12,12 | 1,60  | 0,44  | 12,57 | 5,89  | 8,66  | 9,18  | 2,34  |
|   | 0,075                | 1,90  | 0,25  | 0,06  | 0,77  | 0,69  | 0,04  | 0,43  | 0,13  |
| Areia muito fina  | 0,038                | 0,85  | 0,04  | 0,57  | 0,28  | 0,17  | 0,35  | 0,22  | 0,40  |

Fonte: Autor (2023).

O Quadro 2 apresenta os resultados obtidos utilizando os fatores adotados para interpretação de dados sedimentares propostos por Folk e Ward (1957), compilados por Blott e Pye (2001) no *software* GRADISTAT, pois são formas descritivas que se relacionam com as características dos sedimentos ao invés de valores numéricos obtidos puramente por cálculos matemáticos.

Esses dados evidenciam que o rio permanece com alta energia, tendo capacidade de carrear sedimentos na fração areia média e grossa. O grau de selecionamento mostra que estão em processo de reformulação, associado à época na qual foi coletado, abril de 2022, próximo à estação chuvosa, época em que o nível começa a baixar. A assimetria positiva indica tendência a

granulometrias mais finas, e a negativa, tendência para grossas. No geral, a tendência do rio está em partículas medianas, que é o caso, areia média para os sedimentos fluviais e silte para os resíduos.

Quadro 2 - Resultados provenientes das análises estatísticas em sedimentos, ponto a ponto, conforme os critérios adotados por Blot e Pye, 2001, os fatores indicam características do sistema fluvial, como a Granulometria Mediana, Grau de Selecionamento, Assimetria e Curtose.

| Amostra | Granulometria Mediana | Grau de Selecionamento    | Assimetria     | Curtose                   |
|---------|-----------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| P1      | Areia Média           | Moderadamente Selecionado | Positiva       | Muito Leptocúrtica        |
| P4      | Areia Grossa          | Moderadamente Selecionado | Muito Positiva | Extremamente Leptocúrtica |
| P5      | Areia Muito Grossa    | Pouco Selecionado         | Simétrico      | Muito Platicúrtica        |
| P6      | Areia Média           | Moderadamente Selecionado | Pouco Negativa | Muito Leptocúrtica        |
| P7      | Areia Média           | Moderadamente Selecionado | Pouco Negativa | Extremamente Leptocúrtica |
| P8      | Areia Média           | Moderadamente Selecionado | Pouco Negativa | Muito Leptocúrtica        |
| P9      | Areia Média           | Moderadamente Selecionado | Pouco Negativa | Muito Leptocúrtica        |
| P12     | Areia Média           | Bem Selecionado           | Positiva       | Extremamente Leptocúrtica |

Fonte: Autor (2023).

A curtose indica a forma de transporte dos sedimentos, sendo que a tendência à leptocúrtica indica que são afetados por corrente de fundo, ou algum evento deposicional que tenha removido alguma fração, tal evento pode ser o carreamento das frações mais finas em suspensão, a platicúrtica indica tendência ao sedimento ser resultado de misturas de populações diferentes; mesocúrtica não fornece consistência para afirmação alguma. Tavares *et al.* (2010), observaram tais parâmetros em um contexto similar, de um rio com padrão entrelaçado, ou seja, de alta energia, mesmo contexto do Rio Doce.

Schaefer *et al.* (2016), Carmo *et al.* (2017) e Queiroz *et al.* (2018) discutiram a eficácia das barragens de água em limitar a passagem de partículas mais grossas do fluxo causado pelo rompimento da barragem do Fundão e a passagem

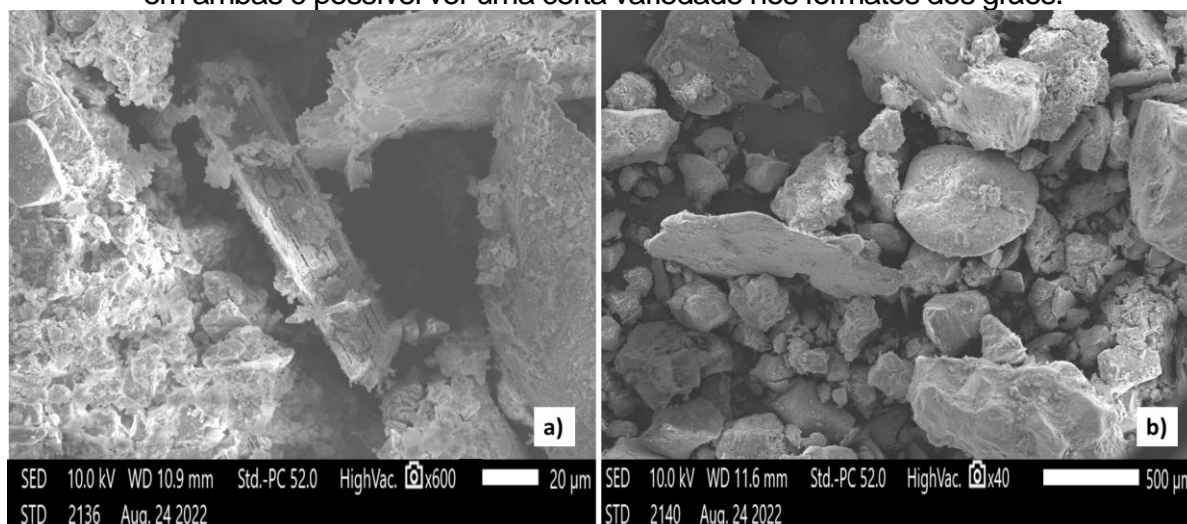
subsequente de apenas pequenas partículas, dado este que corrobora com o carreamento das partículas que estavam no sistema e estão tendendo a seguir o curso do rio até o Oceano.

### 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O imageamento por MEV permite alcançar aumentos de até 4000x nos minerais, por isso somente 1g de amostra pode ser analisada por vez, mesmo assim é possível observar feições características de cada mineral, como as formas em que se agrupam em tal escala, como minerais lamelares, típicos em partículas de minerais presentes nos resíduos de mineração.

Os minerais observados no MEV, para as amostras de resíduos de mineração, apresentam grande variedade nas formas e tamanho dos grãos, mesmo em diferentes ampliações (600x e 40x), passando por microagregados, hábitos lamelares, grãos angulosos e arredondados (Figura 13a e Figura 13b), mostrando que esses resíduos estão sendo incorporados aos sedimentos do rio. Figueiredo *et al.* (2020) observaram essa angulosidade e heterogeneidade nos resíduos de mineração, no entanto sua coleta foi em 2019, uma diferença de 3 anos em retrabalhamento.

Figura 10 - Produto de imageamento em MEV dos resíduos de mineração coletados em 2022, vemos duas imagens, uma com ampliação de 600x (a) e outra com ampliação de 40x, em ambas é possível ver uma certa variedade nos formatos dos grãos.



Fonte: Autor (2023).

Conforme também indicam os dados de granulometria, com selecionamento moderado, exibindo mesmo na escala microscópica a incorporação dos resíduos com

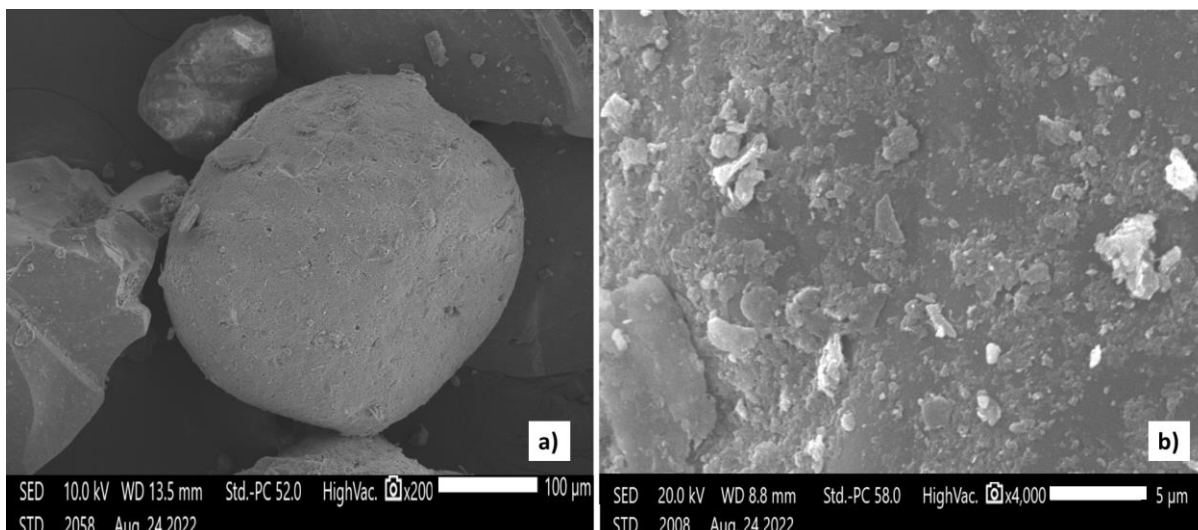
o passar do tempo, sendo as mudanças de estação um fator importante nesse processo, com a diferença de vazão que ocorre nos períodos de inverno e verão, em que há o revolvimento e conseqüente mistura destes materiais, mostrando uma tendência a homogeneização em longo prazo.

Caso as variações nas vazões se mantenham ao longo dos anos, considerando a não ocorrência de novos desastres, que o aporte de sedimentos se mantenha nos níveis pré-desastre e que não haja diminuição drástica nos níveis de chuva na bacia do Rio Doce.

No entanto, Sondermann *et al.* (2022), apontam, através de modelos climáticos, que há uma tendência de aumento de temperatura, diminuição de dias frios ao longo dos anos, podendo a média chegar a 31° C na bacia, e a precipitação diminuindo entre 11 e 15 mm/ano, podendo alterar as vazões, visto que o estudo dá ênfase à parte do estado de Minas Gerais, onde localizam-se as nascentes do Rio Doce.

Os grãos dos sedimentos fluviais exibem, em grande parte, arredondamento, pois estão no sistema fluvial passando pelas variações anuais da vazão do rio, que provocam o constante retrabalhamento dos mesmos, desgastando-os fisicamente. Nas imagens obtidas pelo MEV é possível observar um grão de quartzo com formato bem arredondado, cercado por outros que possuem arestas visíveis na ampliação de 200x (Figura 14a), e uma imagem ampliada 4000x mostrando um outro grão de quartzo (Figura 14b), em que sua aparência em menor ampliação não exibia tais imperfeições em sua superfície.

Figura 11 - Produto do MEV para sedimentos fluviais do Rio Doce, coletados em 2022, evidenciando grãos de quartzo na fração areia em diferentes ampliações: (a) 200x, um grão arredondado e (b) 4000x um grão que aparentava ser homogêneo em outra ampliação, exhibe pequenas placas soltando-se, como resultado do intemperismo físico atuante sobre ele.



Fonte: Autor (2023).

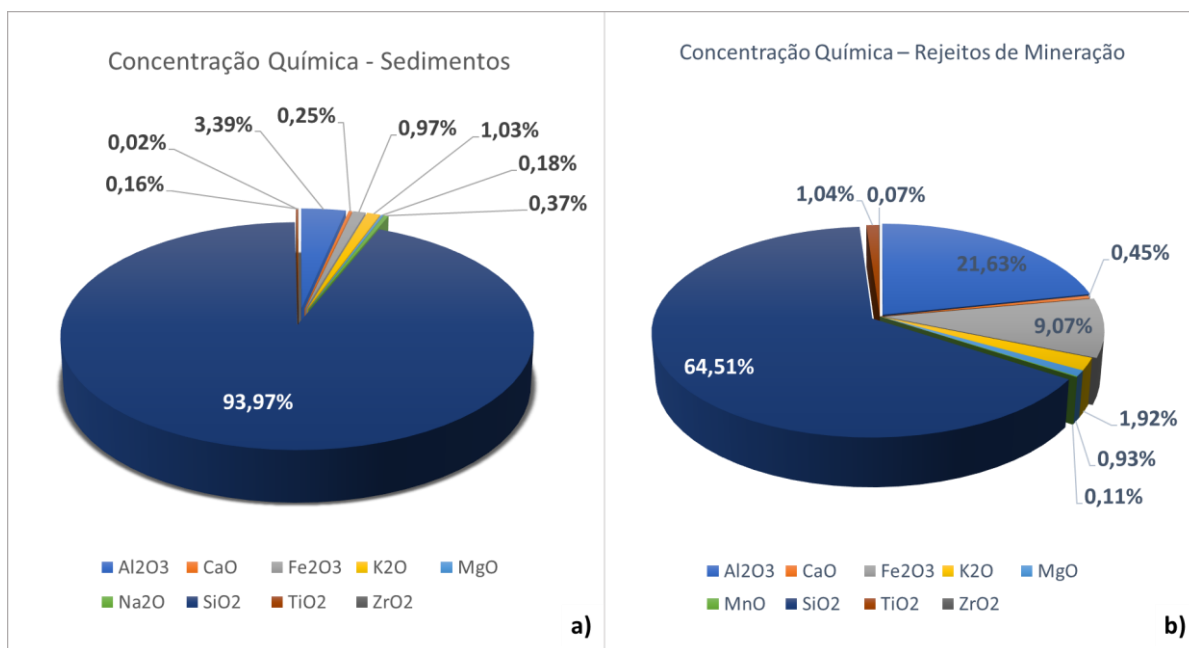
Duarte *et al.* (2021), compararam os sedimentos coletados antes e após o desastre e observaram que os rejeitos aderem em algumas partículas dos sedimentos, como observado na Figura 13b, um grão arredondado, possivelmente de quartzo, com resíduo aderido no mesmo.

#### 5.4 ANÁLISE QUÍMICA TOTAL

Os dados dos sedimentos fluviais depositados na planície aluvionar do Rio Doce, coletados em abril de 2022 apresentam em sua composição teores médios relevantes de silício (93,97%), alumínio (3,39%), ferro (0,97%) e potássio (1,03%), e teores menores que 2% de cálcio (0,25%), titânio (0,16%), magnésio (0,18%) e outros elementos químicos (0,23%). Os resíduos de mineração tiveram como mais abundante o silício (64,51%), alumínio (21,63%), ferro (9,07%), potássio (1,92%), titânio (1,04%), magnésio (0,93%), Cálcio (0,45%), manganês (0,11%) e outros elementos (0,34%) (Figura 15a e Figura 15b).

Análises anteriores dos rejeitos apontam para aumento no teor de Ferro e Alumínio nos sedimentos do Rio Doce, fortemente associadas aos rejeitos de mineração, associados aos minerais Goethita e Caolinita (Duarte, Neves e Oliveira, 2023; Figueiredo *et al.*, 2020).

Figura 12 - Composição química média dos sedimentos fluviais (a) e dos resíduos de mineração (b), ambos coletados em abril de 2022.



Fonte: Autor (2023).

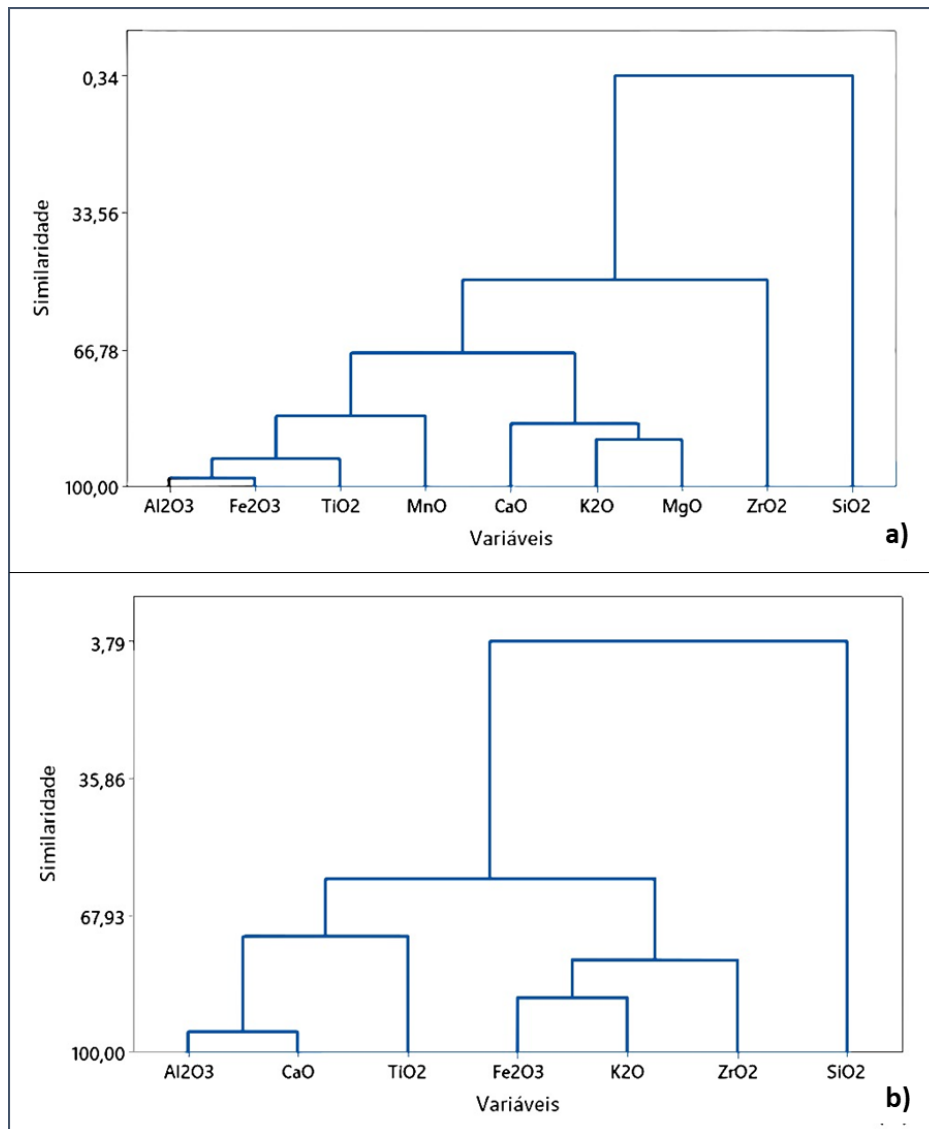
Estes dados mostram um aumento no teor de silício nos sedimentos, saltando de 73,14% e 63,41% nos sedimentos fluviais pré (2013) e pós (2016) desastre, respectivamente, para 93,97%, isso pode ser causado pela granulometria maior dos sedimentos, que tende a ter mais quartzo, um mineral com maior resistência ao intemperismo físico e químico.

O alumínio e o ferro também tiveram diferenças significativas passando, respectivamente, de 12,61% e 6,69%, pré e 18,46% e 11,81% pós, para 3,39% e 0,97% em 2022. Um fator que pode estar associado a este dado é o carreamento das frações mais finas que tendem a conter minerais ricos em alumínio e ferro.

Os sedimentos fluviais (Figura 16a) apresentaram dois agrupamentos primários, e devido à alta quantidade de silício, ele fica isolado, dentre os agrupamentos com alta similaridade pode observar entre o alumínio e o ferro, os mais similares desse grupo, podendo indicar a mistura, mesmo que em pequena quantidade dos resíduos aos sedimentos fluviais, e estes com o titânio, em um nível inferior de similaridade, contudo ainda alto, este grupo e em mais um nível abaixo, com manganês, fazendo um grupo com similaridade na casa de 80. Um segundo grupo, com cálcio tem alta similaridade com potássio, que tem alta similaridade com magnésio, estes elementos estão presentes em minerais dos resíduos de mineração, e ambos com o zircônio.

Os resíduos de mineração (Figura 16b) apresentam dois agrupamentos primários, no qual o silício fica isolado, dentre os agrupamentos com alta similaridade pode observar entre o alumínio e o cálcio, presentes nos minerais dos resíduos, e destes com o titânio. No segundo grupo, o ferro tem alta similaridade com potássio, ambos presentes nos minerais dos resíduos de mineração, como hematita, goethita e muscovita, assim como observado por Christofaro *et al.* (2016), e ambos em um nível menor de similaridade, com o zircônio, que provavelmente é proveniente das rochas cristalinas da bacia do Rio Doce, e os dois grupos com o silício, que é o mais abundante da assembleia mineral, pois ele está presente em vários minerais, como quartzo, caulinita, muscovita, também mostrando que uma parte significativa dos resíduos está indo para o oceano e há enriquecimento de silício nos resíduos de mineração, visto que os minerais de ferro, óxidos e hidróxidos, hematita e goethita, são mais solúveis em água e têm essa tendência.

Figura 13 - Agrupamentos entre elementos químicos presentes nos sedimentos fluviais (a) e resíduos de mineração (b), coletados em abril de 2022.



Fonte: Autor (2023).

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

Os minerais encontrados nos rejeitos de mineração, nas frações argila, silte e areia, foram: quartzo, muscovita, rutilo, flogopita, gibisita, anortita, caolinita, albita, hematita, biotita e goethita. Nos sedimentos fluviais: Quartzo e muscovita.

A maior parte das frações de areia, silte e argila associadas aos resíduos depositados na parte capixaba da planície de inundação do Rio Doce é consistente com o que encontraram Silva *et al.* (2016), Schaefer *et al.* (2016), Almeida *et al.* (2018), Queiroz *et al.* (2018) e Figueiredo *et al.* (2020), em resíduos depositados em diferentes locais do Rio Doce sem fracionamento granulométrico

prévio. Minerais de ferro encontrados nos vestígios, como hematita e goethita, e caulinita como mineral argiloso, estão associados ao minério, enquanto muscovita, quartzo e gibbsita parecem estar mais associados aos sedimentos fluviais, isso corrobora com a hipótese de assimilação desse material por parte do arcabouço sedimentar do Rio doce.

Minerais de ferro, como hematita e goethita, estão associados a partículas finas e níveis relativamente mais altos do que muscovita e caulinita. Isso indica um potencial de interação maior, dado um tamanho de partícula menor e, portanto, uma área de superfície específica maior. (Deschamps *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2007; Ksakas *et al.*, 2018). Majoritariamente, os óxidos e hidróxidos de ferro (Basílio *et al.*, 2005) e argilominerais como a caulinita (Sposito *et al.*, 1999; Ksakas *et al.*, 2018) possuem alta capacidade de adsorção/dessorção de espécies químicas, como, por exemplo, os metais pesados (Uddin, 2017).

Análises realizadas por Christofaro *et al.* (2016) evidenciam a composição mineralógica do rejeito derramado no rio pela barragem de Fundão como sendo formada principalmente por quartzo, hematita, goethita, muscovita e caulinita, essa mineralogia é compatível com o observado pelos autores (Apêndice B), além de exibir em algumas amostras, a mistura de minerais característicos dos sedimentos preexistentes com os resíduos de mineração, hematita e muscovita, por exemplo.

## **5.6 EXTRAÇÃO QUÍMICA SEMITOTAL**

### **5.6.1 Resolução Conama**

O procedimento de extração química semitotal, método 3051A (USEPA, 2007), compara os níveis de classificação do material a ser dragado em água doce (Níveis 1 e 2) definidos pela resolução CONAMA 454 (CONAMA, 2012).

Em relação à normativa legal (CONAMA, 2012) os resultados mostraram para cada elemento, em relação à normativa legal os níveis mínimos e máximos obtidos através da extração química semitotal (Tabela 2).

Tabela 2 - Teores dos elementos extraídos e os valores referência da legislação vigente

| Elemento<br>(mg/kg) | Sedimentos        |                       | Resíduos          |                     | CONAMA. 2012<br>(Nível 1 e 2) |
|---------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------|
|                     | (Duarte,<br>2022) | Sedimentos<br>(atual) | (Duarte,<br>2022) | Resíduos<br>(atual) |                               |
| As                  | 5-15              | 4-5                   | 10-20             | 4,5-7,7             | 5,9-17,0                      |
| Cd                  | 1-4               | 7,5-9                 | 2-7               | 8,5-14,5            | 0,6-3,5                       |
| Cr                  | 15-45             | 22-37                 | 50-75             | 8,5-14,5            | 37,3-90,0                     |
| Cu                  | 5-20              | 48-58                 | 20-35             | 60-97               | 35,7-197,0                    |
| Ni                  | 5-15              | 6-12                  | 15-21             | 0-40                | 18,0-35,9                     |
| Pb                  | 5-35              | 0-33                  | 20-50             | 50-145              | 35,0-91,3                     |
| Zn                  | 25-50             | 28-52                 | 60-65             | 90-210              | 123,0-315,0                   |

Fonte: Autor (2023).

O As tanto os sedimentos arenosos, quanto os resíduos de mineração apresentaram teores abaixo do nível 1 da resolução CONAMA;

O Cd tanto os sedimentos, quanto os resíduos apresentaram teores acima da citada norma;

O Cr nos sedimentos fluviais, ficou abaixo do previsto pela resolução CONAMA, já nos resíduos, ficou acima do nível 2;

O Cu ficou entre os níveis 1 e 2 da norma, valendo ressaltar que nos resíduos os teores foram maiores;

O Ni ficou abaixo do nível 1 nos sedimentos fluviais e entre os níveis 1 e 2 nos resíduos;

O Pb nos sedimentos fluviais ficou abaixo do nível mais baixo da normativa, já nos resíduos, ficou acima do nível 2;

O Zn apresentou valores abaixo do nível 1 nos sedimentos fluviais e entre os níveis 1 e 2 nos resíduos.

Os resíduos apresentaram maiores teores que os sedimentos em quase todos os elementos da normativa, exceto pelo Cromo. No estudo de Duarte *et al.* (2021), isso não ocorre, e os teores são bem diferentes, podendo os teores desse metal não estar ligados aos resíduos de mineração. Nos demais, o Arsênio teve ligeira diminuição em relação ao trabalho de Duarte *et al.* (2021), Cádmiio, Cobre, Níquel e Chumbo, tiveram aumento nos teores tanto nos

sedimentos arenosos, quanto nos resíduos, Zinco teve níveis parecidos com os de Duarte *et al.* (2021) nos sedimentos e aumentos nos resíduos.

### 5.6.2 Elementos Maiores

Os demais elementos analisados serão apresentados em comparação com os observados por Duarte *et al.* (2021). Ambas as análises correspondem aos resíduos que permanecem na calha do baixo Rio Doce, mesmo com a variação anual de vazão e o retrabalhamento, esse material permanece no rio e em sua planície de inundação.

O alumínio teve ligeiro aumento na sua concentração, apresentando valores próximos a 80 g/kg, um aumento considerável em relação ao observado em Duarte *et al.* (2021), em que os valores apresentaram valor mediano de aproximadamente 20g/kg, Figura 28a, o que pode ser explicado pelos minerais de granulometria fina presentes nesses resíduos que possuem altos teores desse elemento.

O cálcio também apresentou valores maiores que os obtidos por Duarte *et al.* (2021), passando de 1 para até 2 g/kg, (Tabela 2) valores relativamente baixos na unidade de medida, entretanto, o pico dos valores é quase o dobro.

O elemento com maiores teores, o ferro, apresentou ligeiro aumento em relação à medição realizada por Duarte *et al.* (2021), atingindo valores próximos a 100 g/kg, considerados altos (Tabela 2), e podem causar danos à flora, como o esgotamento de oxigênio a ser absorvido pelas raízes, pois o ferro, ao oxidar, consome esse gás necessário para o desenvolvimento das plantas, principalmente leguminosas como a soja (LAPAZ *et al.*, 2022).

O potássio, associado a minerais como muscoviota, apresentou teores próximos aos observados por Duarte *et al.* (2021), com valores ficando entre 1 e 5 g/kg (Tabela 2), tendo valores de pico próximos a 7 g/kg em Duarte *et al.* (2021).

O magnésio apresentou valores altos em comparação com as análises de Duarte *et al.* (2021), saltando de valores médios de 1,1 g/kg para 4 g/kg. O substrato rochoso da bacia do rio Gualaxo do Norte contém rochas dolomíticas que podem contribuir com esse enriquecimento (Costa *et al.*, 2003).

O fósforo foi um dos poucos elementos que apresentaram diminuição nos teores em relação ao observado em Duarte *et al.* (2021), apresentando em sua maioria valores inferiores a 600 mg/kg, com um outlier de 2500 mg/kg.

O manganês teve grande elevação de parâmetros, ao comparar com o estudo de Duarte *et al.* (2021), com aumento de suas médias em aproximadamente três vezes, passando de valores próximos a 500 mg/kg para valores próximos a 1500 mg/kg. Isso pode ser perigoso, pois este elemento tem alta taxa de bioacumulação nos níveis inferiores da cadeia alimentar, como plâncton, plantas aquáticas e alguns peixes, e o consumo desses por humanos pode levar até a doenças neurológicas (SANTOS *et al.*, 2021).

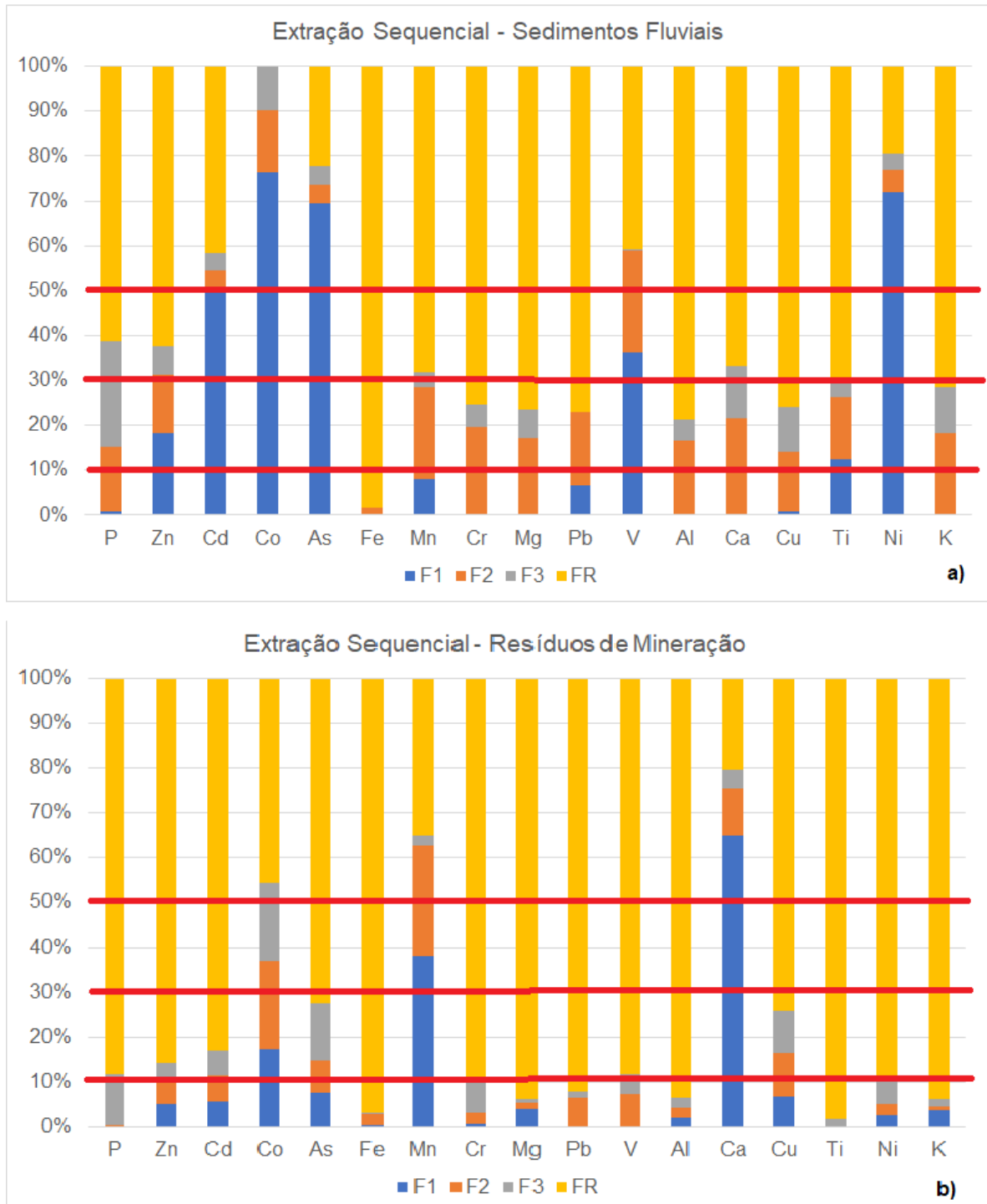
O titânio apresentou variação nos valores, de menos de 1 g/kg até quase 2 g/kg, entretanto, maiores que os observados em Duarte *et al.* (2021), abaixo de 1 g/kg em todas as amostras (Figura 35ab).

Ao comparar com as análises de Duarte *et al.* (2021), os teores de vanádio ficaram bem próximos, com médias de 70 e 100 mg/kg, respectivamente (Figura 36ab).

## 5.7 EXTRAÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL

Nos sedimentos fluviais, os elementos P, Fe, Cr, Mg, Al, Ca, Cu e K obtiveram Classificação nível I de biodisponibilidade, já Mn e Pb apresentaram classificação nível II de biodisponibilidade, o Zn e o Ti foram os únicos que apresentaram nível III, o V apresentou nível IV e Cd, Co, As e Ni apresentaram nível V (Figura 17a). Esses resultados mostram que mais da metade dos elementos analisados apresenta risco abaixo de médio, contudo, temos elementos perigosos apresentando risco alto e muito alto, como As, Cd, Co e Ni. O Fe apresentar baixa biodisponibilidade é algo positivo devido à quantidade desse metal liberada.

Figura 14 - Gráfico de Extração Sequencial para os Resíduos de Mineração e os Sedimentos Fluviais, as linhas vermelhas mostram os níveis de risco associados a cada metal, começando no nível II, pois o nível I corresponde a 1% ou menos.



Fonte: Autor (2023).

Nos resíduos de mineração, os elementos P, Pb, V, Ti, Fe e Cr obtiveram Classificação nível I de biodisponibilidade, já Al, Ni, K, Mg, Zn, Cd, Cu e As

apresentaram classificação nível II de biodisponibilidade, o Co foi o único que apresentou nível III, o Mn apresentou nível IV e Ca apresentou nível V (Figura 16b). Esses resultados mostram que os resíduos de mineração, mesmo com teores maiores de elementos químicos em sua composição, apresentam menor biodisponibilidade, com apenas o Ca no risco muito alto, o Mn no alto e o Co no médio, os demais ficaram no baixo e sem risco (II e I). O Fe apresentar baixa biodisponibilidade (sem risco) é algo positivo devido à quantidade desse metal liberada. O Pb que apresentou valores altos na extração química semitotal, exibiu a classificação mais baixa de biodisponibilidade. O Mn é preocupante no nível IV, devido aos problemas de neurotoxicidade associados ao mesmo (Santos *et al.*, 2021).

Segundo Canuto *et al.* (2013), a avaliação de risco envolve a porcentagem de metal trocável na Fração I da extração sequencial, possuindo estes maior probabilidade de estar biodisponíveis, seguindo a seguinte classificação: (I) sem risco (<1%); (II) risco baixo (1-10%); (III) risco médio (11-30%); (IV) risco alto (31-50%) e (V) risco muito alto (>50%).

A Fração Residual foi a que obteve maior concentração de extração de metais, isso significa que esses elementos estão ligados à estrutura molecular e somente a solução mais forte, de Água Régia, conseguiu extraí-los, sendo um sinal de que esses metais podem estar estabilizando no ambiente do Rio Doce, ao contrário de um ambiente de mineração em que ocorre Drenagem Ácida de Mina (DAM) e que poderia causar solubilidade desses elementos, os tornando disponíveis para o meio (Slotznick *et al.*, 2020).

## 6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As variações encontradas nas características texturais e químicas dos sedimentos fluviais e dos resíduos de mineração, indicam que houve processos que modificaram as características dos sedimentos fluviais e dos resíduos de mineração depositados, algo semelhante a uma “diluição” nos teores de argila e aumento da quantidade de areia, de média a grossa no sistema fluvial, que aumentou em muito a quantidade de sílica, diminuiu os teores de ferro e alumínio, nos sedimentos e resíduos, podendo ser indicativo do carreamento das frações mais finas para o Oceano Atlântico, por suspensão, devido à alta diferença de vazões entre as estações seca e chuvosa, pois há forte retrabalhamento desses sedimentos anualmente.

O MEV mostrou os minerais presentes no rejeito de mineração aparentemente com feições de pouco retrabalhamento, pois exhibe formas tanto primárias, como alongadas e com pouco arredondamento, mostrando interação com os sedimentos.

Houve um aumento na quantidade de sílica, tanto nos resíduos de mineração, quanto nos sedimentos fluviais, mostrando que o ambiente Rio Doce é dinâmico e que há evidente carreamento dos resíduos de mineração para o Oceano, visto que estes são associados a minerais com menor granulometria e tendem a ser carreados por suspensão na coluna d'água.

Há presença de óxidos e hidróxidos de ferro, também argilominerais, como a caulinita que possuem forte associação aos metais pesados, nas frações finas, associadas aos resíduos de mineração.

A extração semitotal mostrou níveis de Arsênio abaixo do nível 1 da resolução CONAMA, o que é bom, visto que ele mostrou alta disponibilidade na reação com o peróxido de hidrogênio, ou seja, tem tendência a se ligar com matéria orgânica, outro que apresentou forte afinidade na fração 3. O Co apresentou maior biodisponibilidade entre os metais analisados dos resíduos de mineração, seguido por Ni, As e Cd. Nos resíduos de mineração Ca, Mn e Co apresentaram os maiores índices de biodisponibilidade, acima de médio, os demais exibiram risco baixo ou inexistente, de biodisponibilidade, o Mn em altas concentrações pode causar

problemas neurológicos em seres humanos, e é um elemento essencial para o crescimento das plantas.

O presente trabalho traz novos dados da situação atual dos sedimentos do Rio Doce após o rompimento da barragem de Fundão, mostrando dados granulométricos, mineralógicos e químicos dos sedimentos depositados no baixo Rio Doce.

## 7. REFERÊNCIAS

AGUIAR, V.M.C.; NETO, J.A.B.; QUARESMA, V.S.; BASTOS, A.C.; ATHAYDE, J.P.M. Bioavailability and ecological risks of trace metals in bottom sediments from Doce river continental shelf before and after the biggest environmental disaster in Brazil: The collapse of the Fundão dam. **Journal of Environmental Management** 272(19):111086, DOI:10.1016/j.jenvman.2020.111086, 2020.

ALMEIDA, C. A.; OLIVEIRA, A. F. de; PACHECO, A. A.; LOPES, R. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. de. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco Dam Disaster in Doce River Basin – Brazil. **Chemosphere**, v. 209, p. 411-420, 2018.

ANA - Agência Nacional de Águas. **Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce - Rompimento da Barragem em Mariana/MG**. 2016. Disponível em: <[http://www.cbhdoce.org.br/wpcontent/uploads/2016/03/EncarteRioDoce\\_21\\_03\\_2016\\_1.pdf](http://www.cbhdoce.org.br/wpcontent/uploads/2016/03/EncarteRioDoce_21_03_2016_1.pdf)>. Acesso em: 14 mai. 2021.

ASHRAF, M.; BHATTI, M. T.; SHAKIR, A. S. River bank erosion and channel evolution in sand-bed braided reach of River Chenab: role of floods during different flow regimes. **Arab J Geosci's** 9, 140. <https://doi.org/10.1007/s12517-015-2114-y>. 2016.

BASÍLIO, M. S.; FRIESE, K.; LENA, J. C. de; NALINI JR, H. A.; ROESER, H. M. P. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 822-828, 2005.

BERNARDINO, A. F.; PAIS, F. M.; OLIVEIRA, L. S.; MAZZUCO, A. C. A.; FERREIRA, T. O.; GABRIEL, F. A.; QUEIROZ, H. M. Chronic trace metals effects of mine tailings on estuarine assemblages revealed by environmental DNA. **Journal of Life and Environmental Sciences**, v. 1, p. 1-18, 2019.

BHAVANI, P., Das, R., Jamilah, M., Kanawade, V.P., Biradar, C., Roy, P.S. Impact of Climate Extremes on Agriculture and Land Use Dynamic over Vidarbha Region of Maharashtra. In: Vadrevu, K.P., Le Toan, T., Ray, S.S., Justice, C. (eds) Remote Sensing of Agriculture and Land Cover/Land Use Changes in South and Southeast

Asian Countries. **Springer, Cham**. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-92365-5\\_25](https://doi.org/10.1007/978-3-030-92365-5_25), 2022.

BLOTT, S.; PYE, K. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. **Earth Surface Processes and Landforms**. 26:1237-1248, 2001.

BONECKER, A. C. T.; CASTRO, M. S. de; COSTA, P. G.; BIANCHINI, A.; BONECKER, S. L. C. Larval fish assemblages of the coastal area affected by the tailings of the collapsed dam in southeast Brazil. **Regional Studies in Marine Science**, v. 32, p. 1-10, 2019.

CANUTO, F.A.B., GARCIA, C.A.B., ALVES, J.P.H. Mobility and ecological risk assessment of trace metals in polluted estuarine sediments using a sequential extraction scheme. **Environ Monit Assess** 185, 6173–6185 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10661-012-3015-0>

CARMO, F. F. do; KAMINO, L. H. Y.; JUNIOR, R. T.; CAMPOS, I. C. de; CARMO, F. F. do; SILVINO, G.; CASTRO, K. J. da S. X. de; MAURO, M. L.; RODRIGUES, N. U. A.; MIRANDA, M. P. de S.; PINTO, C. E. F. Fundação tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 15, p. 145–151, 2017.

CHRISTOFARO, A. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS J. D.; FRANCO JUNIOR, R.; BARRAL, U. M.; FARNEZI, M. M. de M.; VIANA, A. J. S.; ARDISSON J. D.; FERNANDEZ-OUTON, L. E.; LARA, L. R. S.; STUMPF, H. O.; BARBOSA, J. B. da S.; SILVA, L. C. Chemical, mineralogical and physical characteristics of a material accumulated on the river margin from mud flowing from the collapse of the iron ore tailings dam in Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil. **Revista Espinhaço**, v. 5, n. 2, p. 44-53, 2016.

COELHO, A. L. N. Mudanças históricas na morfologia fluvial no médio-baixo Rio Doce por processos de erosão e sedimentação. 1 ed, - Vitória, ES: **UFES, Proex**, ISBN: 978-85-65276-58-0, 2019.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 454, de 01 de novembro de (2012). **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional.**

COSTA AT, NALINI HA, DE LENA JC, FRIESE K, MAGES M. Surface water quality and sediment geochemistry in the Gualaxo do Norte basin, eastern Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, **Brazil. Environ Geol** 45:226–235, 2003.

CORDEIRO, J., GOMES, A. R., SANTOS, C. H. B., RIGOBELLO, E. C., BAPTISTA, M. B., MOURA, P. M., & SCOTTI, M. R. Rehabilitation of the Doce River Basin after the Fundão dam collapse: What has been done, what can be done and what should be done? **River Research and Applications**, 38(2), 194–208. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1002/rra.3894>. 2022.

CPRM(a) – Serviço Geológico do Brasil. **Monitoramento especial da bacia do rio Doce. Relatório II.** Dezembro, 2015. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/alerta/site/sace/index.html>. Acesso em: 2 mar. 2022.

CPRM(b) – Serviço Geológico do Brasil. **Monitoramento especial da bacia do rio Doce. Relatório I.** Dezembro, 2015. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/alerta/site/sace/index.html>. Acesso em: 2 mar. 2022.

DAVILA, R.B.; FONTES, M.P.F.; PACHECO, A.A.; FERREIRA, M.S.. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil, **Science of The Total Environment**, V. 709, 136151, ISSN 0048-697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136151>. 2020.

DESCHAMPS, E.; CIMINELLI, V. S. T.; LANGE, F.T.; MATSCHULLAT, J.; RAUE, B.; SCHMIDT, H. Soil and Sediment Geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil: The Case of Arsenic. **Journal of Soils and Sediments**, v. 2, n. 4, p. 216-222, 2002.

DHILLON, M.S.; DAHMS, T.; KÜBERT-FLOCK, C.; STEFFAN-DEWENTER, I.;

DUARTE, E. B., NEVES, M. A., DE OLIVEIRA, F. B., MARTINS, M. E., DE OLIVEIRA, C. H. R., BURAK, D. L., ORLANDO, M. T. D. & RANGEL, C. V. G. T.

Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. **Chemosphere**, 262, 127879, 2021.

DUARTE, E.B., NEVES, M.A. & DE OLIVEIRA, F.B. Main chemical and mineralogical components of the Rio Doce sediments and the iron ore tailing from the Fundão Dam disaster, Southeastern Brazil. **Environ Monit Assess** 195, 456. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10661-023-11087-y>. 2023.

Ecoplan-lume. **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 – Volume I, Relatório Final**. IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2010. Disponível em: <[http://www.cbhdoce.org.br/wpcontent/uploads/2014/10/PIRH\\_Doce\\_Volume\\_I.pdf](http://www.cbhdoce.org.br/wpcontent/uploads/2014/10/PIRH_Doce_Volume_I.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2021.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. 3 ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 2017. 575 p.

FERNANDES, G. W.; GOULART, F. F.; RANIERI, B. D.; COELHO, M. S.; DALES, K.; BOESCHE, N.; BUSTAMANTE, M.; CARVALHO, F. A.; CARVALHO, D. C.; DIRZO, R.; FERNANDES, S.; GALETTI JUNIOR, P. M.; MILLAN, V. E. G.; MIELKE, C.; RAMIREZ, J. L.; NEVES, A.; ROGASS, C.; RIBEIRO, S. P.; SCARIOT, A.; SOARES-FILHO, B. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. **Brazilian Journal of Nature Conservation**, v. 14, p. 35-45, 2016.

FIGUEIREDO, M.D., LAMEIRAS, F.S., ARDISSON, J.D., ARAUJO, M.H. AND TEIXEIRA, A.P.D.C. Tailings from Fundão Tragedy: Physical–Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam. **Integr Environ Assess Manag**. 16: 636-642. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1002/ieam.4227>. 2020.

FOLK, R.; WARD, W. BRAZOS. River bar: A study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**. 27:3-26, 1957.

GEOBASES - **Sistema Integrado de Bases Geoespaciais do Estado do Espírito Santo**. 2010. INCAPER. Disponível em: <http://www.geobases.es.gov.br/portal/>. Acesso em: 4 abr 2021.

GOMES, L.E.O.; CORREA, L.B.; SÁ, F.; RODRIGUES NETO, R.; BERNARDINO, A.F.; The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, **Eastern Brazil, Marine Pollution Bulletin**, Volume 120, Issues 1–2, Pages 28-36, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.056>. 2017.

GRILO, C.F., QUARESMA, V. da S., AMORIM, G.F.L., BASTOS, A.C.. Changes in flocculation patterns of cohesive sediments after an iron ore mining dam failure. **Marine Geology**, Volume 400, Pages 1-11, ISSN 0025-3227, <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2018.03.004>. 2018.

GUERRA, M. B. B.; TEANEY, B. T.; MOUNT, B. J.; ASUNSKIS, D. J.; JORDAN, B. T.; BARKER, R. J.; SANTOS, E. E.; SCHAEFER, C. E. G. R. Post-catastrophe Analysis of the Fundão Tailings Dam Failure in the Doce River System, Southeast Brazil: Potentially Toxic Elements in Affected Soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 252, p. 1-12, 2017.

HATJE, V.; PEDREIRA, R. M. A.; REZENDE, C. E. de; SCHETTINI, C. A. F; SOUZA, G. C. de; MARIN, D. C.; HACKSPACHER, P. C. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. **Scientific Reports**, v. 7, n. 10706, p. 1-13, 2017.

HE, G., FANG, H., WANG, J., ZHANG, T.. From fluvial dynamics to eco-fluvial dynamics. **International Journal of Sediment Research**. Volume 34, Issue 6, Pages 531-536. ISSN 1001-6279. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2019.05.002>. 2019.

HIRANO, S. C.; NAGY, L. K.; FRACAROLLI, J. A. Soil Loss Estimate in the Area Affected by the Dam Rupture, Mariana-MG, **Brazil. International Journal of Food and Biosystems Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1-7, 2017.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Dados Cartográficos**. 2002. Disponível em: <<https://portaldemapas.ibge.gov.br/portal.php#homepage>>. Acesso em: 15 jul. 2021.

KOSSOFF, D.; DUBBIN, W. E.; ALFREDSSON, M.; EDWARDS, S. J.; MACKLIN, M. G.; HUDSON-EDWARDS, K. A. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. **Applied Geochemistry**, v. 51, p. 229–245, 2014.

KSAKAS, A.; TANJI, K.; EL BALI, B.; TALEB, M.; KHERBECHE, A. Removal of Cu (II) Ions from Aqueous Solution by Adsorption Using Natural Clays: Kinetic and Thermodynamic Studies. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 9, n. 3, p. 1075-1085, 2018.

LAPAZ, A. M. DE, YOSHIDA, C. H. P., BOGAS, C. L. P., CAMARGOS, L. S. DE, FIGUEIREDO, P. A. M. DE, AGUILAR, J. V., LIMA, R. C., TOMAZ, R. S.. "Soil waterlogging associated with iron excess potentiates physiological damage to soybean leaves." *Nativa (Sinop)* 10.3 : 319-26. Web. 2022.

MARTA-ALMEIDA, M.; MENDES, R.; AMORIM, F. N.; CIRANO, M.; DIAS, J. M. Fundão Dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1-2, p. 359-364, 2016.

MARTINS, M. E. **Estudo da variação da dinâmica fluvial do Rio Doce, com uso de imagens do satélite Landsat 5**. 2013. 40 f. Trabalho de conclusão de curso (monografia) – Departamento de Geologia, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2013.

MIRANDA, L. S.; MARQUES, A. C. Hidden impacts of the Samarco mining waste dam collapse to Brazilian marine fauna – an example from the staurozoans (Cnidaria). **Biota Neotropica**, v. 16, n. 2, p. 1-4, 2016.

NASCIMENTO R.L., ALVES P.R., DI DOMENICO M., BRAGA A.A., DE PAIVA P.C., D'AZEREDO ORLANDO M.T., SANT'ANA CAVICHINI A., LONGHINI C.M., MARTINS C.C., NETO R.R., GRILO C.F., OLIVEIRA K.S.S., DA SILVA QUARESMA V., COSTA E.S., CAGNIN R.C., DA SILVA C.A., SÁ F., DE LOURDES LONGO L. The Fundão dam failure: Iron ore tailing impact on marine benthic macrofauna, **Science of the Total Environment**, 838, art. no. 156205, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156205. 2022.

QUEIROZ, H. M.; NOBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ALMEIDA, L. S.; ROMERO, T. B.; SANTAELLA, S. T.; BERNARDINO, A. F.; OTERO, X. L. The Samarco mine tailing disaster: a possible time-bomb for heavy metals contamination?. **Science of the Total Environment**, v. 637, p. 498-506, 2018.

REIS, D. A. dos; NASCIMENTO, L. P. do; ABREU, A. T. de; NALINI JÚNIOR, H. A.; ROESER, H. M. P.; SANTIAGO, A. da F. Geochemical evaluation of bottom sediments affected by historic mining and the rupture of the Fundão dam, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 1, n. 1, p. 1-11, 2019.

REIS, D. A. dos; SANTIAGO, A. da F.; NASCIMENTO, L. P. do; OLIVEIRA, E. G. de; MARQUES, L. de S.; ROESER, H. M. P. Influência dos fatores ambientais e antrópicos nas águas superficiais no rio Matipó, afluyente do rio Doce. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 14, p. 1-15, 2017.

RRDM – Rede Rio Doce-Mar. **Relatório Anual** – Anexo 3 Dulcícola, 2019. Disponível em <https://www.ibama.gov.br/cif/notas-tecnicas/ct-bio/relatorios-da-rede-rio-doce-mar>. Acesso em 2 mar. 2022.

SANTOLIN, C. V. A.; CIMINELLI, V. S. T.; NASCENTES, C. C.; WINDMOLLER, C. C. Distribution and environmental impact evaluation of metals in sediments from the Doce River Basin, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, p. 1235-1248, 2015.

SANTOS, E.M., NALINI, H.A., ABREU, A.T. Mobilization of heavy metals in river sediments from the region impacted by the Fundão dam rupture, Brazil. *Environ Earth Sci* 80, 811 <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s12665-021-10107-9>. 2021.

SANTOS, G. R. dos. **Técnica de reconhecimento de padrões para a avaliação de corpos hídricos afetados por rejeitos do rompimento da Barragem de Fundão**. 2018. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

SCHAEFER, C. E. G. R.; SANTOS, E. E. dos; FERNANDES FILHO, E. I.; ASSIS, I. R. de. Paisagens de Lama: Os Tecnosolos para recuperação ambiental de áreas

afetadas pelo desastre da barragem do Fundão, em Mariana. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, n. 1, p. 18-23, 2016.

SEGURA, F. R.; NUNES, E. A.; PANIZ, F. P.; PAULELLI, A. C. C.; RODRIGUES, G. B.; BRAGA, G. U. L.; PEDREIRA FILHO, W. dos R.; BARBOSA JUNIOR, F.; CERCHIARO, G.; SILVA, F. F.; BATISTA, B. L. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 218, p. 813-825, 2016.

SELMI, M.; LAGOEIRO, L. E.; ENDO, I.. Geochemistry of hematite and itabirite, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 62, p. 35-43, 2009.

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). **Química Nova** 41.8 : 857-66. 2018.

SLOTZNICK, S. P., SPERLING, E. A., TOSCA, N. J., MILLER, A. J., CLAYTON, K., VAN HELMOND, N. A. G. M. Unraveling the mineralogical complexity of sediment iron speciation using sequential extractions. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, 21, e2019GC008666. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1029/2019GC008666>. 2020.

TAVARES, A. C. A.; BULHÕES, E.; ESTRADA, A. F. D.. Distribuição De Fácies Sedimentares E Tendências De Transporte De Sedimentos Na Enseada De Manguinhos, Armação Dos Búzios, Rj. **Revista De Geografia**. Recife: UFPE – DCG/NAPA, v. especial VIII SINAGEO, n. 2, 2010.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, 2017.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 1998. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2022.

WEB.SPOSITO, G.; SKIPPER, N. T.; SUTTON, R.; PARK, S. O.; SOPER, A. K.; GREATHOUSE, J. A. Surface geochemistry of the clay minerals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, p. 3358–3364, 1999.

WEBER, A. A.; SALES, C. F.; DE SOUZA FARIA, F.; MELO, R. M. C.; BAZZOLI, N.; RIZZO, E. Effects of metal contamination on liver in two fish species from a highly impacted neotropical river: a case study of the Fundão dam, Brazil. **Ecotoxicology and environmental safety**, 190, 110165, 2020.

## APÊNDICE A

Difratogramas em diferentes frações granulométricas das amostras coletadas em 2022, mostrando os minerais encontrados nos sedimentos e resíduos de mineração. As siglas utilizadas para identificar as frações das amostras são ar – areia; s – silte; arg – argila.

Siglas dos minerais: Qz = Quartzo; Mu = muscovita; Rt = rutilo; Phl = flogopita; Gb = gibisita; An = anortita; Ka = caulinita; Ab = albita; Hm = hematita; Bt = biotita; Gt = goethita.

Figura 15 - Difratograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.

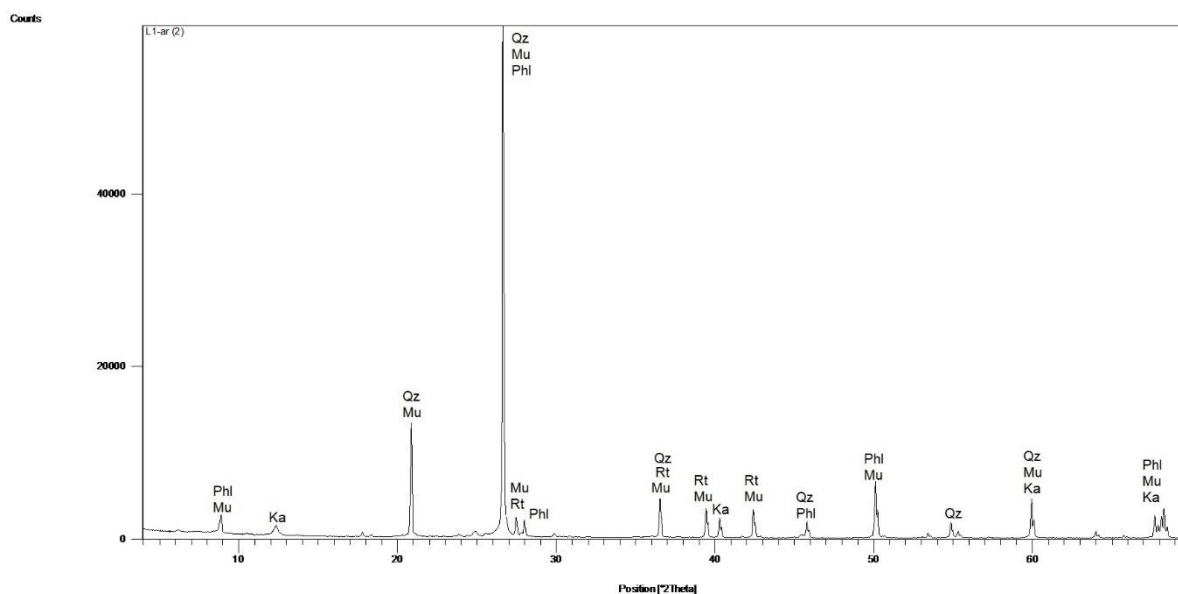


Figura 16 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.

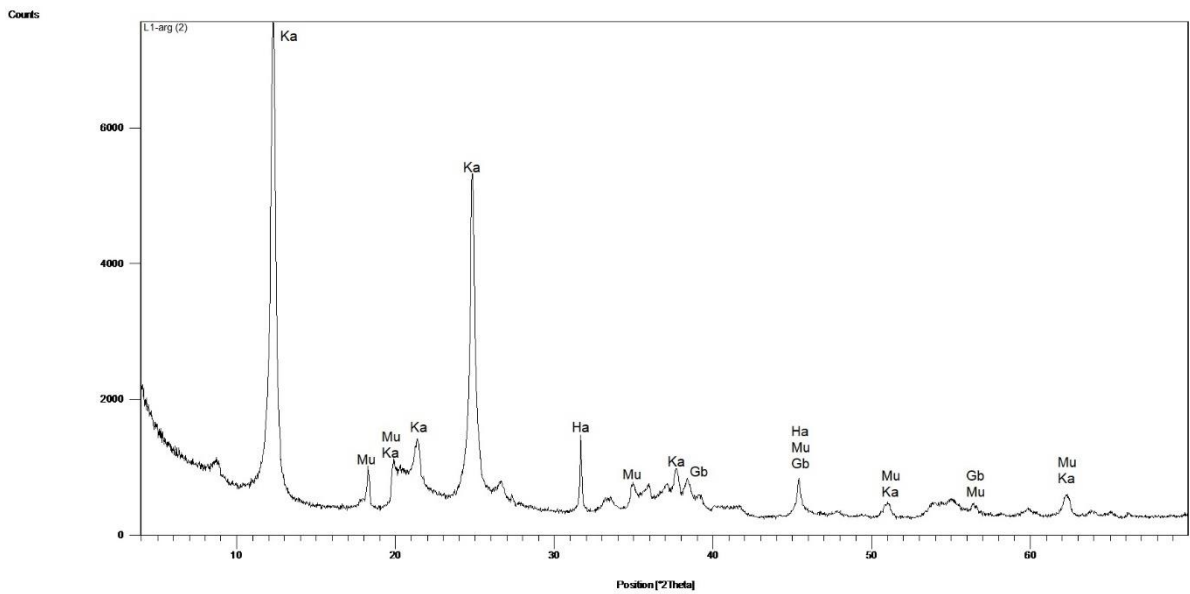


Figura 17 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração.

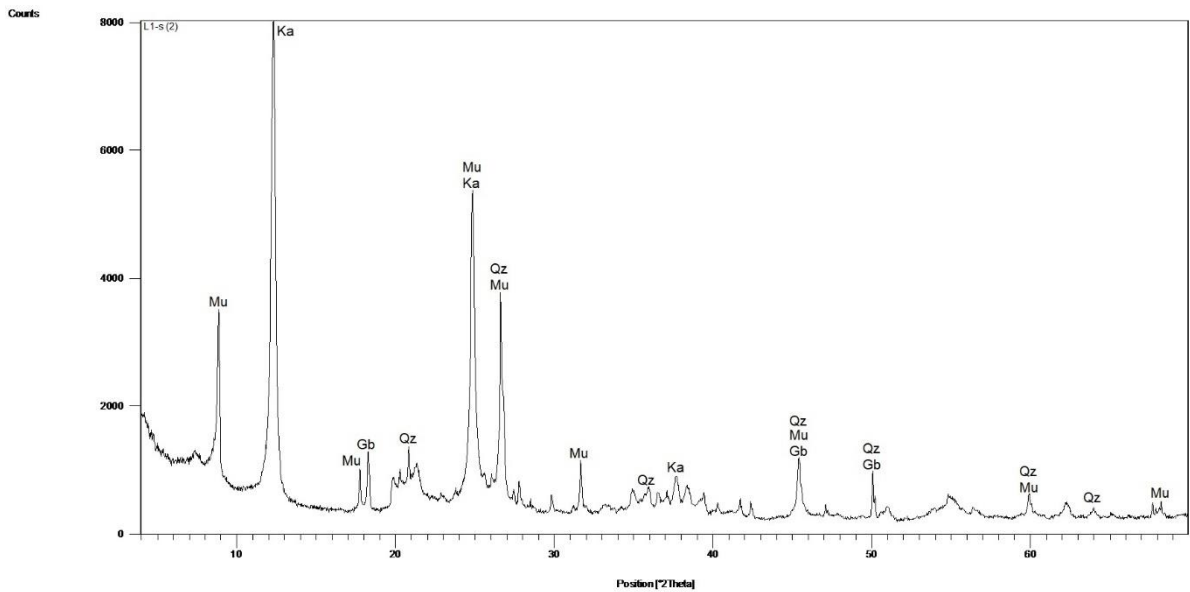


Figura 18 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração.

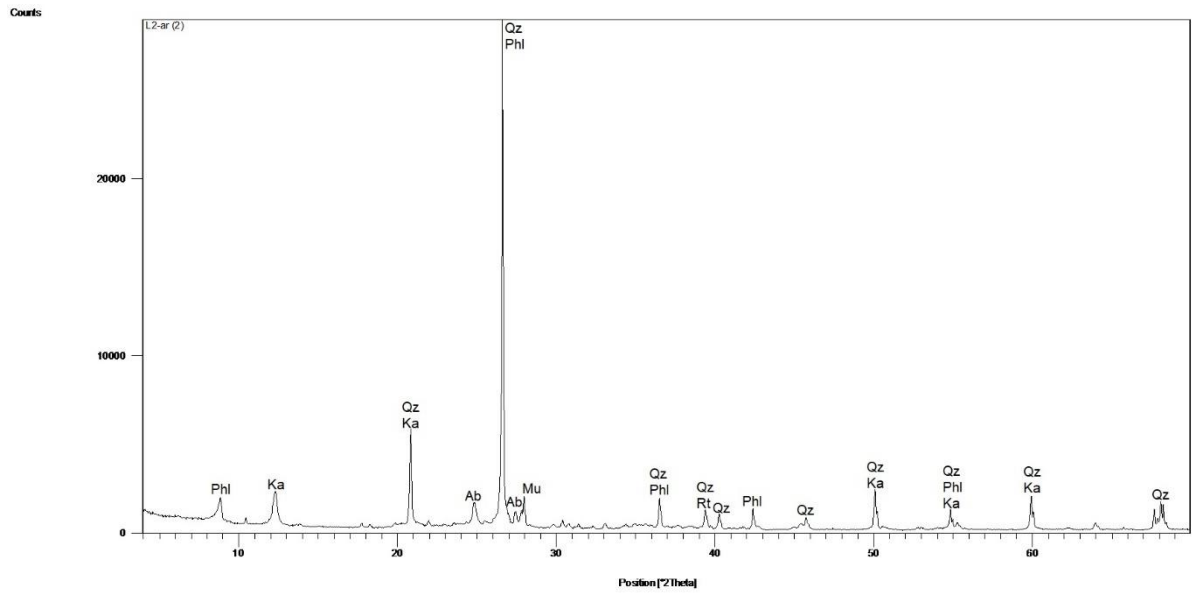


Figura 19 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.

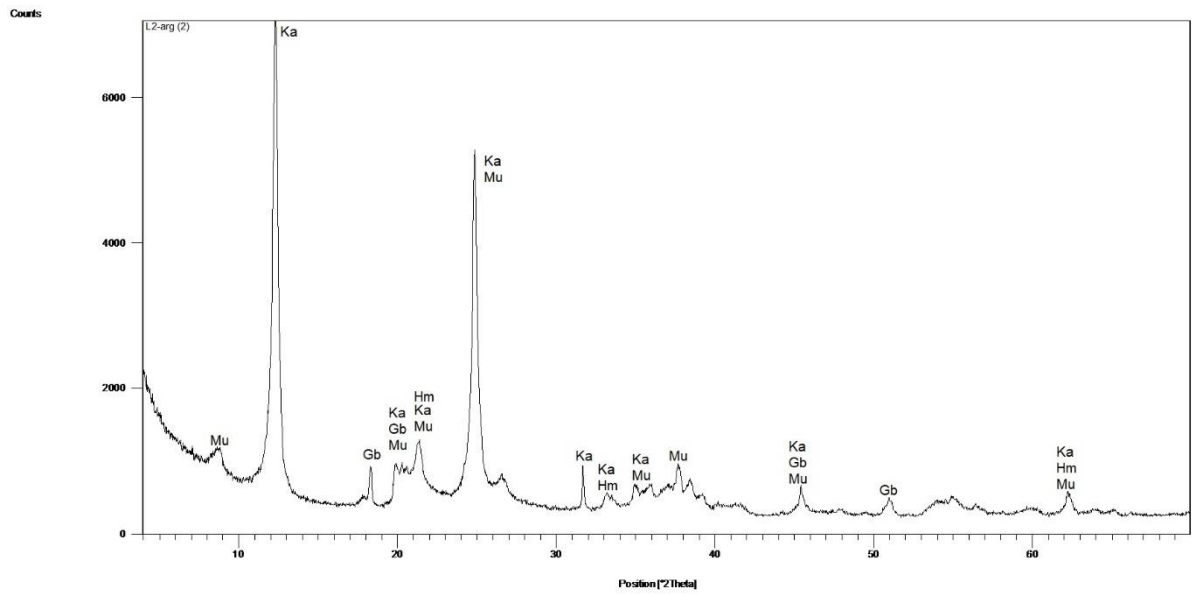


Figura 20 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração.

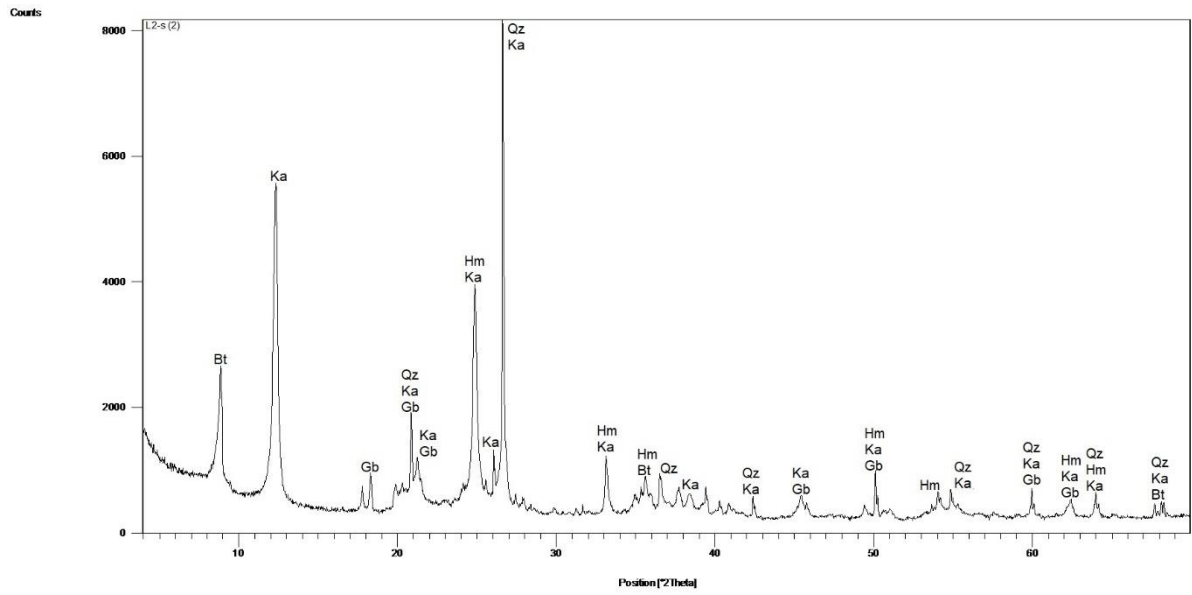


Figura 21 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração.

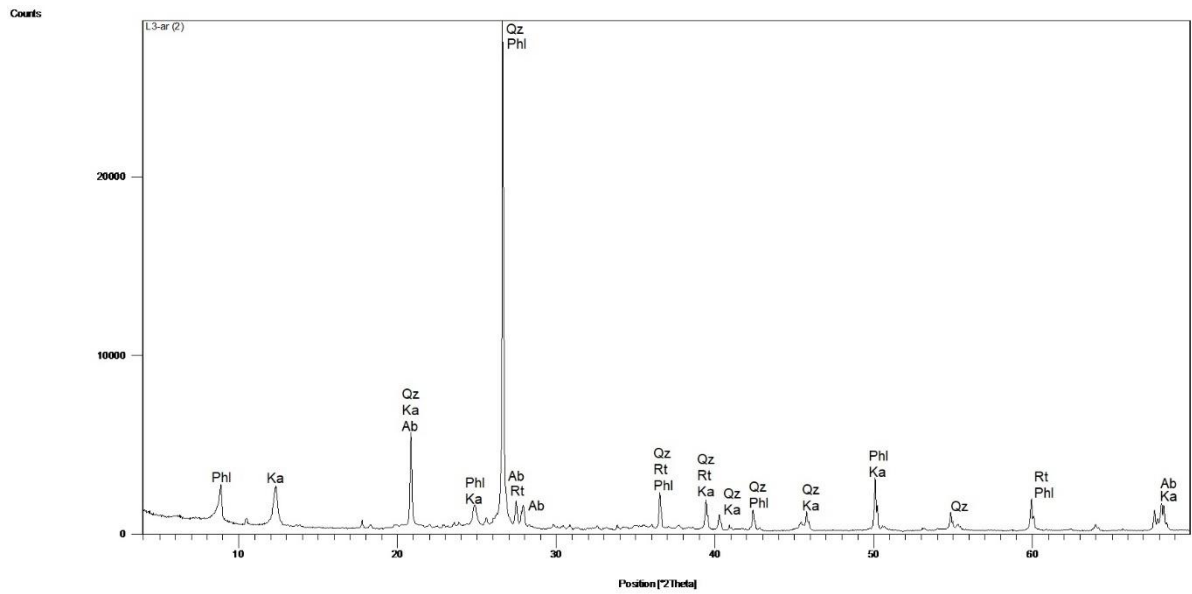


Figura 22 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.

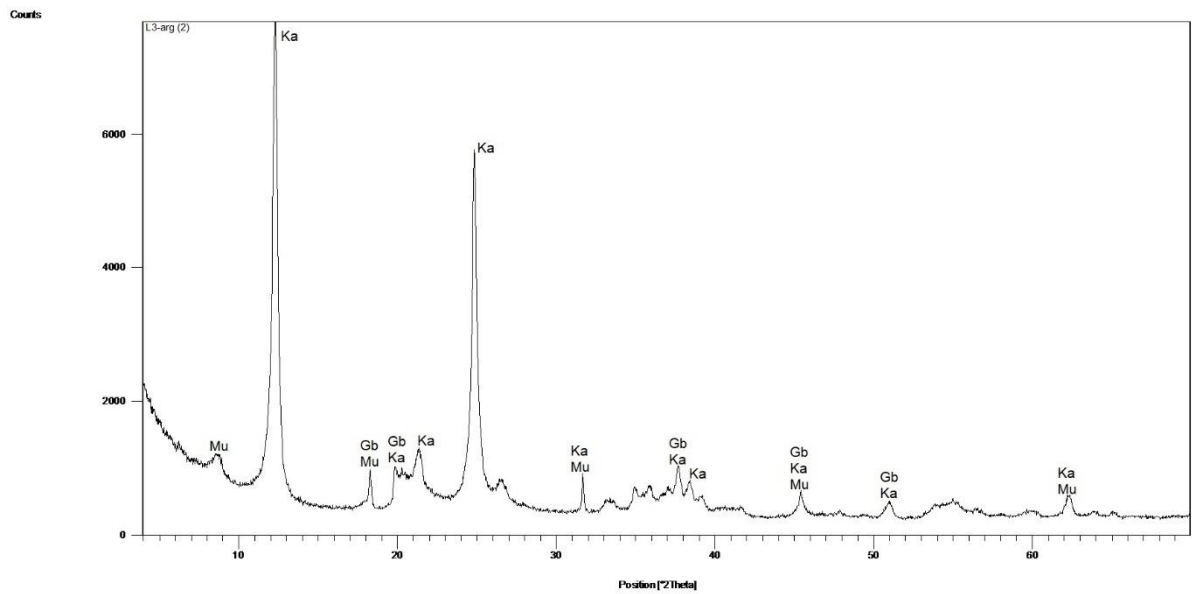


Figura 23 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração.

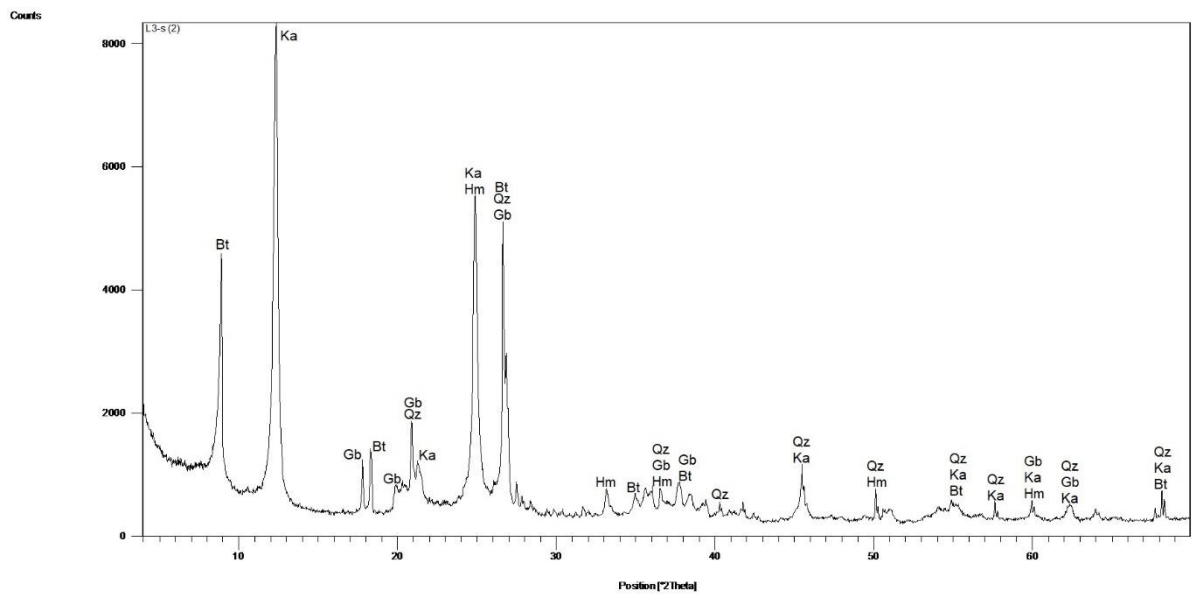


Figura 24 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração.

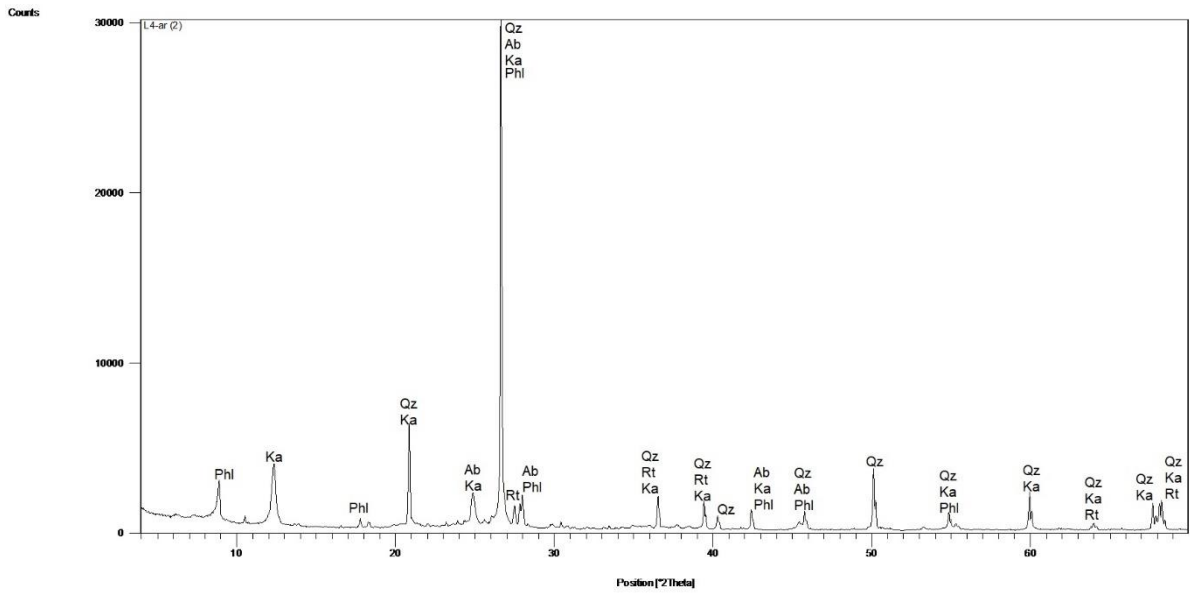


Figura 25 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.

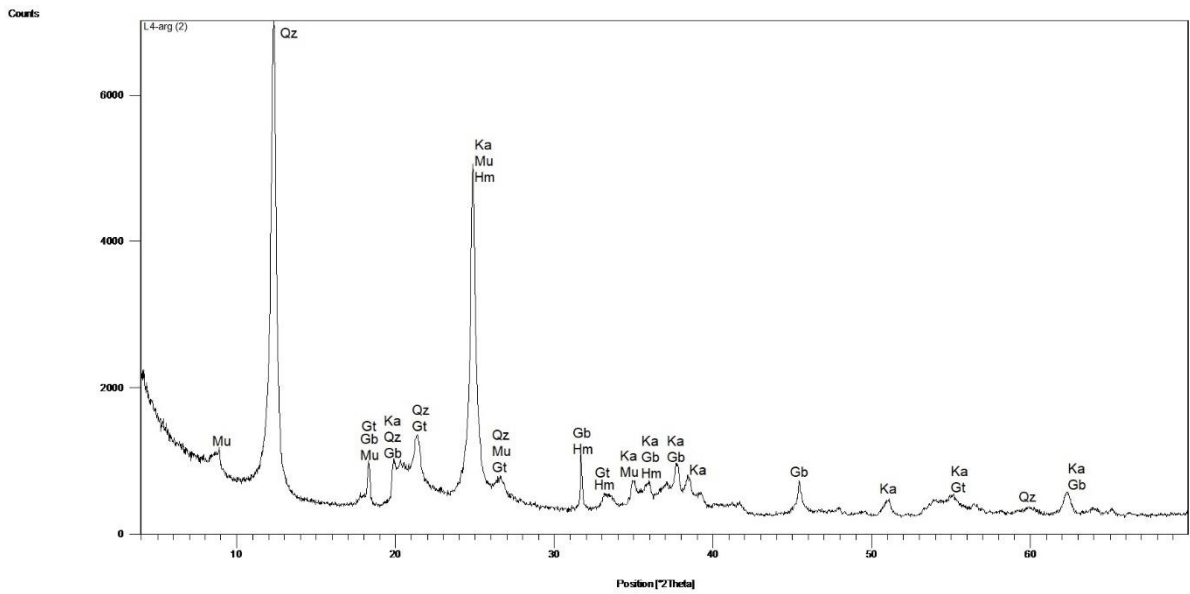


Figura 26 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.

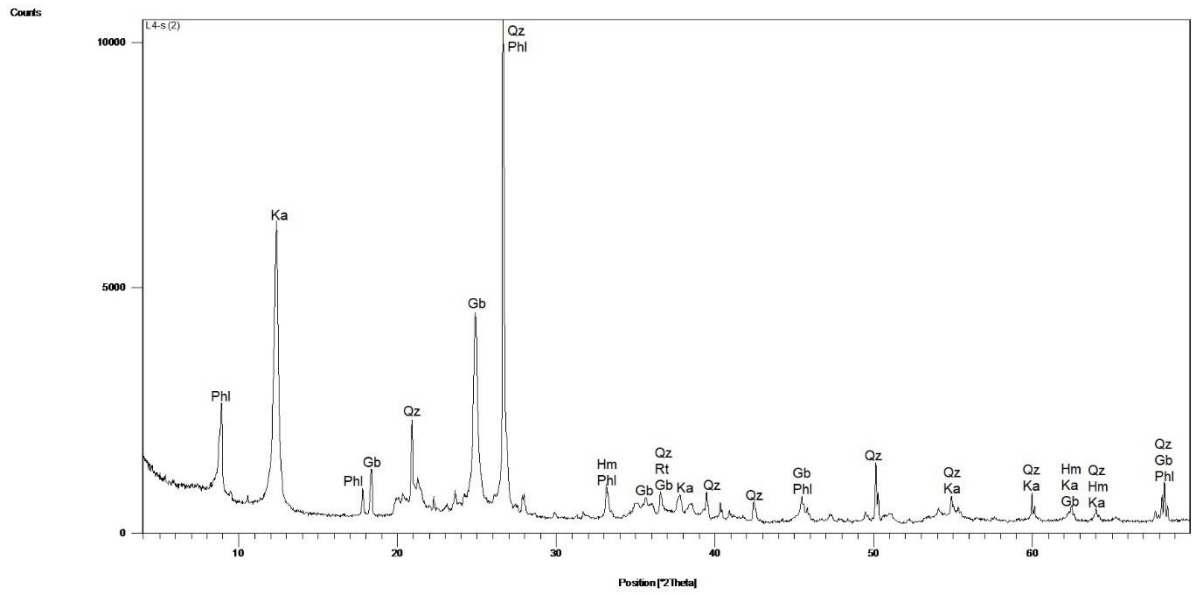


Figura 27 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração.

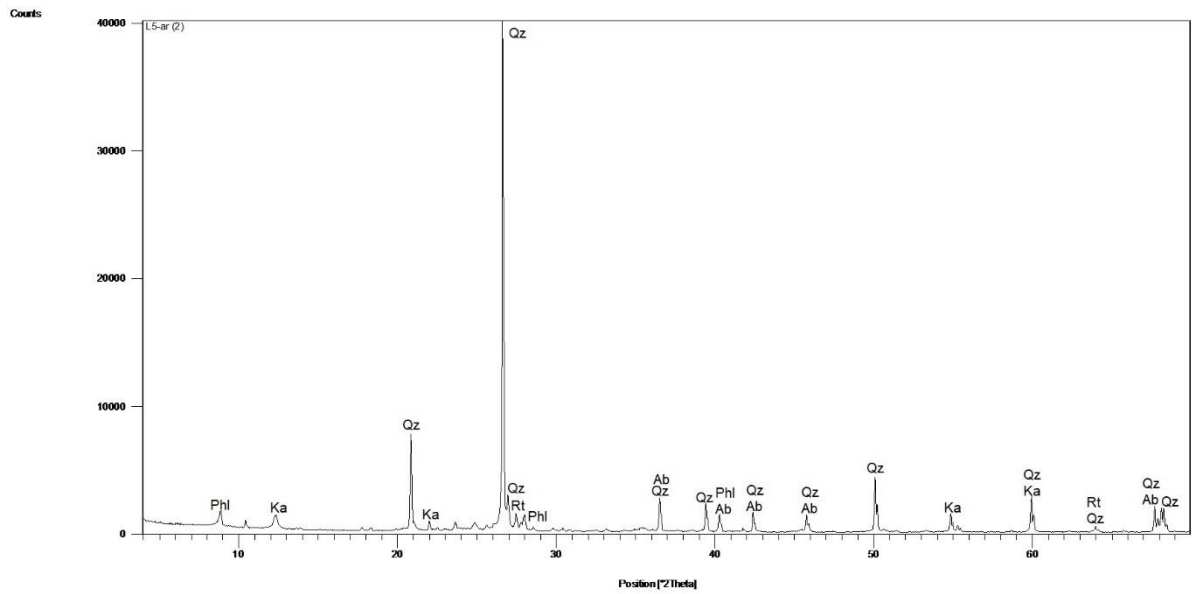


Figura 28 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.

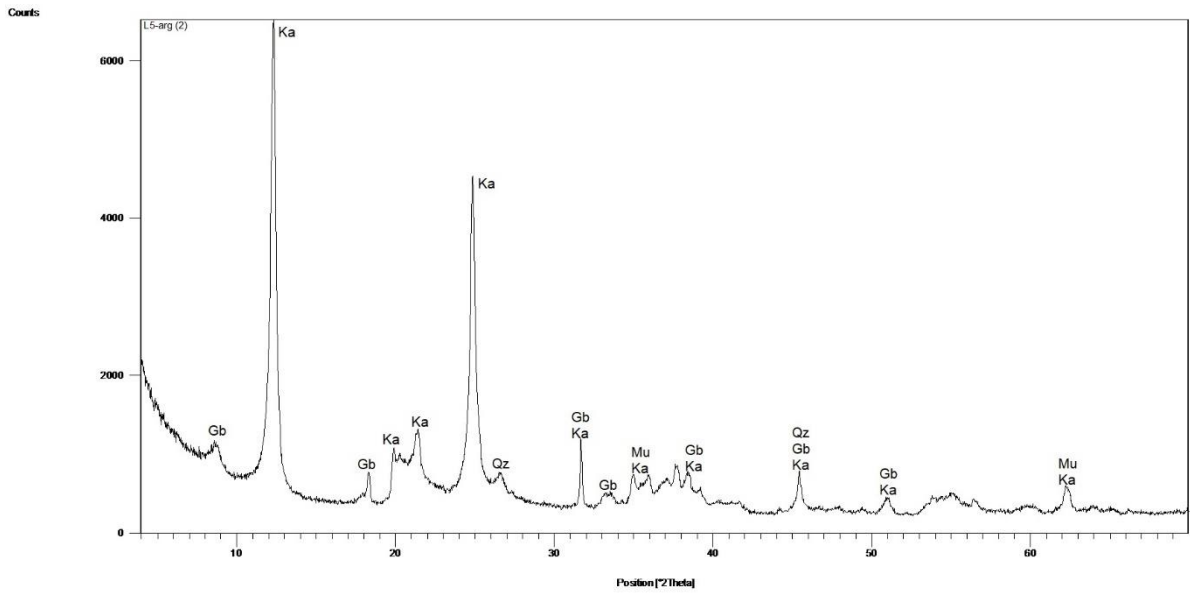


Figura 29 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração.

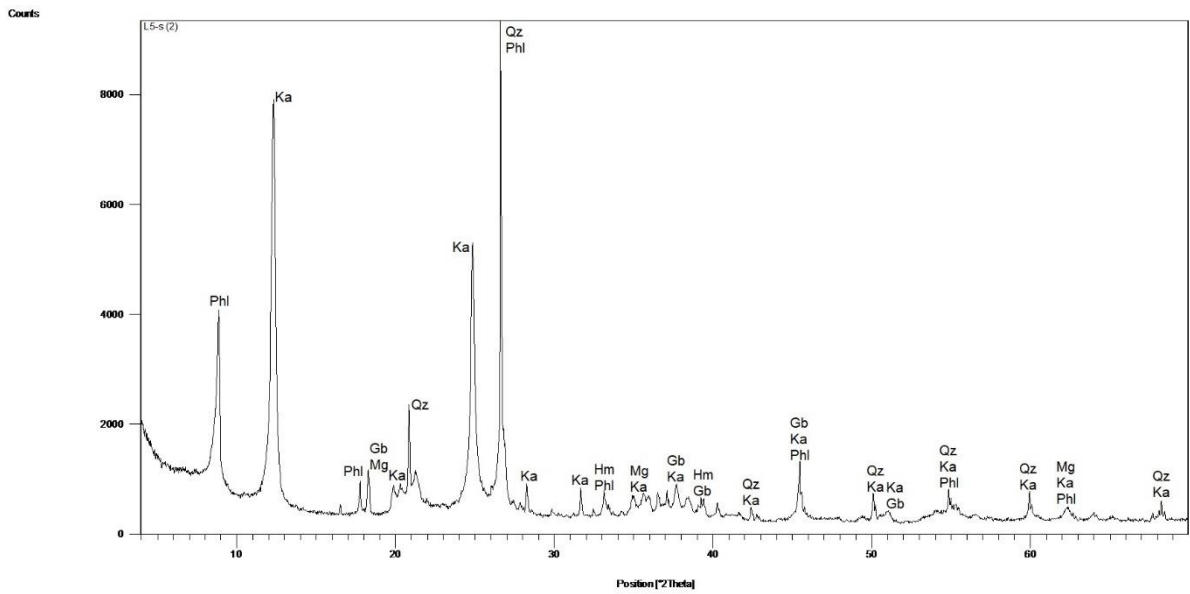


Figura 30 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração.

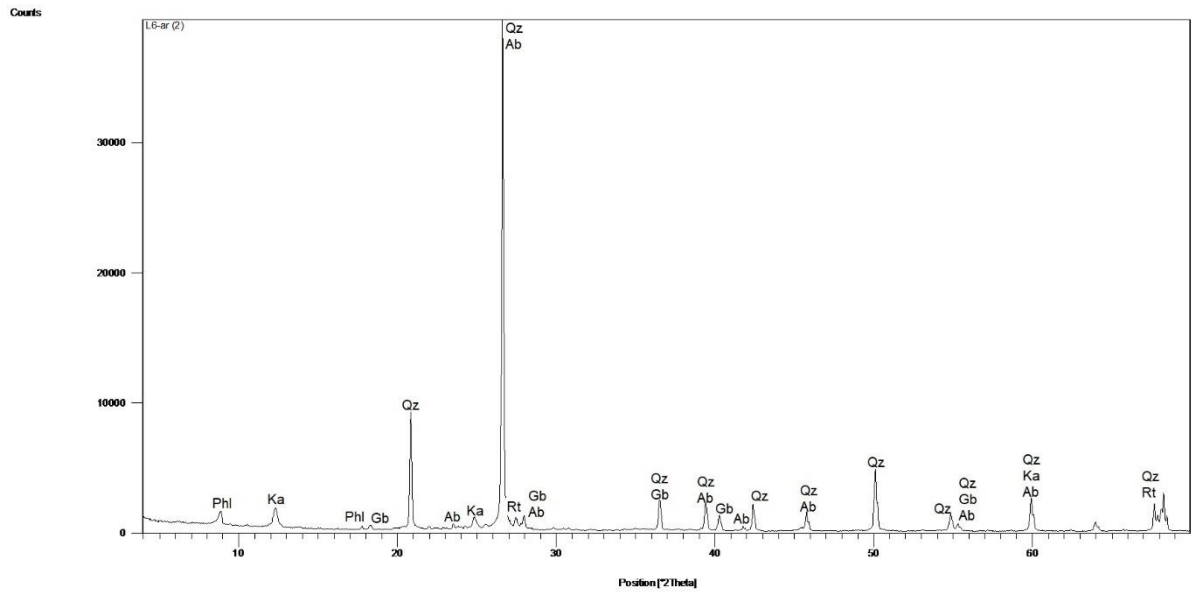


Figura 31 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.

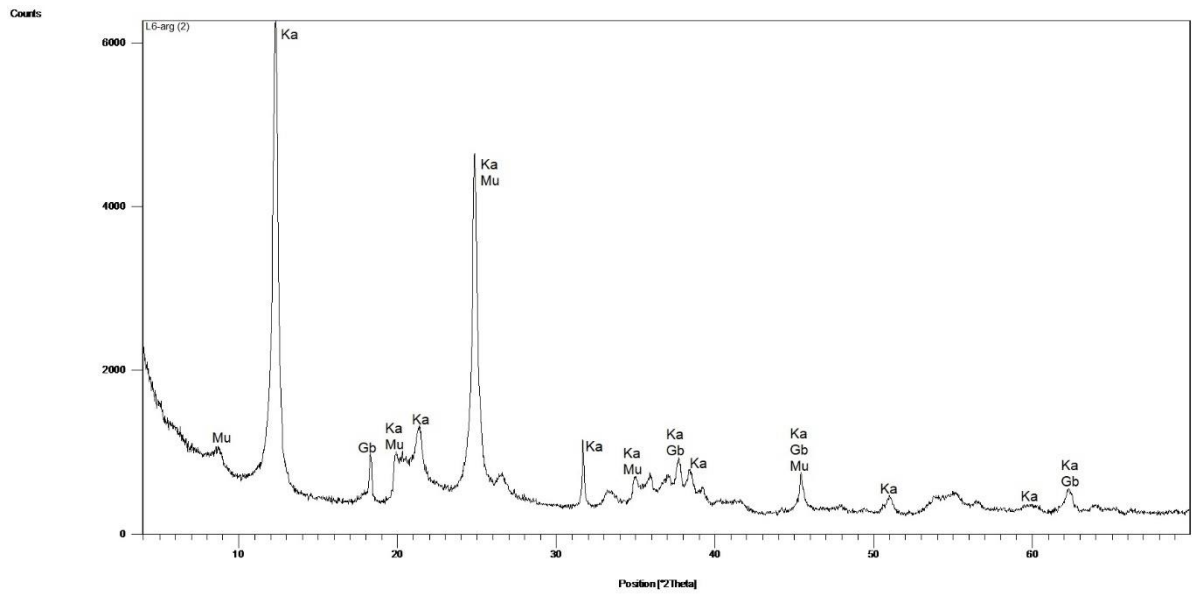


Figura 32 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração.

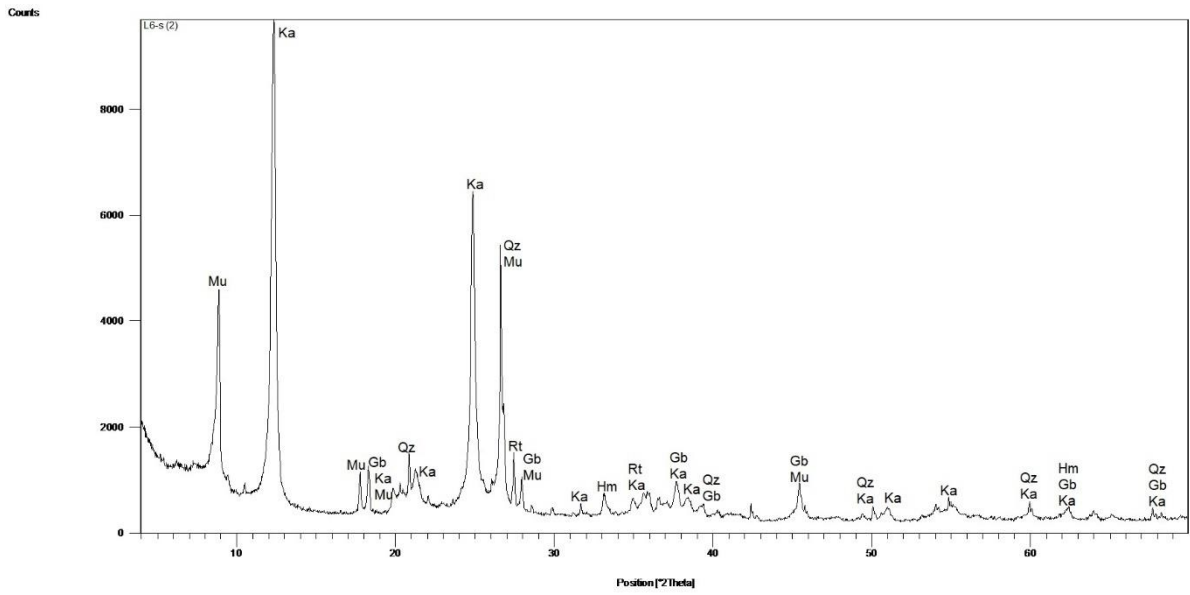


Figura 33 - Difratoograma da fração areia de amostra de rejeito de mineração.

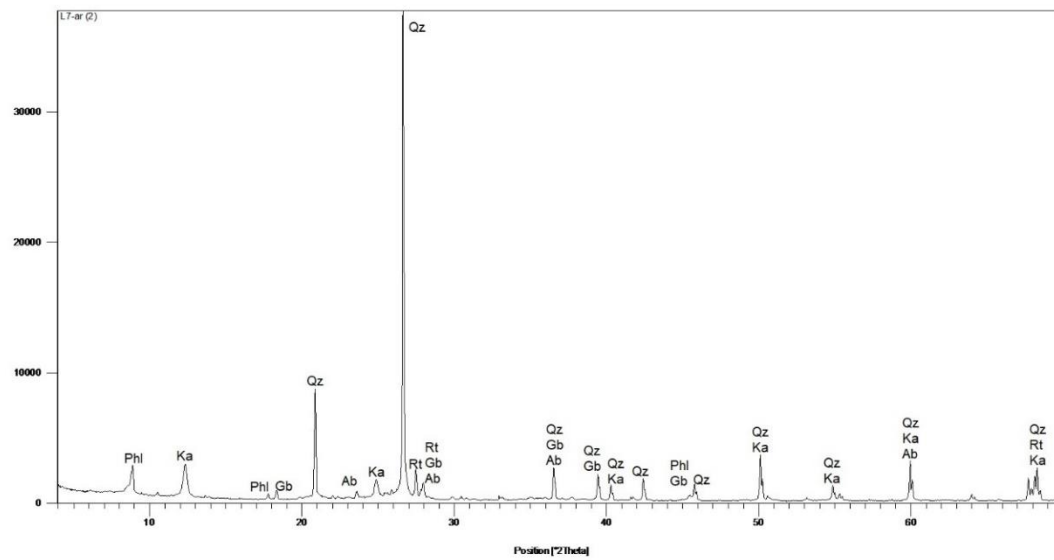


Figura 34 - Difratoograma da fração argila de amostra de rejeito de mineração.

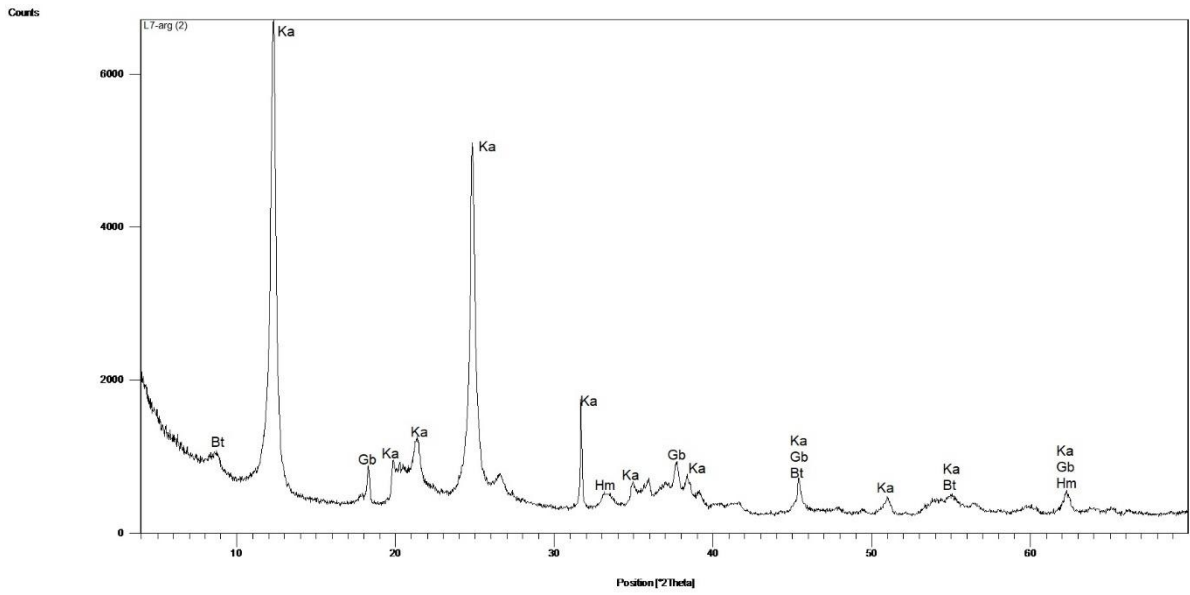


Figura 35 - Difratoograma da fração silte de amostra de rejeito de mineração.

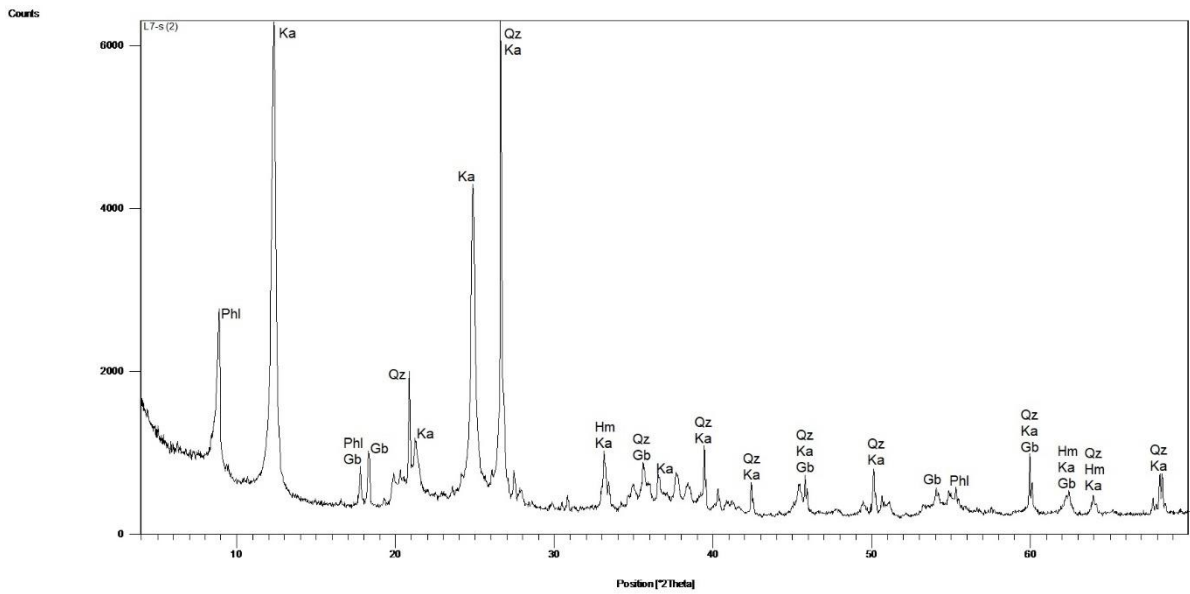


Figura 36 – Difratoograma da fração silte da amostra L12 de rejeito de mineração.

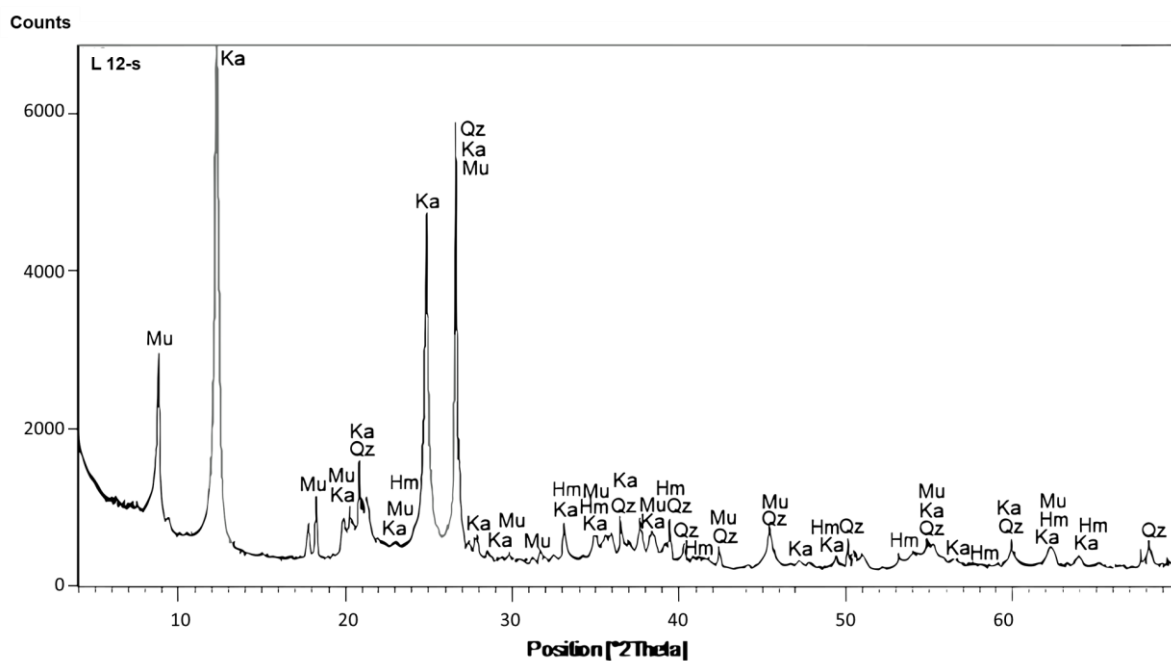


Figura 37 – Difratoograma da fração argila da amostra P12 de sedimentos fluviais.

