



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

THAÍS BASTOS ROMERO

**METAIS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO DOCE (ES) APÓS
ROMPIMENTO DA BARRAGEM EM MARIANA (MG)**

FORTALEZA

2017

THAÍS BASTOS ROMERO

METAIS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO DOCE (ES) APÓS ROMPIMENTO DA
BARRAGEM EM MARIANA (MG)

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia,
do Instituto de Ciências do Mar, da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção
do título de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Prof^a. Dra. Sandra Tédde Santaella.
Coorientador: Prof. Dr. Xosé Luis Otero

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R672m Romero, Thaís.

METAIS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO DOCE (ES) APÓS ROMPIMENTO DA BARRAGEM EM MARIANA (MG) / Thaís Romero. – 2017.

61 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Sandra Tédde Santaella.

Coorientação: Prof. Dr. Xosé Luis Otero.

1. Sedimentos. 2. Metais. 3. Ferro. 4. Fundão. I. Título.

CDD 551.46

THAÍS BASTOS ROMERO

METAIS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO DOCE (ES) APÓS ROMPIMENTO DA
BARRAGEM EM MARIANA (MG)

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia,
do Instituto de Ciências do Mar, da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Sandra Tédde Santaella (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tristan C. C. Rousseau
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Msc. Jordana Sampaio Leite
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

À minha família, Ricardo Romero, Solange
Romero e Ricardo Romero Filho.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Maria, por terem sido meu refúgio, minha paz, meu descanso e consolo, por terem me concedido força para trilhar e perseverar nesse caminho;

A meu pai, que me acompanhou, me apoiou, me amou e transmitiu seus conhecimentos, me ensinou e incentivou o melhor de mim, sendo pai e professor, partilhou dos meus sonhos e me fez persistir neles, sempre sendo exemplo de humildade, sabedoria e fidelidade a Deus;

A minha mãe, que torceu por mim, me incentivou com palavras e gestos, com carinho e amor, que aguentou as dificuldades ao meu lado e me incentivou, indicando a luz e me dando a certeza que o melhor sempre está por vir;

Ao meu irmão Cadinho, por todo o companheirismo e paciência, por todos momentos compartilhados, por ter ajudado a passar pelos meus medos, por toda a parceria e apoio que me ajudaram a trilhar esse caminho;

À minha orientadora Sandra, por ter aceitado e se disponibilizado a me orientar nesse trabalho, pelos ensinamentos, pela paciência, pela compreensão, pelo incentivo, por todo o apoio e pelo exemplo de profissional que é;

Ao meu coorientador Jordi, que me deu a oportunidade de conhecer e participar desse trabalho, guiando nos primeiros passos e permitindo meu aprendizado com ele e no laboratório que coordena na Universidad de Santiago de Compostela - USC;

À equipe do laboratório de Edafologia do Solo, da USC, em especial, à Maria, pela paciência em ensinar, pela ajuda, por transmitir seu conhecimento e pelas conversas e cafés que me inseriram na cultura e alegravam o trabalho;

Às amigas, Débora, Karina, Bia, Marianna e Luana, que me apoiaram e estavam ao meu lado em momentos difíceis e de alegria, pela paciência, pela ajuda, pela amizade e tornarem o dia a dia e o caminho universitário melhor;

Às amigas Ariadna, Bárbara, Rayssa, Thuany, Dayane, Liara, Lunara, Nanna e ao amigo Di, por toda amizade, suporte, amor, confiança e palavras de incentivo;

A toda minha família, em especial, minha madrinha e meus avós, por todo apoio, fonte de amor e segurança que são para mim.

A todos os amigos que me escutaram, me entenderam e me incentivaram.

“É saber se sentir infinito
Num universo tão vasto e bonito
É saber sonhar
E, então, fazer valer a pena cada verso
Daquele poema sobre acreditar”

Ana Vilela

RESUMO

Os estuários são ambientes costeiros que possuem sedimentos que podem adsorver metais. Estes ambientes abrigam diversos organismos que estão suscetíveis a impactos antrópicos, como a deposição de lama e acúmulo de matéria orgânica advinda do rompimento da barragem do Fundão, operada pela mineradora Samarco, em Mariana (MG). Dessa forma, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de verificar a presença de metais em sedimentos do estuário após o rompimento da barragem. Para tanto, foram coletados sedimentos do estuário do rio Doce, localizado no distrito de Linhares (ES), Brasil, em um ponto referência e em mais cinco pontos, até a profundidade de 40 cm. O material foi submetido a uma extração sequencial para análise das concentrações de ferro, manganês, cobre, níquel, cromo, cobalto, chumbo e zinco. Foram obtidas as frações trocável e solúvel, associada aos carbonatos, à ferrihidrita, à lepidocrocita, às formas cristalinas e à pirita, que foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. Observou-se elevada concentração de metais, principalmente, ferro, manganês, níquel e cobre, que ultrapassou níveis mundiais permitidos e propostos na literatura, considerando o Nível de Efeito Limite (TEL) e o Nível de Efeito Provável (PEL). Os resultados mostram que as camadas superficiais (0-3 cm) eram constituídas principalmente pelo material da lama e, ainda, que as maiores concentrações dos metais estavam nas frações associadas aos óxidos de ferro.

Palavras-chave: Sedimentos. Metais. Ferro. Fundão.

ABSTRACT

Estuaries are coastal environments that hold many organisms and have sediments that can adsorb metals. These environments are susceptible to anthropic activities, such as the mud from the dam rupture of Fundão, operated by the Samarco mining company in Mariana (MG). Hence, this work was developed with the aim of verifying the presence of metals in sediments of the estuary after the rupture of the dam. For this purpose, sediments were collected from the estuary of the Doce river, located in the district of Linhares (ES), Brazil. The material was collected at 40 cm depth on a reference point and five more points and subjected to a sequential extraction for analysis of iron, manganese, copper, nickel, chromium, cobalt, lead and zinc concentrations. The exchangeable and soluble fractions, associated to carbonates, ferrihydrite, lepidocrocite, crystalline forms and pyrite, were determined by atomic absorption spectrometry. It was observed a high concentration of metals, mainly, iron, manganese, nickel and copper, exceeding permitted world levels that were proposed in the literature, considering the Threshold Effects Level (TEL) and the Probable Effect Level (PEL). The results show that the surface layers (0-3 cm) were mainly composed of the mud material and also that the highest concentrations of the metals were in the fractions associated with iron oxides.

Keywords: Sediments, Metals, Iron, Fundão.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figura 1 - Localização da barragem do Fundão e caminho percorrido pela lama até oceano..... | 22 |
| Figura 2 - Mapa de localização do município de Mariana e distrito de Regência. | 25 |
| Figura 3 - Localização do município de Linhares. | 25 |
| Figura 4 - Pontos de coleta no estuário do rio Doce. | 26 |
| Figura 5 - Imagens do desastre no dia da coleta das amostras em dezembro de 2015..... | 28 |
| Figura 6 - Fluxograma extração sequencial..... | 29 |
| Figura 7 - Espectrofotômetro de absorção atômica utilizado (Perkin Elmer 1100B)..... | 30 |
| Figura 8 - Concentração de ferro nas frações F1 (troçável e solúvel), F2 (associada aos carbonatos), F3 (associada à ferrihidrita), F4 (associada à lepidocrocita) e F6 (pirítica) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F)..... | 322 |
| Figura 9 - Concentração de ferro na fração 5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F). | 344 |
| Figura 10 - Concentração de manganês na fração 2 (associada aos carbonatos) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F)..... | 3636 |
| Figura 11 - Concentração de manganês nas frações F3 (associada à ferrihidrita), F4 (associada à lepidocrocita) e F5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 1 (A), 3 (B) e 5 (C)..... | 3737 |
| Figura 12 - Concentração de manganês nas frações F3 (associada à ferrihidrita), F4 (associada à lepidocrocita) e F5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 2F (A), 2B (B) e 4 (C).. | 3838 |
| Figura 13 - Concentração de cobre na fração 5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F). | 400 |
| Figura 14 - Concentração de níquel na fração 5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F). | 422 |
| Figura 15 – Concentração de cromo na fração 5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos P1 (A), P2F (B), P2B (C), P3 (D), P4 (E) e P5 (F)..... | 4545 |
| Figura 16 – Concentração de cobalto nas frações 2 (associada aos carbonatos), 5 (associada às formas cristalinas do Fe) e 6 (pirítica) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F). . | 4848 |
| Figura 17 – Concentração de chumbo nas frações 3 (associada à ferrihidrita), 4 (associada à lepidocrocita) e 6 (pirítica) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F)..... | 500 |
| Figura 18 - Concentração de zinco nas frações 2 (associada aos carbonatos), 3 (associada à ferrihidrita), 4 (associada à lepidocrocita) e 5 (associada às formas cristalinas do Fe), nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F). | 511 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gráfico 1 – | Concentração média da fração 2 de níquel nos pontos P1, P2F, P2B, P3, P4 e P5..... | 43 |
| Gráfico 2 – | Concentração média da fração 6 de níquel nos pontos P1, P2F, P2B, P3, P4 e P5..... | 44 |
| Gráfico 3 – | Média das concentrações de cromo nas frações associadas à ferrihidrita (F3) e à lepidocrocita (F4) nos pontos de amostragem..... | 45 |
| Gráfico 4 – | Concentração na fração 2 de Co na camada mais superficial (0-3 cm) nos pontos P1, P2F, P2B, P3, P4 e P5..... | 47 |
| Gráfico 5 – | Concentração média na fração 6 de zinco nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F)..... | 52 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – | Coordenadas dos pontos de coleta..... | 26 |
| Tabela 2 – | Concentrações médias de cobre nas frações F1, F2 e F4 nos pontos amostrados no estuário do rio Doce..... | 40 |
| Tabela 3 – | Níveis mundiais permitidos de metais em sedimentos..... | 54 |
| Tabela 4 – | Concentração total dos metais nos pontos P1, P2F, P2B, P3, P4 e P5..... | 55 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------|-------------------------------------------------|
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| TEL | Nível de Efeito Limite |
| PEL | Nível de Efeito Provável |
| NOAA | National Oceanic and Atmospheric Administration |
| PVC | Policloreto de Polivinila |

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 2. OBJETIVOS..... | 17 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 17 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 17 |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA..... | 18 |
| 3.1 Extração sequencial..... | 20 |
| 3.2 Desastres ambientais | 21 |
| 3.3 O desastre ambiental em Mariana (MG) | 22 |
| 4. MATERIAL E MÉTODO..... | 24 |
| 4.1 Área de Estudo | 24 |
| 4.2 Coleta..... | 26 |
| 4.3 Análise dos sedimentos | 28 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 31 |
| 5.1 Fracionamento do ferro | 31 |
| 5.2 Fracionamento do manganês..... | 35 |
| 5.3 Fracionamento do cobre | 39 |
| 5.4 Fracionamento do níquel | 42 |
| 5.5 Fracionamento do cromo | 44 |
| 5.6 Fracionamento do cobalto..... | 47 |
| 5.7 Fracionamento do chumbo..... | 49 |
| 5.8 Fracionamento do zinco..... | 51 |
| 5.9 Comparação dos metais com níveis mundiais permitidos..... | 53 |
| 6. CONCLUSÕES | 56 |
| 7. REFERÊNCIAS | 57 |

1. INTRODUÇÃO

Metais são inseridos nos oceanos de forma natural através de ventos, descargas fluviais, fontes hidrotermais, intemperismo de rochas ou por atividades originadas e desenvolvidas pelo homem (SOUZA *et al.* 2014). Quando introduzidos no mar, os metais podem sofrer interações com matéria orgânica, sulfetos, argila e óxidos de ferro ou manganês, compondo os sedimentos, entretanto, podem ser ressolubilizados (WANG; CHEN, 2000). Os metais podem acumular-se nos sedimentos, mas, por processos ambientais, a sua disponibilidade é alterada, podendo sedimentar ou voltar a ficar disponíveis, por exemplo, pela ação das correntezas através da ressuspensão, ou por oxirredução, e até atividade biológica dos seres vivos e ações antrópicas, como a dragagem (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006).

Isso ocorre muito em locais como a zona costeira, por ser um ambiente com sedimentos ricos em matéria orgânica, o que favorece o aumento da quantidade desses elementos metálicos por causa das características de matéria orgânica particulada (CALADO, 2004).

Alguns desastres ambientais causados por atividades antrópicas que ocorreram no mundo estão relacionados a introdução de metais no ambiente, como alguns casos que ocorreram por causa de exploração de minérios. Os problemas relacionados aos rejeitos das minas podem chegar a níveis catastróficos, afetando a qualidade dos sedimentos quando atingem rios e estuários, alterando também a biota do ambiente e afetando a cadeia ecológica (CESAR, 2003; EDWARDS *et al.*, 2003).

A poluição no meio marinho, segundo a Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar (1995), é definida como a introdução de substâncias ou energia no mar ou estuário quando elas podem provocar efeitos nocivos, como danos aos seres vivos, riscos à saúde humana, alteração na qualidade da água do mar e deterioração dos locais de recreio.

A atividade antrópica e as fontes naturais ocasionam poluição ambiental de forma intencional ou, como no caso do presente trabalho, acidental por meio de agentes químicos. Segundo Cesar (2003), os ecossistemas costeiros possuem uma capacidade limitada para assimilar perturbações que ocorrem de forma periódica ou aguda, mas as alterações crônicas podem ter consequências adversas ou persistentes.

Para analisar a distribuição de metais no ambiente, pode-se utilizar o método da extração sequencial dos elementos (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979), muito usada em estudos de qualidade ambiental (OTERO *et al.*, 2005; GADELHA, 2014; SILVA 2005), pois indica a disponibilidade química, física e biológica dos metais em sedimento, além de determinar a forma em que ocorrem, a origem, a mobilidade e o transporte, pois no fracionamento, as diferentes fases são solubilizadas, com o reagente escolhido para se obter a forma desejada do metal (LIMA *et al.*, 2001).

Agências ambientais internacionais, como National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) e Environment Canada, estabelecem limites de metais em sedimentos marinhos, indicando quando a concentração de metal nesses sedimentos não resulta em efeitos tóxicos para os organismos do ambiente ou quando o nível de metal ultrapassa o limite da concentração de poluentes químicos permitidos, podendo causar efeitos às comunidades existentes no local (SILVÉRIO, 2003). Esses limites são medidos, normalmente, pelo Nível de Efeito Limite (TEL) e o Nível de Efeito Provável (PEL), adotados por diversos estudos sobre qualidade ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Verificar a presença de metais em sedimentos do estuário do rio Doce após o desastre ambiental provocado pelo rompimento da barragem do Fundão, em Mariana (MG), que retinha rejeitos da mina operada pela Samarco.

2.2 Objetivos Específicos

- Descrever as variações nas concentrações dos metais ferro, manganês, cobre, níquel, chumbo, cromo e zinco nos sedimentos do estuário do rio Doce.
- Estabelecer a distribuição dos metais no estuário do rio Doce.
- Comparar as concentrações dos metais desse estuário com outros estudos e determinar os principais metais que impactam as regiões estuarinas do rio Doce considerando níveis mundiais permitidos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Estuário é um corpo de água costeiro semifechado que possui conexão aberta com o mar e com o rio, sofrendo influência da maré onde há a mistura da água doce com a água salina, originada do oceano aberto. É um ambiente caracterizado por grande diversidade de espécies e rico em matéria orgânica e nutrientes, tornando-se um local de grande importância para alimentação dos organismos (CAMPOS, 2010) e ainda para reprodução de algumas espécies marinhas que utilizam o estuário para este fim, como berçário natural.

Sendo localizados na zona costeira, pertencem a um ambiente muito suscetível a atividades antrópicas, sofrendo exploração – por meio da pesca de peixes, crustáceos e moluscos, por exemplo - ou contaminação por áreas urbanas e industriais próximas, impactando no ciclo de vida dos organismos que habitam o estuário (ARAÚJO JÚNIOR, 2016).

Segundo Andrews *et al.* (2004), nas águas de estuário as forças iônicas, provocam aglutinação do material coloidal e sua deposição no fundo do ambiente. Um exemplo, são os argilo-minerais (colóides inorgânicos), que possuem superfície carregada negativamente, cuja a carga é parcialmente compensada por cátions adsorvidos. Se essas cargas da superfície não são neutralizadas (por íon adsorvido), esses argilo-minerais se repelem e podem ficar em suspensão por mais tempo. Por tais forças de repulsão serem relativamente fortes, elas impedem que as partículas se unam e floculem.

O ambiente estuarino é propício para a formação de complexos, pela atração existente entre cargas contrárias dos íons, de forma que há reação entre cátions metálicos com doadores de pares de elétrons. Para que forme a ligação coordenada, os doadores devem ter no mínimo um par de elétrons desemparelhados disponíveis para formar essa ligação (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

Sedimentos estuarinos são, segundo ASTM (1994 apud CESAR, 2003) substratos que têm origem e formação na decomposição de rochas, matéria orgânica e produtos sintetizados, que, normalmente, constituem o fundo de ambientes que possuem vínculo com a água marinha. A qualidade dos sedimentos dos estuários afeta diretamente a vida dos seres que habitam este

ambiente e a contaminação destes, causa efeitos indiretos na cadeia ecológica e nos ecossistemas (CESAR, 2003).

Os sedimentos são importantes para analisar a qualidade de ambientes estuarinos, por reterem e acumularem elementos-traço, além de serem transportadores de massa e materiais passíveis de contaminação. Podem ainda indicar o histórico da área, através das camadas menos superficiais (COTTA; REZENDE, PIOVANI, 2006; CETESB, 2011). Além disso, os sedimentos podem ser sumidouro ou fonte de metais traços em águas superficiais, de acordo com as condições ambientais (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Segundo Cotta, Rezende e Piovani (2006), os sedimentos são vistos não só como reservatório de elementos químicos, mas também como um compartimento ativo para os organismos aquáticos, na redistribuição de suas espécies. De acordo com a disponibilidade de metais nos sedimentos, pode se determinar sua transferência e consequências nos organismos (CESAR, 2003). Segundo Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009) na fase solúvel a concentração do metal pesado é orientada por reações ácido-base; reações de oxirredução, reações de troca catiônica.

Óxidos de ferro e manganês adsorvem quantidades grandes de metais pesados (ARAÚJO *et al.*, 2002). Colóides orgânicos e inorgânicos também podem adsorver os metais. (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). A adsorção dos metais pesados nos sedimentos do estuário é relevante para a deposição dos mesmos neste ambiente. (FRENCH, 1997). Assim como os sedimentos, complexos orgânicos também são importantes com relação à forma que o metal se encontra no estuário (depositado ou em solução) (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

Metais pesados podem ser acumulados nos seres vivos que vivem no meio contaminado, podendo bioacumular e biomagnificar, provocando consequências negativas ao ser humano, se não por contato direto, através da cadeia trófica (AZEVEDO; CHASIN, 2003). O acúmulo e a distribuição dos metais no ambiente ocorrem por aspectos e processos físicos e químicos tanto no sedimento em que o metal está associado, quanto no ambiente, como também por processos de transporte e adsorção, erosão da litosfera e outros (SOUZA *et al.*, 2014). Quando há alterações no pH, no potencial redox ou aumento da salinidade, por exemplo, os metais dos sedimentos que estavam imobilizados são disponibilizados no ambiente (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Os metais associados ao sedimento estão sendo cada vez mais estudados para avaliar a contaminação do meio (SOUZA *et al.*, 2014), por serem estáveis e se acumularem ao longo do tempo.

3.1 Extração sequencial

A extração sequencial é um dos principais métodos para análise da especiação de metais traços em partículas de sedimento e solo. Esse método evidencia mudanças no ambiente, por monitoramento dos metais biodisponíveis no local (OLIVEIRA, 2011), sendo instrumento importante e útil para caracterizar o comportamento químico - solubilidade, biodisponibilidade, mobilidade e toxicidade - desses elementos traço (TEÓDOLO *et al.*, 2003).

Esse método combina reagentes para atacar seletivamente uma forma geoquímica, pois o metal presente no sedimento (ou solo) pode ter o fracionamento em formas químicas específicas, e são escolhidos reagentes apropriados para a extração, de acordo com as semelhanças que os sedimentos e os solos possuem (OLIVEIRA, 2011; TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

A extração sequencial é feita com objetivo de medir a distribuição dos metais no meio ambiente. A solução, o tempo de extração e os reagentes são selecionados para solubilização de frações específicas da fase sólida (OLIVEIRA, 2011).

Segundo Tessier, Campbell e Bisson (1979), a determinação da concentração total, para avaliação de contaminação de sedimentos, não é adequada, pois nem todas as formas de metal têm um mesmo impacto no ambiente. Tais técnicas são caracterizadas como rápidas e simples, mas é difícil encontrar um reagente na dissolução quantitativa das formas não residuais do metal, sem atacar as formas detríticas. As extrações sequenciais, apesar de demandarem mais tempo em relação à determinação da concentração total, fornecem, com mais detalhes, informações sobre origem, disponibilidade físico-química e biológica, modo de ocorrência, mobilização e transporte de metais traço.

As frações e reagentes utilizados na extração sequencial não são sempre os mesmos para todos os estudos, de forma que os procedimentos são adaptados às condições particulares da metodologia do estudo (OLIVEIRA, 2011). Neste trabalho utilizou-se o método de extração sequencial para quantificar metais (ferro, manganês, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco) nas formas de cada uma das seis frações: trocável e solúvel, associada aos carbonatos, associada à ferrihidrita, associada à lepidocrocita, associada às formas cristalinas do ferro e metais piríticos.

3.2 Desastres ambientais

Desastres ambientais podem alterar abruptamente a biota do ambiente, assim como qualidade da água e dos sedimentos atingidos. Outro acidente histórico e marcante mundialmente relacionado a rejeitos de mina ocorreu na barragem de Aznalcóllar, na mina chamada “Los Frailes” a 45 km a oeste de Sevilla, na Espanha. A atividade de extração era realizada com minérios de prata, cobre, chumbo e zinco, operada pela Boliden Apirsa SL (LOS FRAILES, Spain, 2017; SEGURA *et al.*, 2016). O rompimento ocorreu em abril de 1998, afetando os rios Agrio e Guadiamar. Estima-se que foram atingidos $5,5 \times 10^6$ m³ do rio com água de pH baixo, por volta de 4.600 ha de terra ao longo dos dois rios e mais de 4×10^6 m³ de solo contaminado. A água contaminada atingiu parques nacionais do país. Logo após o rompimento, foi iniciado um programa de limpeza a fim de minimizar os efeitos do derramamento dos rejeitos e a poluição por metais da mineração, realizados pela própria empresa responsável pela mina, Boliden Apirsa SL, junto com a *Confederacion Hidrografica de Guadalquivir e Consejería de Medio Ambiente* (EDWARDS *et al.*, 2003). Segundo Segura *et al.* (2016), no ano de 2002, com base na legislação local, os parâmetros de qualidade de água estavam aceitáveis.

Outro desastre nesse âmbito ocorreu em Ajka, no oeste da Hungria, em outubro do ano de 2010. O acidente liberou resíduos do processamento de bauxita cáustica, originando cerca de 700.000 m³ de lama vermelha muito cáustica (LIU *et al.*, 2012; RENFORTH, 2012), atingindo aldeias e rios. Em resposta, foi feita a remoção da lama e adicionaram ácido para neutralizar o pH (13). Estudos mostram alteração na produção da cevada por causa de solos alterados pela contaminação dessa lama vermelha (RUYTERS *et al.*, 2011 LER).

No Brasil, podem-se citar alguns desastres ambientais desse tipo, como o de Vila Socó, em Cubatão, São Paulo. O caso ocorreu em 1984, devido a erro operacional de um funcionário da Petrobrás por iniciar a transferência de gasolina para uma tubulação que se encontrava fechada (LOPES, MORAIS, BARBIERI; 2016). O resultado foi o vazamento de aproximadamente 700.000 L de gasolina para o mangue, provocando mortes causada por um incêndio em consequência do derramamento (FERREIRA FILHO, 2015).

A baía de Guanabara, Rio de Janeiro (Brasil), também foi vítima de um desastre que ocorreu em janeiro de 2000. Neste caso, um milhão e trezentos mil de litros de óleo vazaram de um oleoduto

da Petrobrás e uma extensa área de 5 km foi vista com poluição ao longo da baía, trazendo efeitos sobre o ecossistema (MACIEL-SOUZA *et al.*, 2006).

3.3 O desastre ambiental em Mariana (MG)

Em 5 de novembro de 2015 ocorreu o grande desastre ambiental em Mariana (MG), considerado o maior do Brasil (LUCENA, 2015), quando houve o rompimento da barragem da mineradora Samarco, em que continha rejeitos do trabalho de extração de minério de ferro, realizado pela empresa. O primeiro subdistrito a ser atingido foi Bento Rodrigues (Figura 1), com grande volume do rejeito – $60 \times 10^6 \text{ m}^3$, segundo Almeida *et al.* (2016) que atingiu o rio Doce, e foi então carregado até o estuário e oceano Atlântico no município de Linhares (ES). Do dia do rompimento até chegar ao oceano, passaram-se 17 dias.

A região onde ocorreu o acidente é composta pela corrente do Brasil (RODRIGUES; ROTHSTEIN; WIMBUSH, 2007). Segundo Almeida *et al.* (2016), a norte de 20°S existe o fluxo em direção ao sul durante a primavera e verão austral, e na direção inversa – norte – durante outono e inverno. Ao sul de 20°S , sem essa diferença, as correntes da plataforma são conduzidas ao sul pelo vento durante todo o ano. A região também pode ser atingida por episódios de sistemas ciclônicos frontais frios, normalmente em período de inverno, chegando em latitudes abaixo de 10°S . Almeida *et al.*, (2016) observaram grande influência do vento sobre a dispersão da lama do rio Doce no oceano Atlântico, afetando áreas marinhas protegidas (Reserva Biológica de Comboios e Área de Proteção Ambiental Costa das Algas/Revis de Santa Cruz) localizadas mais ao sul.

Entre as consequências ambientais e sociais visíveis desse desastre pode-se citar a morte da biota aquática, mortalidade de fauna que dependia da água do estuário e do rio, áreas de proteção permanente atingidas, destruição de áreas de plantio e cidades afetadas pela lama (onde parte da população foi deslocada), morte de cidadãos sufocados pela lama após o rompimento da barragem (IBAMA, 2015; SEGURA *et al.*, 2016).

Figura 1 - Localização da barragem do Fundão e caminho percorrido pela lama até oceano.

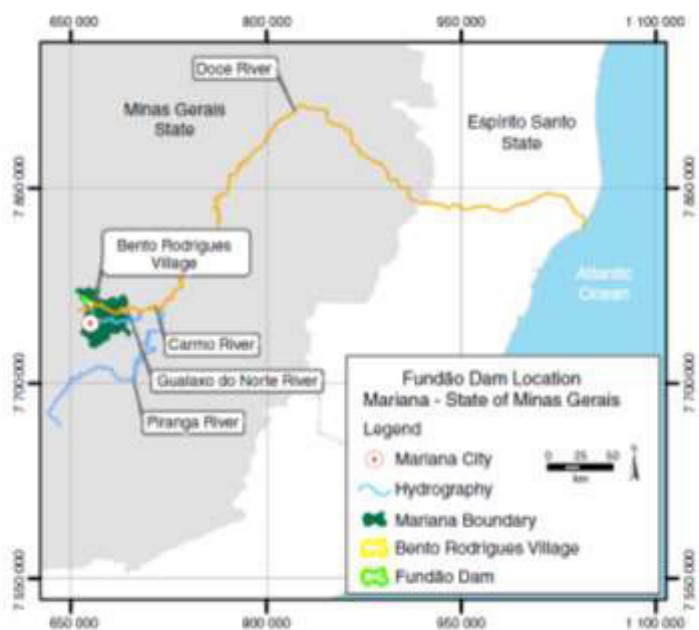


Fig. 1 - The Fundão iron-ore tailings dam location and the extension of the environmental damage caused by the dam break.

Fonte: Neves *et al.* (2016).

4. MATERIAL E MÉTODO

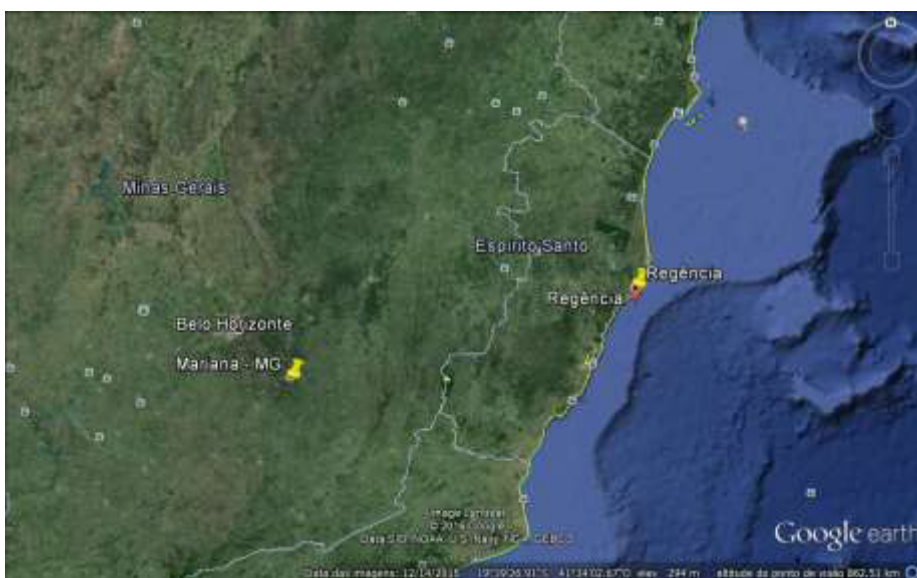
4.1 Área de Estudo

O estuário do rio Doce foi escolhido, porque em novembro de 2015 houve o rompimento da barragem de uma mineradora e o rejeito da mineração de ferro atingiu o rio. A barragem, conhecida como barragem do Fundão, pertence à mineradora Samarco, localizada no município de Mariana (Figura 2), Minas Gerais, Brasil, em uma região com aproximadamente cinquenta e oito mil habitantes (IBGE, 2015), com importância econômica e geológica, inclusa no Quadrilátero Ferrífero (SEGURA *et al.*, 2016) onde há a exploração de minério de ferro, manganês e ouro (RUCHKYS, 2009; SEGURA *et al.*, 2016).

A mineradora Samarco produz uma polpa com 67% de minério de ferro e os resíduos gerados eram armazenados em três principais represas construídas pela mineradora: Fundão, Germano e Santarém (SEGURA *et al.*, 2016). O transporte da polpa era realizado através de tubos até o município de Anchieta, no Espírito Santo, e exportada a outros países (SAMARCO, 2015).

O estuário atingido (Figura 6) está situado no município de Linhares (Figura 3), no estado do Espírito Santo, também região Sudeste do país, a 826 Km de Mariana. O município possui aproximadamente 120.000 hab e nove distritos: Linhares, Bebedouro, Desengano, Povoação, Pontal do Ipiranga, Farias, São Rafael, Rio Quartel e Regência (IBGE, 2010). A comunidade deste último é composta por, aproximadamente, dois mil habitantes que praticam a pesca para complementar a renda familiar. Possui beleza cênica e contém um centro ecológico que recebe em torno de 23.000 visitantes por ano (PROJETO TAMAR, 2016). O estuário do rio Doce está localizado na vila de Regência (Figura 2) e é um ambiente de berçário natural para alguns organismos.

Figura 2 - Mapa de localização do município de Mariana e distrito de Regência.



Fonte: Google Earth, maio 2016.

Figura 3 - Localização do município de Linhares.



Fonte: Autora, 2017.

4.2 Coleta

O material foi coletado em seis pontos (Tabela 1) do estuário do rio Doce (Figura 4). Foram utilizados tubos de policloreto de polivinila (PVC) com 5 cm de diâmetro e inseridos diretamente no solo, em uma profundidade média de 40 cm para a retirada das amostras. Quando o solo se encontrava muito duro e não era possível fazer a extração de forma manual, foi utilizado um amostrador de aço inoxidável.

Após a coleta do material, as amostras que estavam no tubo de PVC foram divididas e cortadas entre 2 e 5 cm, de acordo com a coloração e vegetação presente nos sedimentos. Feito isto, as amostras foram congeladas e transportadas em depósitos térmicos com gelo ao laboratório de Edafologia do Solo na Universidad de Santiago de Compostela, localizada na cidade de Santiago de Compostela, Galícia, Espanha. A coleta ocorreu em 19 dezembro de 2015, 29 dias após registrada a chegada da lama proveniente da barragem ao estuário, no entanto, ainda havia material em suspensão na água (Figura 5).

Tabela 1 - Coordenadas dos pontos de coleta.

| Pontos | Latitude UTM | Longitude UTM |
|---------------------------|---------------------|----------------------|
| Ponto Lama | 7826346.43 m S | 414119.11 m E |
| Ponto 1 | 7828772.83 m S | 415079.26 m E |
| Ponto 2 - (borda e fundo) | 7828756.19 m S | 415112.14 m E |
| Ponto 3 | 7827762.19 m S | 414962.39 m E |
| Ponto 4 | 7830429.01 m S | 414348.45 m E |
| Ponto 5 | 7827618.65 m S | 413376.99 m E |

Figura 4 - Pontos de coleta no estuário do rio Doce.



Fonte: Autora, 2017.

Figura 5 – Imagens do desastre no dia da coleta das amostras em dezembro de 2015.





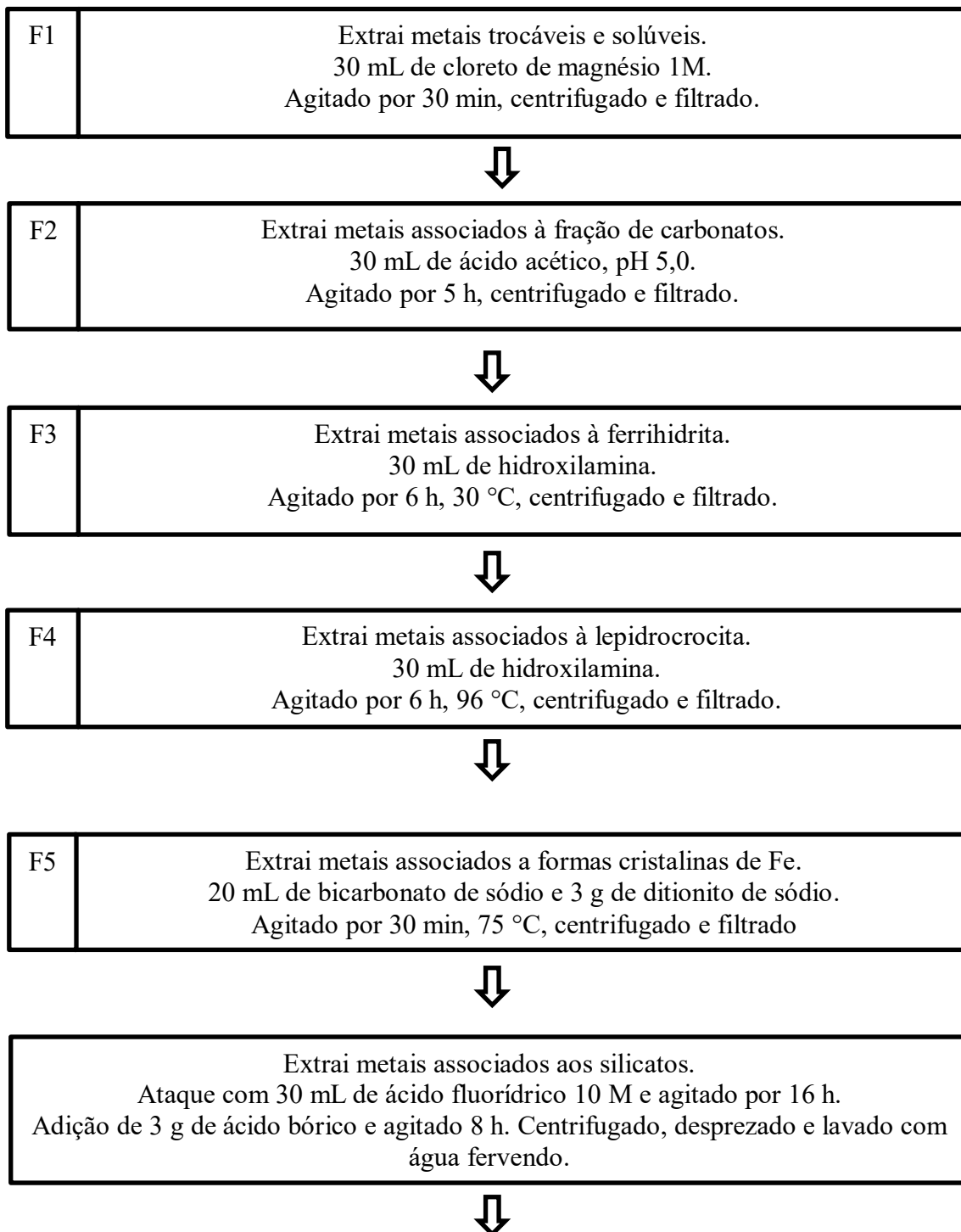
4.3 Análise dos sedimentos

Para determinação das frações dos metais ferro, cobre, níquel, chumbo, cromo, manganês, zinco e cobalto foi utilizado o método de extração sequencial de acordo com Tessier, Campbell e Bisson (1979).

As amostras foram pesadas em uma balança de precisão. Segundo Tessier, Campbell e Bisson (1979), após as extrações, as seis frações obtidas contêm, respectivamente, os metais: trocáveis e solúveis, associados à fração de carbonatos, associados à ferrihidrita, associados à lepidrocrocita e os piríticos. No intervalo de cada fração, as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm durante 15 min e lavadas com água ultra-pura (Milli-Q; Figura 6).

A determinação dos metais foi realizada utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica, Perkin Elmer 1100B (Figura 7).

Figura 6 - Fluxograma extração sequencial.



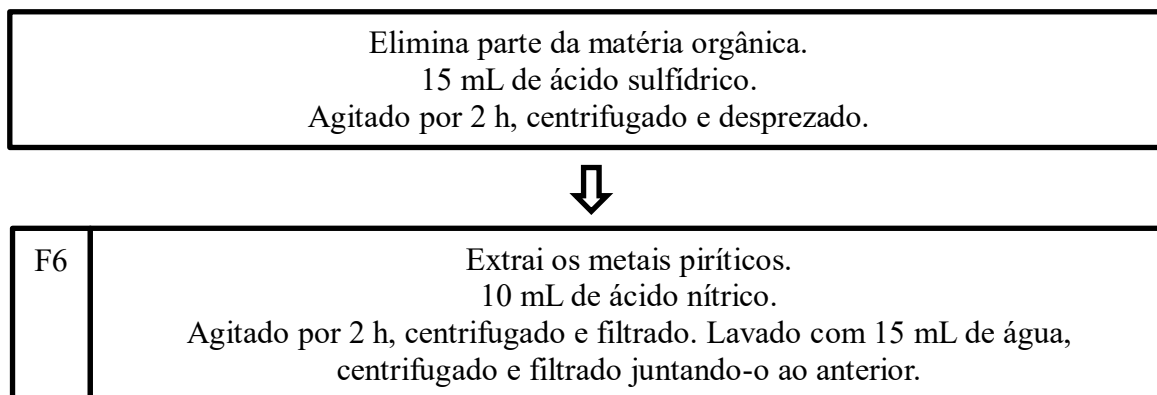


Figura 7 - Espectrofotômetro de absorção atômica utilizado (Perkin Elmer 1100B).



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fracionamento do ferro

As concentrações de ferro nas frações solúvel e trocável (F1) e na de ferro associado aos carbonatos (F2) foram muito baixas em quase todos os pontos (com exceção do ponto 2 borda e fundo) e nas diferentes profundidades, de forma que não foram consideradas representativas (Figura 8) em relação às outras frações. Segundo Sposito (2008), os complexos solúveis de Fe^{2+} encontrados em solos alcalinos são FeCO_3^0 , Fe^{2+} , FeHCO^{+3} , enquanto de Fe^{3+} é o $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. Em solos ácidos, o ferro solúvel encontra-se na forma Fe^{2+} e na forma oxidada (Fe^{3+}) encontra-se como FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, além das formas de complexos orgânicos (SPOSITO, 2008).

Alguns trabalhos em áreas de manguezal também apresentaram teores baixos na fração solúvel (F1), porém superiores ao apresentado neste trabalho (GADELHA, 2014; LOPES, 2011; SILVA, 2005). As maiores concentrações na fração trocável (F1) podem estar relacionadas com maiores quantidades de matéria orgânica (GADELHA, 2014), que são comuns em áreas de manguezal, onde ocorrem horizontes e solos orgânicos (FERREIRA *et al.*, 2006).

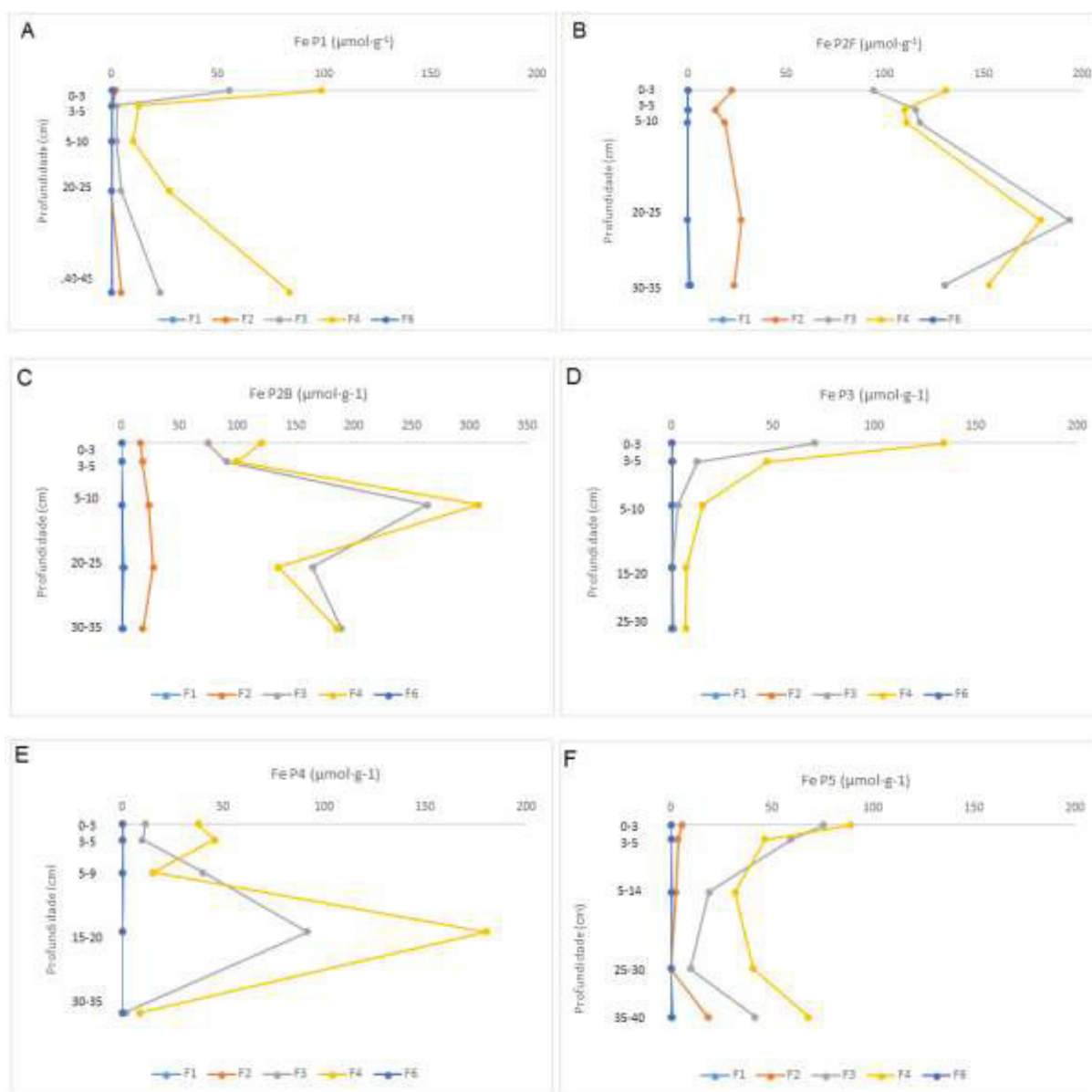
Na fração associada aos carbonatos (F2) o comportamento do metal no ponto 2 foi diferente dos demais, apresentando concentrações mais elevadas do que em áreas de manguezal (GADELHA, 2014; LOPES, 2011; SILVA, 2005).

As concentrações de ferro da fração ferrihidrita (F3) nas camadas superficiais (0-3 cm: $55,31 \mu\text{mol g}^{-1}$) e profunda (40-45 cm: $22,78 \mu\text{mol g}^{-1}$) foram mais altas que as das frações F1 e F2 (Figura 8). A ferrihidrita é um óxido de ferro que é precursor de outros óxidos de ferro. É muito encontrada em águas originadas da exploração mineral ricas em ferro e, geralmente, na forma de precipitado. Possui um ordenamento estrutural de baixo grau, podendo levar à formação de diferentes óxidos de ferro e está associada a outros óxidos de ferro como a lepidocrocita (MELO; ALLEONI, 2009).

No ponto 2, tanto borda quanto fundo, as concentrações de ferrihidrita (F3) foram elevadas em todas as profundidades, variando de $90,43 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $263,25 \mu\text{mol g}^{-1}$, com média de $130,33 \mu\text{mol g}^{-1}$ no ponto 2 fundo e $156,43 \mu\text{mol g}^{-1}$ no ponto 2 borda. No ponto 3 e no ponto 5, as maiores concentrações de ferro associado à ferrihidrita (F3) estavam na camada mais superficial (0-3 cm: $70,49 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $75,35 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente). Apesar de que nas outras profundidades do ponto 5 as concentrações foram relevantes em relação as mesmas profundidades em outros pontos,

ao contrário de P3 que se encontraram baixas nas outras profundidades (de 3 a 30 cm). Para o ponto 4, as camadas com concentrações de ferro associado à ferrihidrita mais elevadas foram a 5-9 cm ($40,15 \mu\text{mol g}^{-1}$) e a 15-20 cm ($91,58 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Figura 8).

Figura 8 - Concentração de ferro nas frações F1 (trocável e solúvel), F2 (associada aos carbonatos), F3 (associada à ferrihidrita), F4 (associada à lepidocrocita) e F6 (pirítica) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F).



Fonte: Autora, 2017.

Os resultados dos pontos 1, 3 e 5 indicam que, nesses pontos, houve influência da lama na camada mais superficial (0-3 cm), por apresentar concentrações semelhantes ao Ponto Lama. Nessas camadas os valores foram superiores aos de alguns manguezais estudados no Brasil (GADELHA, 2014; LOPES, 2011; SILVA, 2005), mas os resultados em marisma mostram uma faixa de concentração semelhante ao deste estudo (SILVA, 2005).

No ponto 1 a fração ferro associado à lepidocrocita (F4) também apresentou maiores diferenças da camada mais superficial (0-3 cm: $98,50 \mu\text{mol g}^{-1}$) e a mais profunda (40-45 cm: $83,65 \mu\text{mol g}^{-1}$) em relação às outras três do mesmo ponto ($12,88 \mu\text{mol g}^{-1}$; $10,14 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $27,10 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente), apesar de todas as concentrações de ferro serem elevadas (Figura 8). Essa semelhança foi detectada também no ponto 5, na camada mais superficial (0-3 cm: $88,82 \mu\text{mol g}^{-1}$) e mais profunda (35-40 cm: $67,98 \mu\text{mol g}^{-1}$) que tinham concentrações maiores e, as outras, concentrações mais baixas ($46,65 \mu\text{mol g}^{-1}$; $31,80 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $40,74 \mu\text{mol g}^{-1}$). A lepidocrocita está, normalmente, em ambientes com condições redutoras e em solos com diferentes condições climáticas (COSTA; BIGHAM, 2009). No ponto 2 borda e fundo as concentrações de ferro associado à lepidocrocita foram elevadas em todas as profundidades, com concentrações semelhantes e média no ponto 2F de $136,71 \mu\text{mol g}^{-1}$ e ponto 2B de $169,84 \mu\text{mol g}^{-1}$.

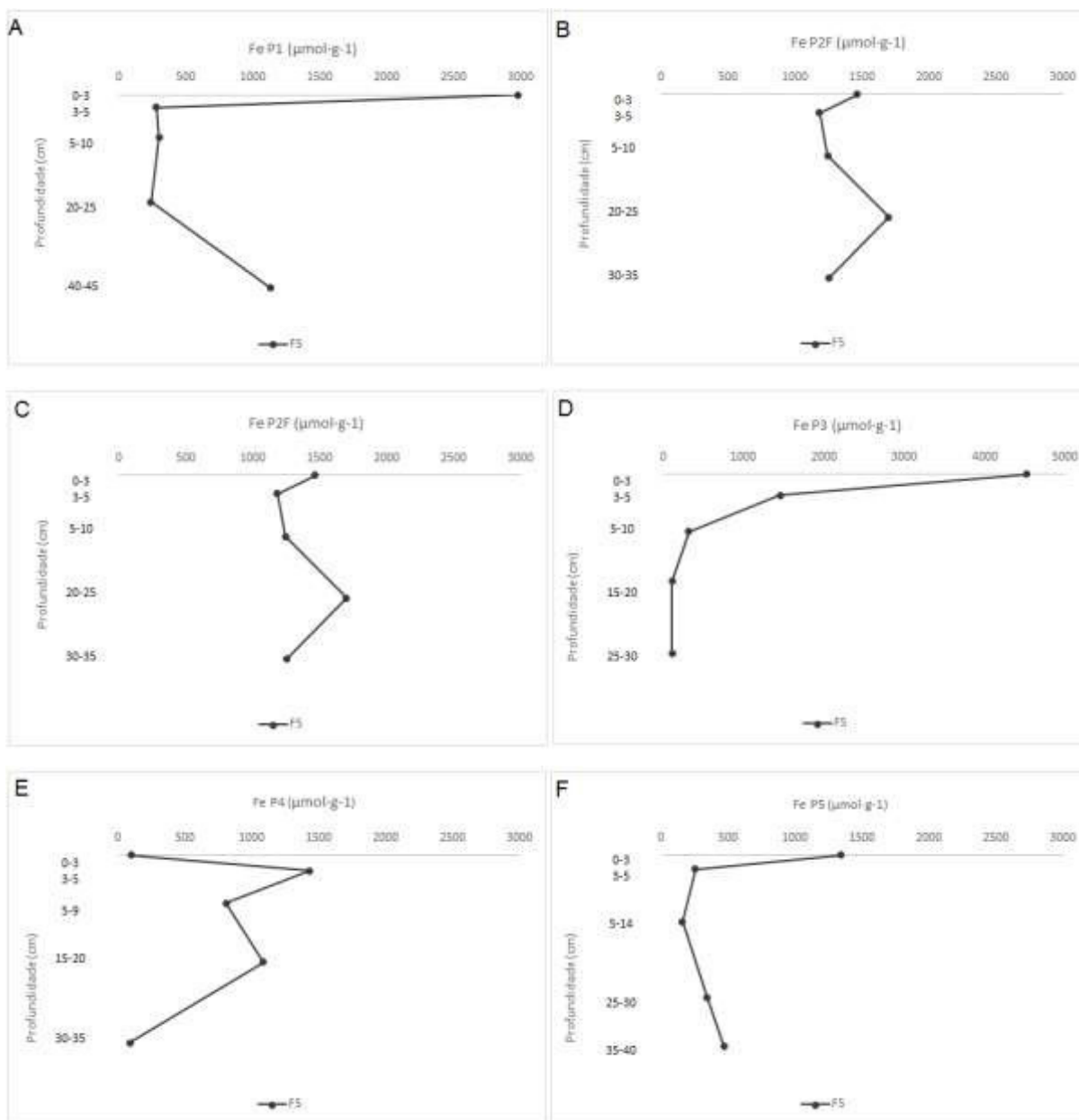
Ainda em relação à fração 4, a maior concentração no ponto 3 foi na camada mais superficial (0-3 cm: $134,26 \mu\text{mol g}^{-1}$), seguida de uma grande diferença para a camada abaixo (3-5 cm: $45,07 \mu\text{mol g}^{-1}$), e níveis muito baixos para as profundidades seguintes ($15,31 \mu\text{mol g}^{-1}$; $7,20 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $7,13 \mu\text{mol g}^{-1}$). Para o ponto 4, a camada de maior destaque foi a 30-35cm ($180,15 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Como visto na F3, os pontos 1, 3 e 5 também possuem indícios de influência da lama (PLama $88,68 \mu\text{mol g}^{-1}$), pois na fração 4 nas camadas superficiais (0-3 cm) as concentrações são maiores que aquelas imediatamente abaixo. Teores nessa magnitude também foram encontrados em áreas de manguezal (GADELHA, 2014; SILVA, 2005). Nas camadas abaixo da mais superficial (3-45 cm) desses pontos (1, 3 e 5), as concentrações de ferro associado à lepidocrocita (F4) foram superiores à de associados à ferrihidrita, como também encontrado por Gadelha (2014), isso pode ser justificado pelos elevados teores de cloro desses ambientes estuarinos que favorecem a precipitação da lepidocrocita (HANSEL *et al.*, 2005).

Como esperado, os valores de ferro associado a formas cristalinas (F5) foram discrepantes em relação às outras frações, com a concentração mais alta que a ferrihidrita, o que mostra que esse

material é oriundo de um ambiente de condições de maior favorecimento à formação de óxidos de maior grau de cristalinidade (LOPES, 2011) (Figura 9).

Figura 9 - Concentração de ferro na fração 5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F).



Fonte: Autora, 2017.

Em todos os pontos, exceto P4, as concentrações de ferro na camada mais superficial (0-3 cm) foram elevadas, provavelmente pela grande quantidade de lama originada do rompimento da barragem. A média das concentrações de ferro associado a formas cristalinas foi de 2354,74 $\mu\text{mol g}^{-1}$, sem incluir, como dito, o ponto 4.

Apesar da camada mais superficial (0-3 cm) ter maior concentração, todas as outras quatro profundidades nessa fração 5 continham concentrações altas, com médias (P1, 488,42 $\mu\text{mol g}^{-1}$; P2F, 1343,12 $\mu\text{mol g}^{-1}$; P2B, 1547,32 $\mu\text{mol g}^{-1}$, P3, 496,47 $\mu\text{mol g}^{-1}$, P4, 852,22 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e P5, 306,18 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Deve-se destacar que, em quase todas as camadas dos diferentes pontos, as concentrações dessa fração foram maiores do que o máximo obtido em manguezais (GADELHA, 2014; LOPES, 2011; SILVA, 2005).

As concentrações de ferro associado à pirita (F6) foram baixa em todas as camadas, provavelmente porque no ambiente de origem da lama não havia fonte de enxofre para que houvesse a formação desse mineral (Figura 8). Os resultados são diferentes de outras áreas estuarinas, onde há elevada quantidade de matéria orgânica (FERREIRA *et al.*, 2007), presença de enxofre, e alta concentração de ferro na fração pirítica, como em regiões de manguezal (GADELHA, 2014; LOPES, 2011; SILVA, 2005).

A concentração de ferro total (Tabela 4) nas amostras deste estudo é semelhante ao nível encontrado nos sedimentos na região do desastre ambiental de Ajka (RENFORTH *et al.*, 2012), que liberou bauxita cáustica.

5.2 Fracionamento do manganês

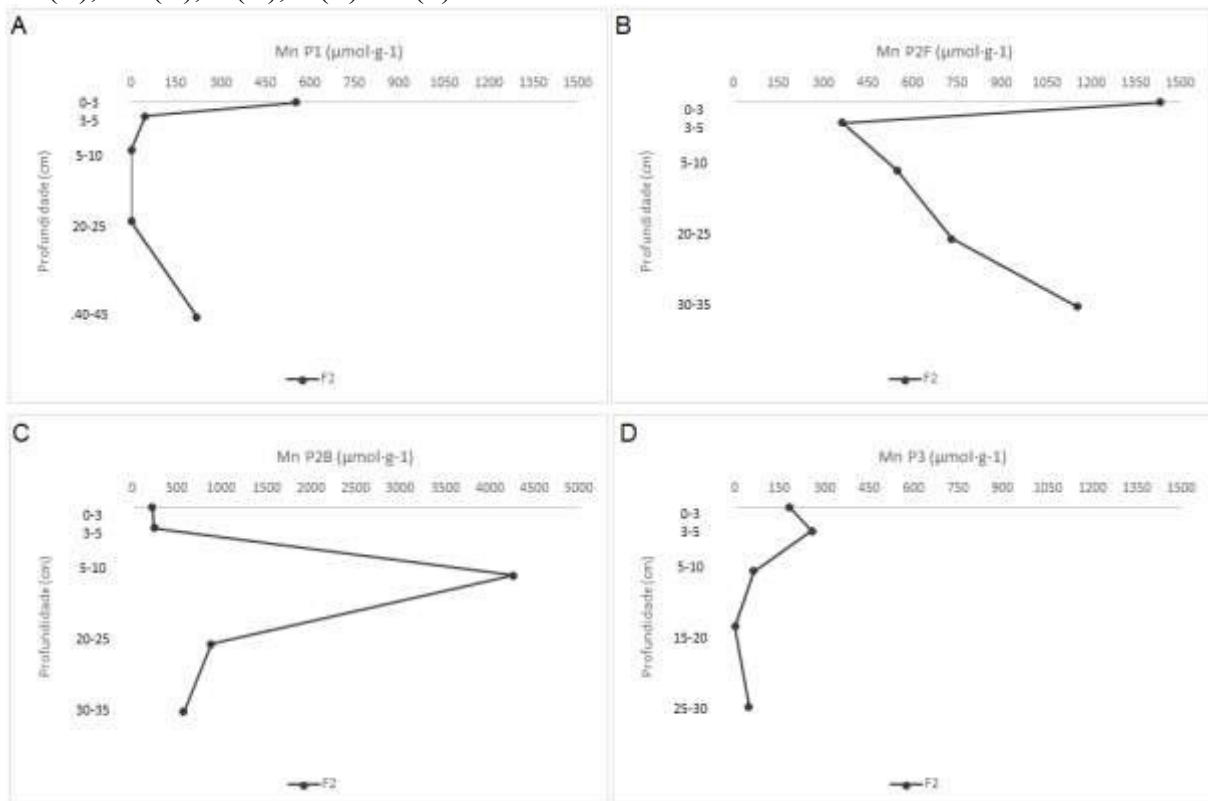
Observando-se os resultados do fracionamento do manganês (assim como de ferro), supõe-se que o ambiente de sedimentação do ponto 2 recebeu maior quantidade de lama do que os demais pontos, por apresentar resultados discrepantes nas diferentes frações.

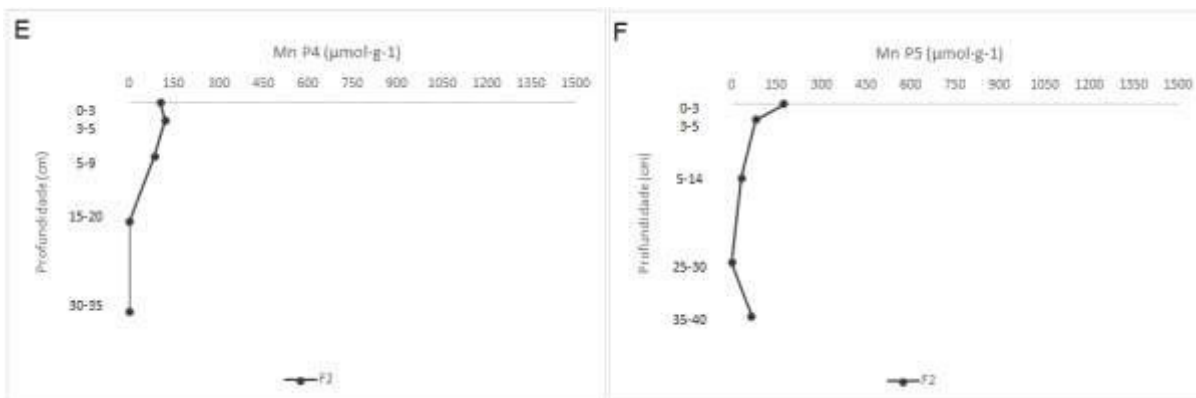
Altas concentrações de manganês são encontradas no ponto 2F e 2B na fração trocável e solúvel (F1) com média de 3145,24 nmol g^{-1} e 2889,22 nmol g^{-1} , respectivamente. Nos demais pontos, as concentrações da fração trocável e solúvel (F1) foram muito baixas, não sendo detectadas em algumas profundidades de alguns pontos (P1, P3 e P4). A principal forma solúvel do manganês é o Mg^{2+} em solos ácidos, que também ocorre em alcalinos, podendo também encontrar MnHCO_3^+ (SPOSITO, 2008).

Nos solos de manguezal estudados por Silva (2005), a concentração média da fração de manganês trocável e solúvel (F1) foi alta, destacando-se que os seus valores mais elevados superaram ambos os locais do ponto 2. Silva (2005) justifica as elevadas concentrações manganês na F1, devido à baixa estabilidade dos compostos de manganês de sulfeto e carbonato em condições anóxicas. As concentrações quantificadas por Gadelha (2014), em solos de manguezal, também foram mais elevadas do que as encontradas nos pontos 1, 3, 4 e 5 deste estudo.

Em todos os pontos foram encontradas concentrações acima de 100 nmol g^{-1} desse metal associado aos carbonatos (F2) (Figura 10). Segundo Gadelha (2014), essa ligação com os carbonatos pode ser justificada pela redução desse metal depois da redução do ferro, deixando o Fe mais disponível para a pirita do que o manganês. Esta situação favorece a maior concentração de Mn ligada aos carbonatos do que a forma pirítica (F6). O valor de PLama foi semelhante ao valor máximo encontrado em área de manguezal (SILVA, 2005), com amplitude parecida com as dos pontos desse trabalho (com exceção de P2).

Figura 10 - Concentração de manganês na fração 2 (associada aos carbonatos) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F).

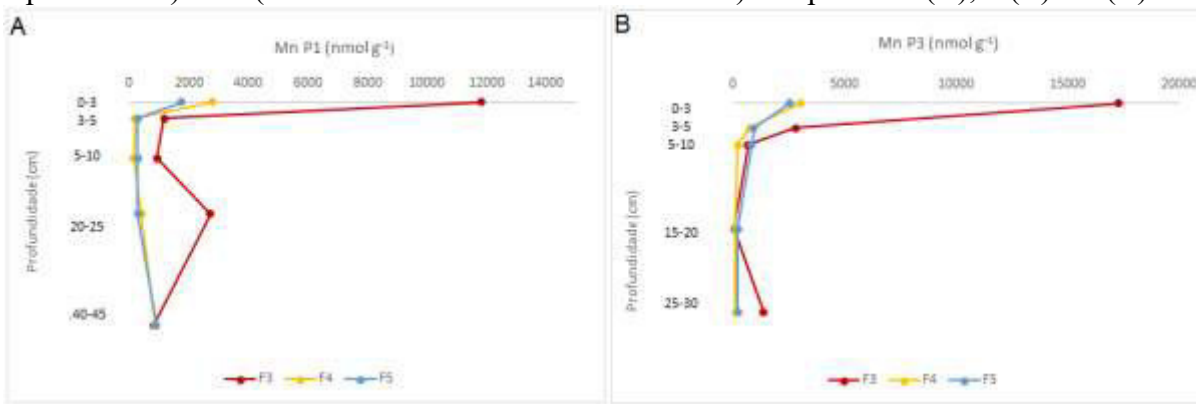


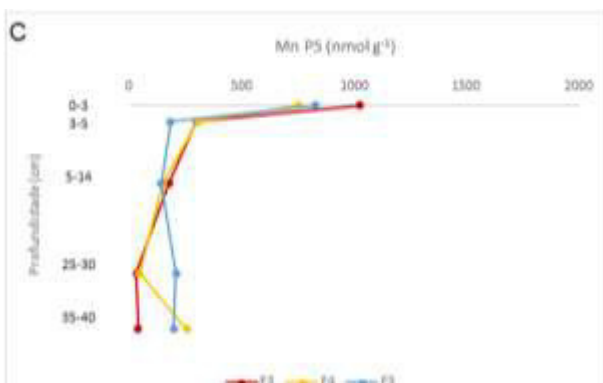


Fonte: Autora, 2017.

Nos pontos 1, 3 e 5, nas camadas mais superficiais (0-3 cm), os teores de manganês nas frações associadas aos óxidos de baixa cristalinidade (ferrihidrita – F3 - e lepidocrocita – F4) e às formas cristalinas de ferro (F5), estavam elevados (Figura 11). Nestas camadas, o manganês associado a essas frações foi mais elevado do que o apresentado em áreas de manguezal (SILVA, 2005; GADELHA, 2014).

Figura 11 - Concentração de manganês nas frações F3 (associada à ferrihidrita), F4 (associada à lepidocrocita) e F5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 1 (A), 3 (B) e 5 (C).

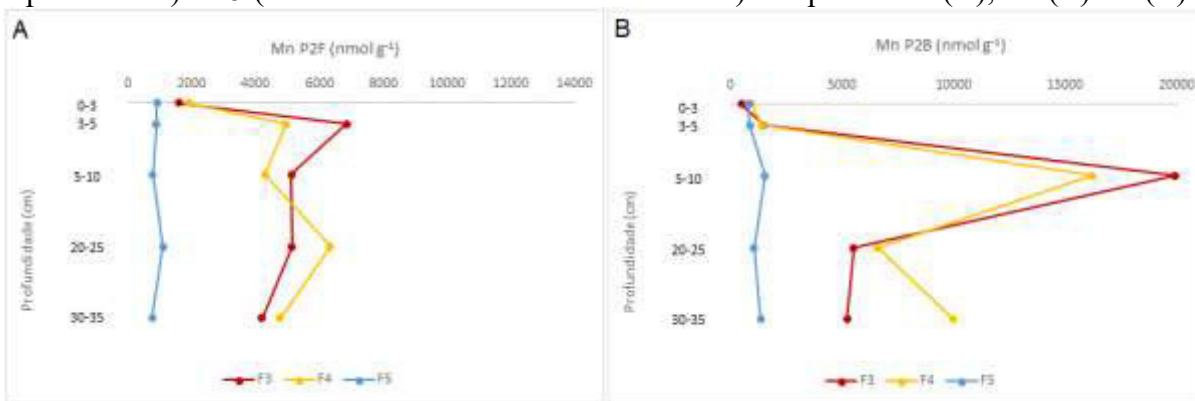


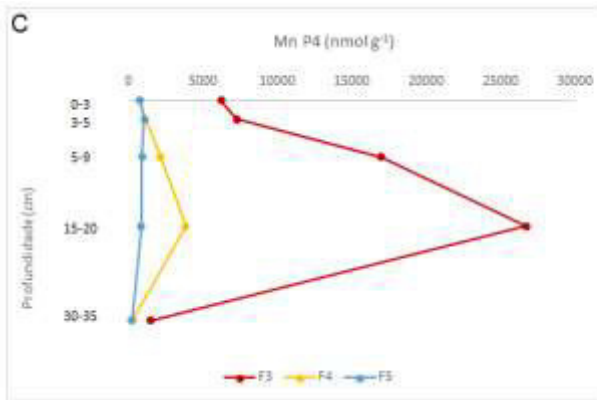


Fonte: Autora, 2017.

Nos pontos 2 (fundo e borda) e 4, os teores de Mn na F6 apresentaram uma distribuição em que ora estavam altos, ora estavam baixos nas diferentes profundidades, como pode ser observado na figura 12. As concentrações de manganês associado à pirita neste trabalho foram mais baixas do que encontrado em manguezal por Gadelha (2014) e Silva (2005), podendo ser relacionado às altas concentrações de matéria orgânica dessas áreas. Em Ajka, após o desastre, a concentração de manganês nos pontos amostrados apresentou níveis mais elevados (RENFORTH *et al.*, 2012) que o total de cada amostra do presente estudo (Tabela 4).

Figura 12 - Concentração de manganês nas frações F3 (associada à ferrihidrita), F4 (associada à lepidocrocita) e F5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 2F (A), 2B (B) e 4 (C).





Fonte: Autora, 2017.

5.3 Fracionamento do cobre

Nas frações trocáveis e solúveis (F1) e associada aos carbonatos (F2), as concentrações foram mais elevadas nas camadas mais superficiais (0-3 cm), com valores semelhantes aos encontrados no PLama (21,89 nmol g⁻¹ para F1 e 41,05 nmol g⁻¹ para F2). Em solos ácidos, o cobre solúvel é encontrado apenas como complexo orgânico e em solos alcalinos além desta forma, também como CuCO₃ (SPOSITO, 2008).

Em solos de manguezal, a faixa de variação da concentração de cobre foi mais ampla nas frações 1 e 2, sendo a média encontrada por Silva (2005) para F1 similar com os teores encontrados em todos os pontos deste trabalho, entretanto em F2, a média foi menor. Em uma das áreas de manguezal do Ceará – Timonha - (GADELHA, 2014), as concentrações de F1 e F2 foram superiores às da área de estudo.

O cobre é o primeiro metal na ordem de seletividade de adsorção da goethita e segundo na hematita (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). No estudo de Araújo *et al.* (2002), na maioria dos solos, o cobre foi o segundo metal pesado de preferência na sequência de adsorção. Isso pode justificar a presença de cobre na F1 em todas as profundidades dos pontos estudados.

Para a fração associada à lepidocrocita (F4), assim como o ferro, também houve distribuição com concentrações elevadas e reduzidas de cobre no ponto 2, onde na camada mais superficial (0-3 cm) os valores foram baixos e semelhantes aos das outras profundidades (Tabela 2). A média da fração 4 apresentada em solos de manguezal (SILVA, 2005) foi semelhante aos encontrados nos pontos deste estudo.

Tabela 2 - Concentrações médias de cobre nas frações F1, F2 e F4 nos pontos amostrados no estuário do rio Doce.

| Pontos | F1 | F2 | F4 |
|------------|----------------------------------|-------|-------|
| | ----- nmol g ⁻¹ ----- | | |
| P1 | 18,23 | 30,38 | 15,09 |
| P2F | 22,67 | 43,76 | 23,01 |
| P2B | 21,60 | 37,02 | 22,07 |
| P3 | 20,51 | 32,47 | 12,07 |
| P4 | 17,90 | 25,73 | 12,65 |
| P5 | 21,35 | 85,70 | 27,45 |

F1: fração trocável e solúvel; F2: fração associada aos carbonatos, F4: fração associada à lepidocrocita.

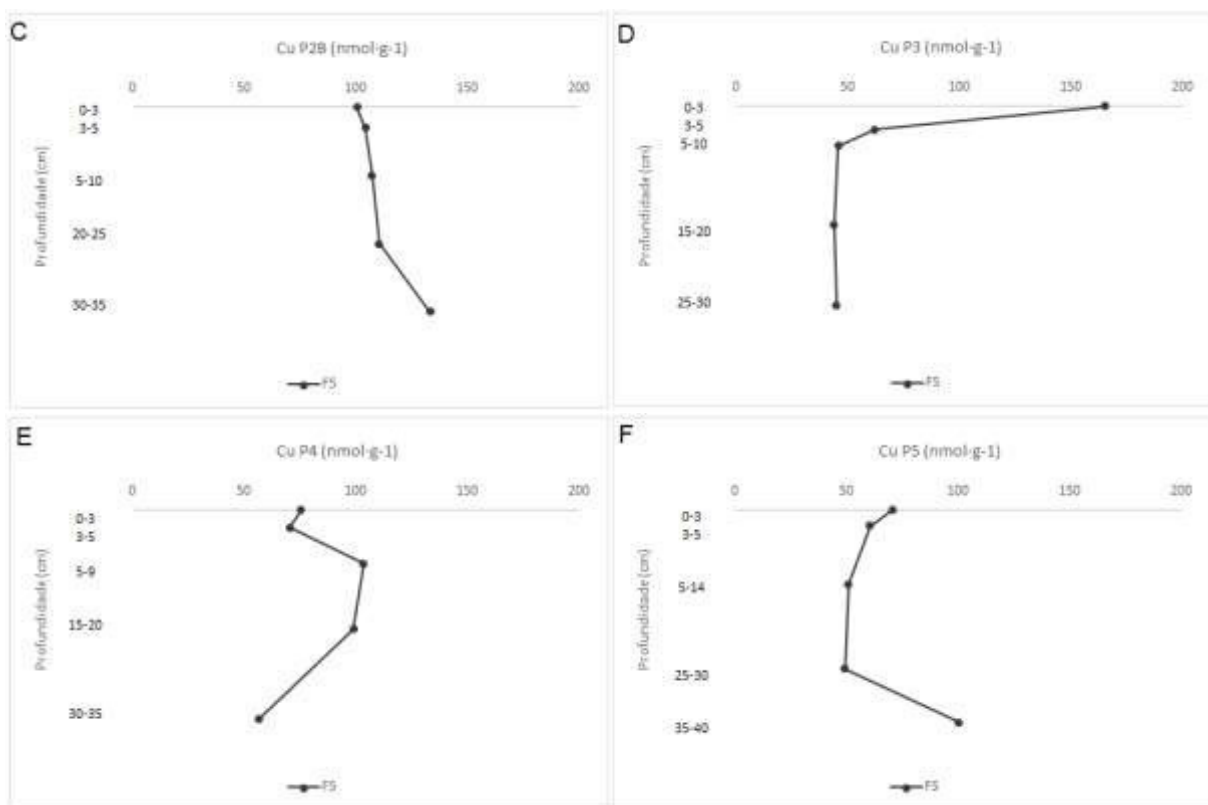
Para o cobre associado à ferrihidrita (F3), valores maiores foram encontrados nas camadas de 3-35 cm, nos pontos 2F, 2B e 4, isto é, com exceção da camada mais superficial (0-3 cm). Nos pontos 1, 3 e 5 esse metal foi encontrado em maior quantidade na camada superior (0-3 cm). Com exceção das camadas mais superficiais (0-3 cm) desses pontos influenciados pela lama (P1, P3 e P5), os teores foram semelhantes aos encontrados em manguezal (GADELHA, 2014).

A maior concentração de cobre foi encontrada na fração 5, ou seja, associado às formas cristalinas do ferro (Figura 13). Pode-se supor que nesse ambiente onde se encontravam os sedimentos continha pouco oxigênio, ajudando a formar óxidos de ferro pouco cristalinos, levando o cobre a ser incorporado nesses óxidos (GADELHA, 2014).

Os valores máximo e mínimo em solos de manguezal (SILVA, 2005) foram inferiores ao máximo e mínimo encontrados neste estudo, podendo ser justificado pela presença desse metal nos rejeitos das áreas de mineração.

Figura 13 - Concentração de cobre na fração 5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F).





Fonte: Autora, 2017.

Na fração pirítica (F6) obteve-se os valores mais baixos em relação as outras frações, pois o ambiente não era favorável à formação de pirita. Souza, Vahl e Otero (2009) citam que na região de marismas (áreas da Espanha semelhantes às de manguezal), cobre e níquel possuem um alto grau de piritização. Trabalhos em áreas de manguezal e marisma mostram que a fração pirítica (F6) apresenta concentrações de cobre maiores que de níquel (GADELHA, 2014; SILVA, 2005), entretanto as concentrações de cobre aqui observadas foram inferiores às de níquel, isso pode ser justificado pelos teores totais de níquel nessas áreas serem mais elevados que os de cobre (Tabela 4).

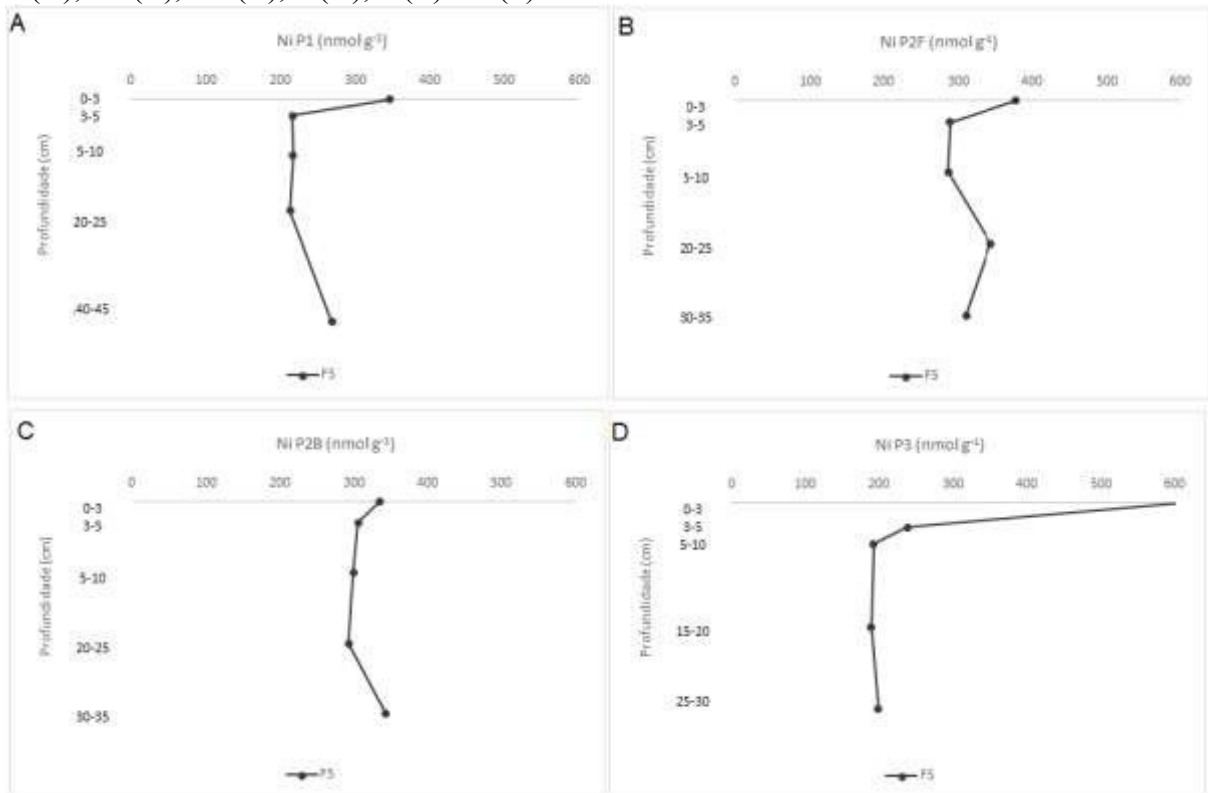
O cobre deste estudo (Tabela 4) teve concentrações mais baixas que os apresentados nos sedimentos do rio Guadianar, que recebeu rejeitos da mina, em que um dos elementos de exploração era o cobre (EDWARDS *et al.*, 2003) e mais baixos também que os sedimentos de Ajka (RENFORTH *et al.*, 2012).

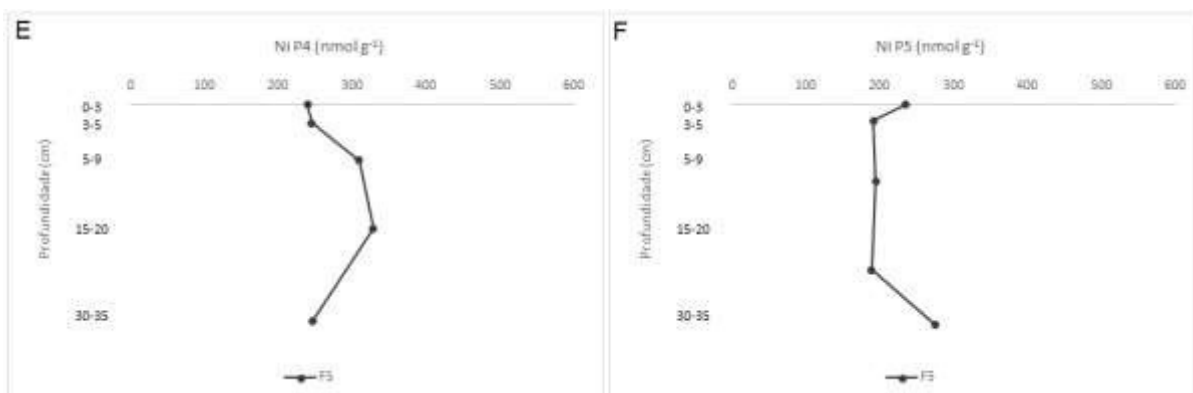
5.4 Fracionamento do níquel

As maiores concentrações de níquel foram encontradas nas formas cristalinas do ferro (F5), assim como também em área de manguezal do Ceará (GADELHA, 2014). As concentrações maiores desse metal estão na camada mais superficial – 0-3 cm – (com exceção do P4, mas onde também foi registrada concentração elevada na superfície – $239,85 \text{ nmol g}^{-1}$), podendo ser explicado pela deposição da lama (Figura 14). Concentrações mais elevadas de níquel nas camadas mais superficiais (0-3 cm) foram encontradas também por Gadelha (2014) em ambiente de manguezal, por conter mais oxigênio que em camadas profundas, impulsionando a agregação desse metal nos argilominerais do ambiente.

Na fração associada aos óxidos de ferro cristalino (F5), as concentrações foram superiores aos encontrados em manguezais de São Paulo, destacando a relevância desta fração na concentração de elementos traços (SILVA, 2005).

Figura 14 - Concentração de níquel na fração 5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F).

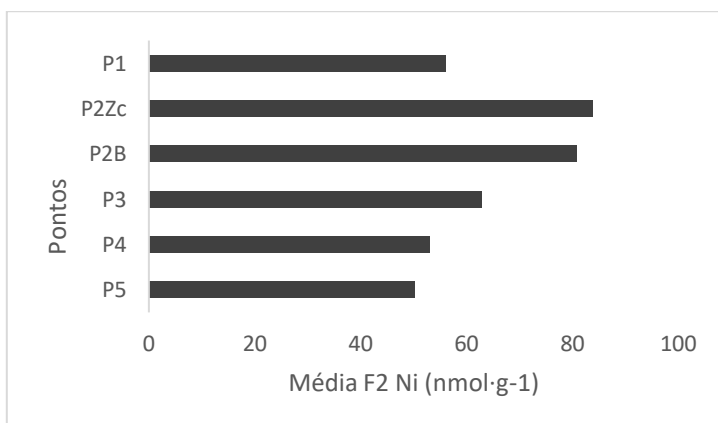




Fonte: Autora, 2017.

Na fração ligada aos carbonatos (F2) encontraram-se valores de níquel maiores que nas demais frações, exceto F5, com as médias P1 com $56,03 \text{ nmol g}^{-1}$; P2F com $83,89 \text{ nmol g}^{-1}$; P2B com $80,92 \text{ nmol g}^{-1}$; P3 com $32,83 \text{ nmol g}^{-1}$; P4 com $53,05 \text{ nmol g}^{-1}$; P5 com $50,19 \text{ nmol g}^{-1}$ (Gráfico 1). Essa associação do metal com carbonato pode ter sido influenciada pelo pH da água salobra ser mais elevado, o que favorece a formação de complexos metálicos com ânion carbonatos (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

Gráfico 1 - Concentração média de níquel na fração 2 (associada aos carbonatos) nos pontos P1, P2F, P2B, P3, P4 e P5.



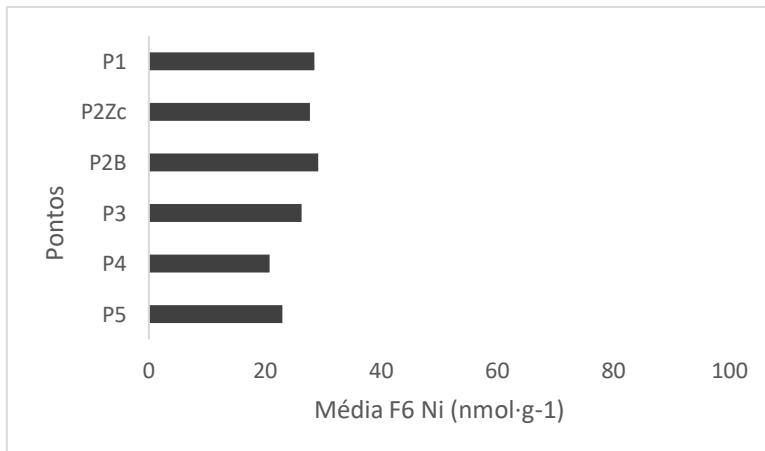
Fonte: Autora, 2017.

O níquel associado às frações solúveis (F1), à ferrihidrita (F3) e à lepidocrocita (F4), foi encontrado em concentrações muito pequenas, ou não foi detectado, tendo pouca importância. A

forma solúvel desse metal é encontrada apenas como Ni^{2+} em solos ácidos, a qual também aparece em alcalinos, junto com NiCO_3 e NiHCO_3^+ (SPOSITO, 2008).

A fração associada aos metais piríticos (F6) apresentou níquel em concentrações mais elevadas que as dos outros metais. Esse alto grau de piritização já foi citado em solos de marismas em áreas contaminadas (SOUZA; VAHL; OTERO, 2009) e em solos de manguezal (SILVA, 2005). O gráfico 2 mostra a média desses níveis para cada ponto. A concentração de níquel analisada por Renforth *et al.*, (2012) foi mais elevada do que o níquel total das amostras presentes nestes sedimentos (Tabela 4).

Gráfico 2 - Concentração média da fração 6 (pirítica) de níquel nos pontos P1, P2F, P2B, P3, P4 e P5.

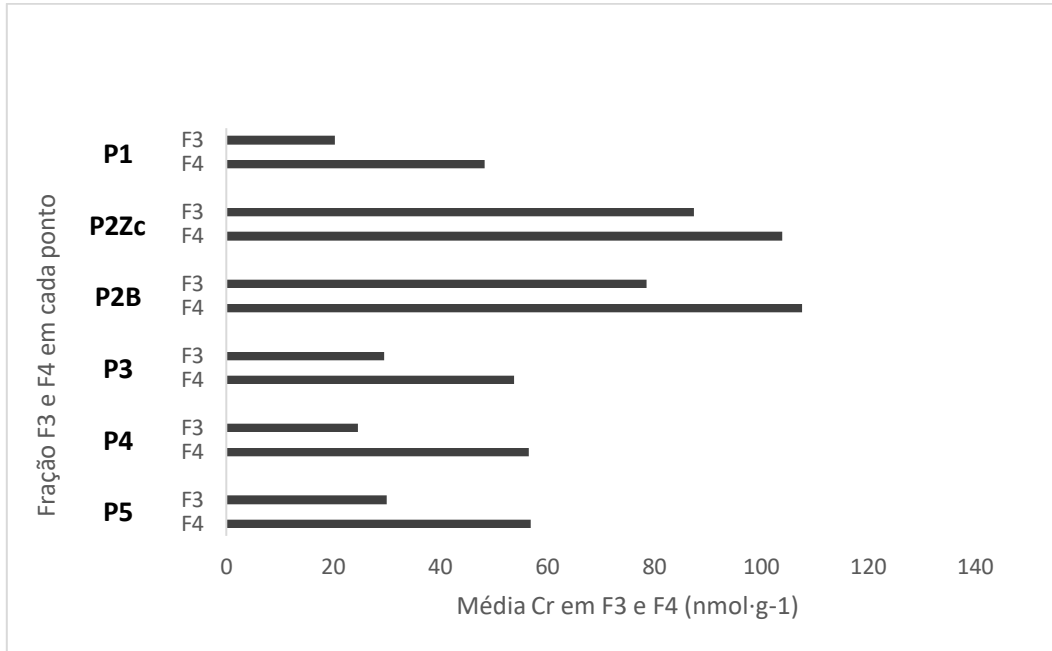


Fonte: Autora, 2017.

5.5 Fracionamento do cromo

Não foi detectado cromo nas frações solúvel e associada aos carbonatos (F1 e F2, respectivamente). Isso também foi observado em manguezais do Ceará (GADELHA, 2014) e em grande parte das amostras em áreas de manguezal de São Paulo (SILVA, 2005). Nas frações de ferrihidrita (F3) e lepidocrocita (F4) foi detectado em pequena concentração (Gráfico 3). Mas deve-se destacar que as camadas mais superficiais (0-3 cm) dos pontos 1, 3 e 5 apresentam concentrações semelhantes ao PLama, evidenciando a influência da deposição da lama nesses locais.

Gráfico 3 - Média das concentrações de cromo nas frações associadas à ferrihidrita (F3) e à lepidocrocita (F4) nos pontos de amostragem.

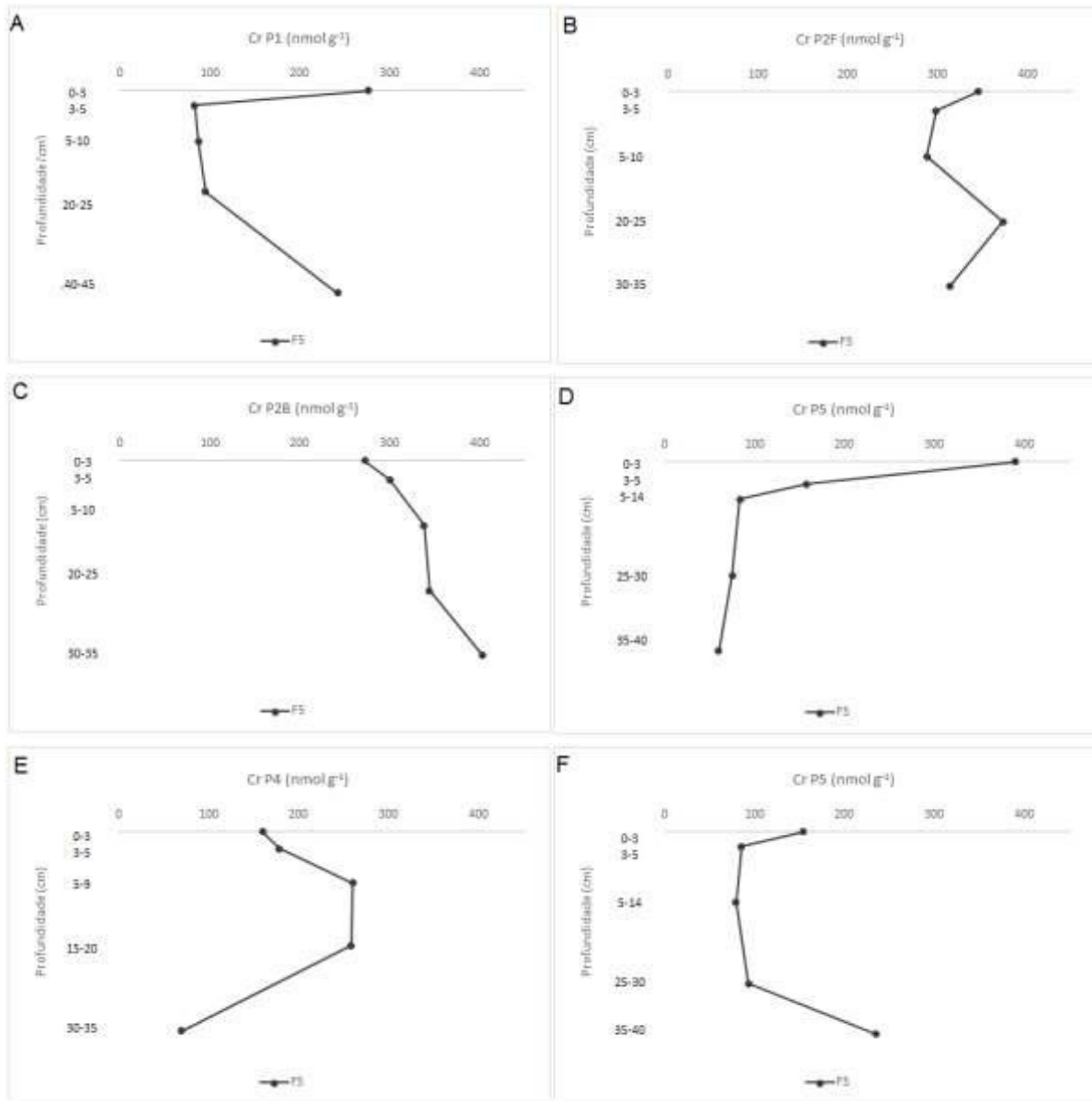


Fonte: Autora, 2017.

Nos pontos 1, 3 e 5, a camada de 0-3 cm nessas duas frações de destaque (F3 e F4), os teores de cromo mostraram-se mais elevados (como também evidenciados anteriormente em ferro, cobre e manganês), podendo ser associado a deposição da lama.

Associado às formas cristalinas do ferro (F5), o cromo apresentou os maiores teores em relação às demais frações (Figura 15). Isso mostra a preferência desse metal em estar associado a oxihidróxidos de Fe, e essa característica também é evidenciada em solos de manguezal apresentando altas concentrações associadas, principalmente, a fração 5 (GADELHA, 2014; SILVA, 2005).

Figura 15 – Concentração de cromo na fração 5 (associada às formas cristalinas do Fe) nos pontos P1 (A), P2F (B), P2B (C), P3 (D), P4 (E) e P5 (F).



Fonte: Autora, 2017.

Os valores de cromo na fração 6, foram baixos ou nulos em algumas profundidades que pode ser explicado pelo fato de o método de extração desprezar o extrato da matéria orgânica, e o cromo ser fortemente adsorvido por esta (GADELHA, 2014; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1988). Segundo Silva (2005), em meio anóxico, o cromo, geralmente, não forma sulfetos insolúveis, diferente dos outros elementos traços, reduzindo o grau de piritização; mas apresentando concentração máxima muito mais elevada em área de manguezal do que o

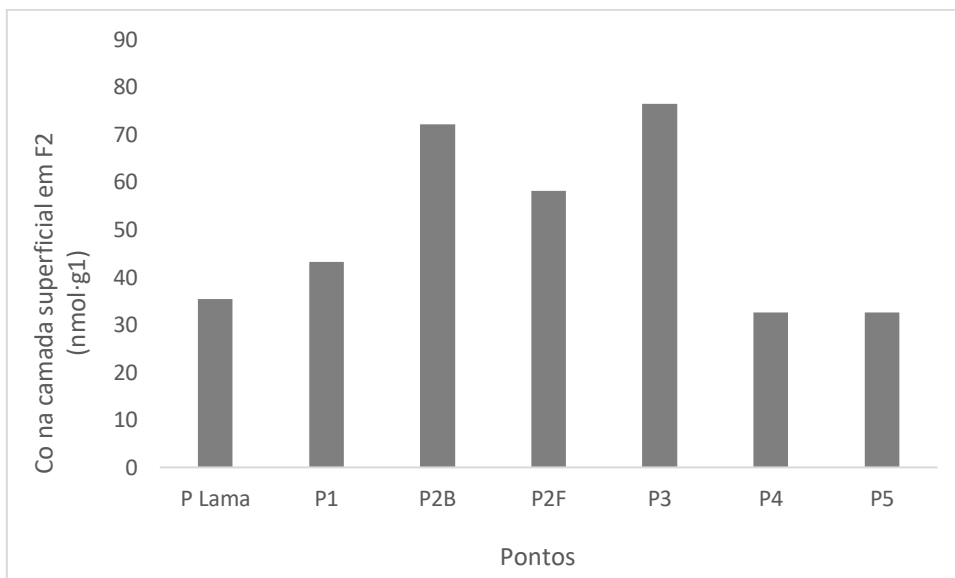
presente estudo. O cromo total (Tabela 4) apresentou concentrações mais baixas neste trabalho do que as analisadas após o evento de desastre em Ajka (RENFORTH *et al.*, 2012).

5.6 Fracionamento do cobalto

Para o cobalto, a fração trocável e solúvel (F1) não foi detectada nem no ponto de referência (P Lama), nem em outros pontos de coleta (P1, P3, P4 e P5), indicando que o material carregado não contribuiu para essa forma do metal. Apesar da ausência de cobalto neste estudo, Backers *et al.* (1995) mostram que em solos, óxidos de ferro adsorvem cobalto.

Na fração dos carbonatos (F2), foram encontrados teores parecidos com a concentração do PLama ($35,41 \text{ nmol g}^{-1}$) nos pontos 4 e 5 na camada de 0-3 cm. Entretanto, valores semelhantes e superiores, foram observados nas camadas mais profundas, indicando que já havia esse metal associado ao carbonato nessas áreas. Nos demais pontos, o cobalto também foi detectado na camada de 0-3 cm, porém em concentrações maiores que o ponto de referência (Gráfico 4) (Figura 16).

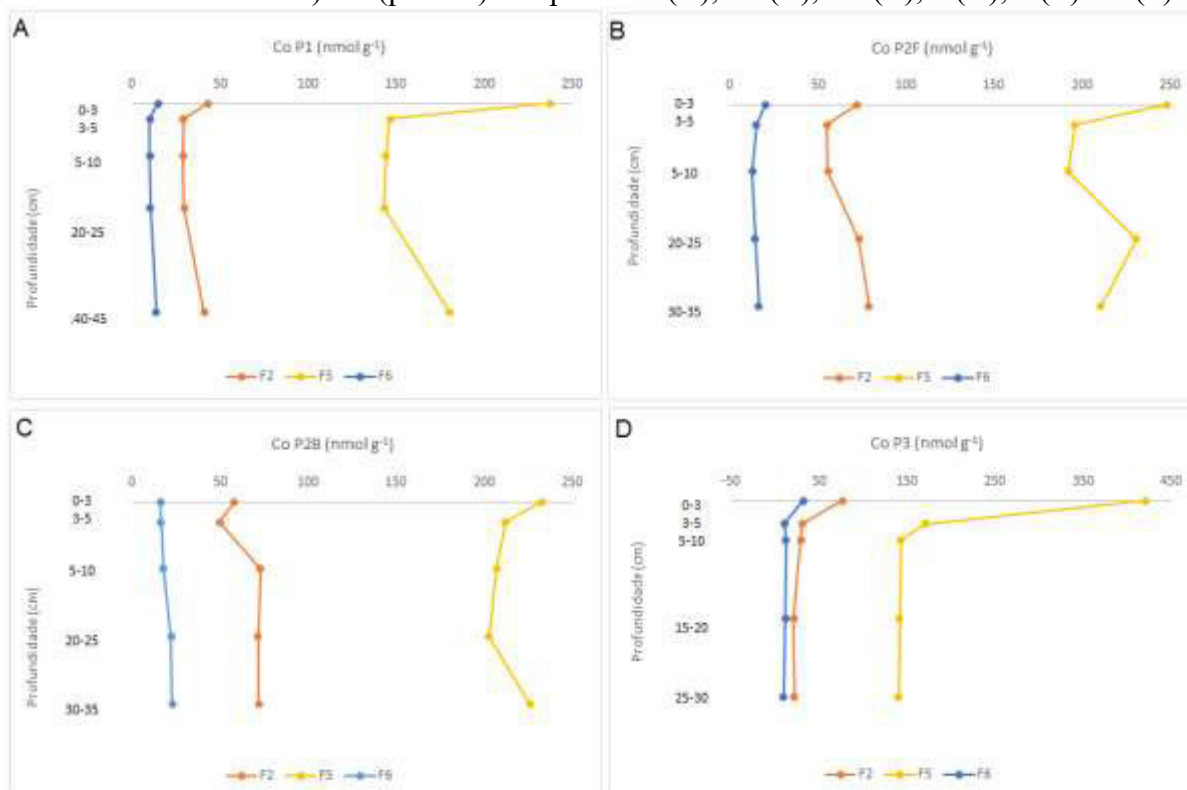
Gráfico 4 – Concentração de Co na fração 2 (associada aos carbonatos) na camada mais superficial (0-3 cm) nos pontos P1, P2F, P2B, P3, P4 e P5.

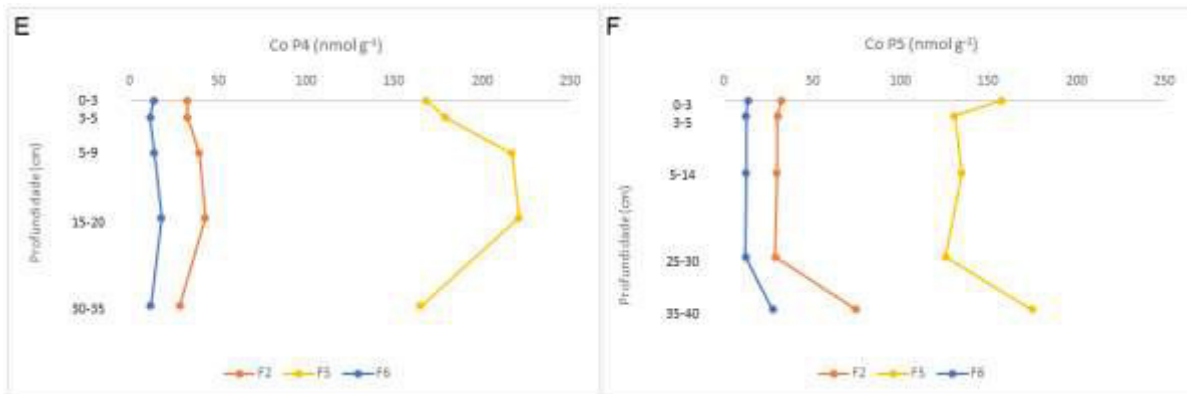


Fonte: Autora, 2017.

O metal associado à ferrihidrita (F3) e à lepidocrocita (F4) não teve relação com o PLama e em algumas amostras os teores não foram detectados. Já na forma cristalina do ferro (F5), o cobalto está presente em todos os pontos e nas diferentes profundidades, destacando-se o ponto 3, onde a camada 0-3 cm apresentou o dobro do valor do PLama (420,14 nmol g⁻¹) (Figura 16). Na fração pirítica (F6), todas as concentrações foram baixas e em todas as profundidades apresentaram valores semelhantes (Figura 16). No estudo de Renforth *et al.* (2012), em Ajka, os pontos com maiores concentrações de cobalto apresentaram resultados superiores aos deste estudo.

Figura 16 – Concentração de cobalto nas frações 2 (associada aos carbonatos), 5 (associada às formas cristalinas do Fe) e 6 (pirítica) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F).





Fonte: Autora, 2017.

5.7 Fracionamento do chumbo

O Pb não foi detectado nas frações trocáveis (F1), ligados a carbonatos (F2) e a óxidos cristalinos de ferro (F5). Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009) citam que o chumbo aparece como um dos primeiros na ordem de seletividade de adsorção da hematita e da goethita. Nos solos estudados por Araújo *et al.* (2002), o chumbo está em primeiro lugar na sequência de adsorção de metais no solo. Dessa forma, o resultado deste estudo mostra que o chumbo não está na forma trocável ou solúvel, portanto, indisponível para os organismos.

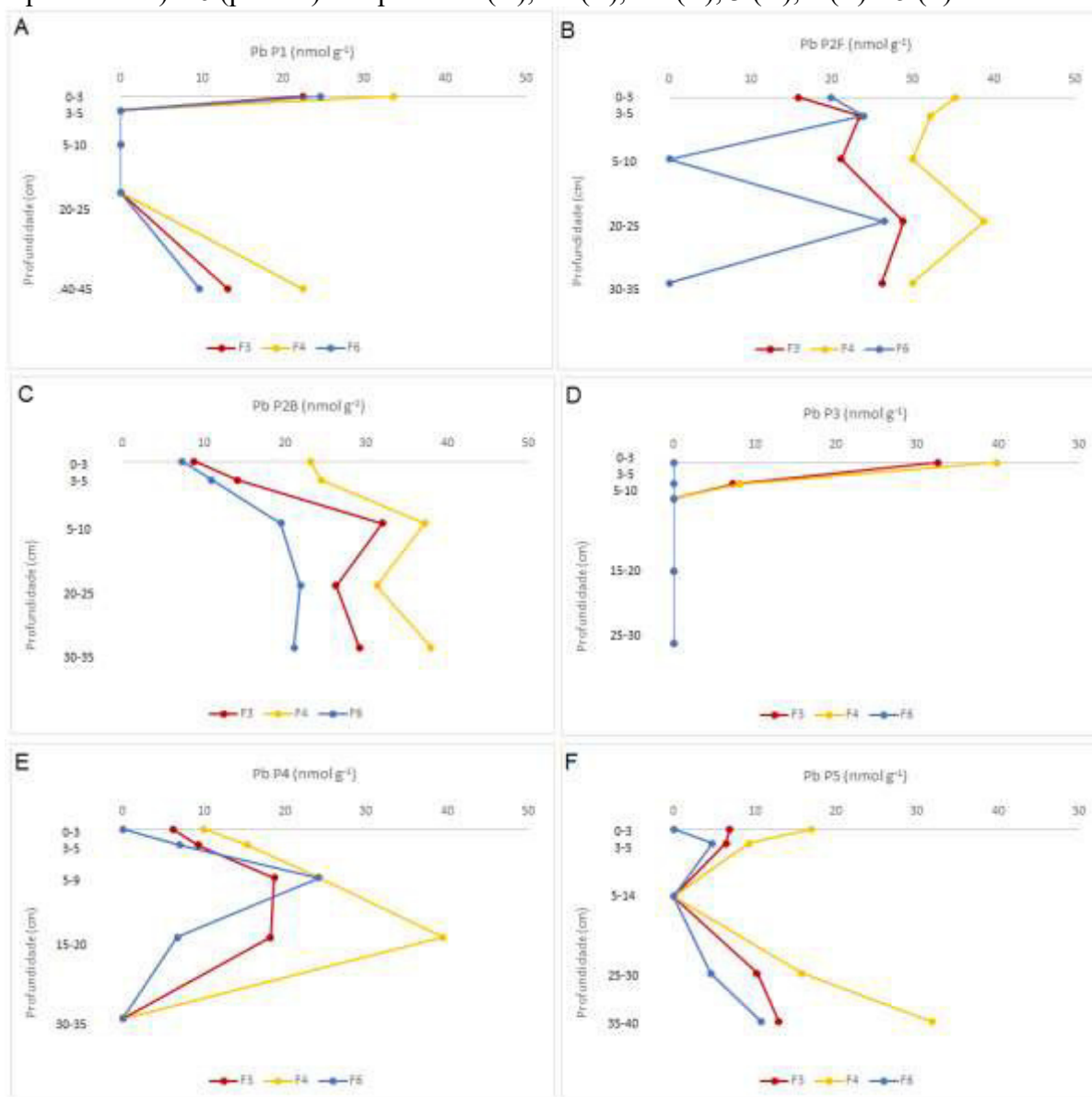
Na fração ferrihidrita (F3) e lepidocrocita (F4), o metal estava presente, mas apenas em algumas profundidades (com exceção do ponto 2, presente em todas as camadas) (Figura 17). Os óxidos de ferro, alumínio e manganês de baixa cristalinidade têm a capacidade de reter metais pesados, inicialmente na forma adsorvida, porém no processo de cristalização, esses cátions adsorvidos podem ficar oclusos na estrutura cristalina (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009), o que pode justificar o predomínio de Pb nas frações associadas à ferrihidrita (F3) e lepidocrocita (F4).

Na fração pirítica, os teores foram baixos e não detectados no ponto de referência (P Lama), assim como no ponto 3 e na camada de 0-3 cm dos pontos 4 e 5 (compostas por rejeito da mineração) (Figura 17).

No rio Guadiamar, as concentrações de chumbo deram elevadas (EDWARDS *et al.*, 2003), o que era esperado por conter rejeitos da mina que extraía esse metal dentre outros, sendo mais alta

que as encontradas neste estuário (Tabela 4). O chumbo também foi maior em Ajka (RENFORTH *et al.* 2012) em relação a este estuário.

Figura 17 – Concentração de chumbo nas frações 3 (associada à ferrihidrita), 4 (associada à lepidocrocita) e 6 (pirítica) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F).



Fonte: Autora, 2017.

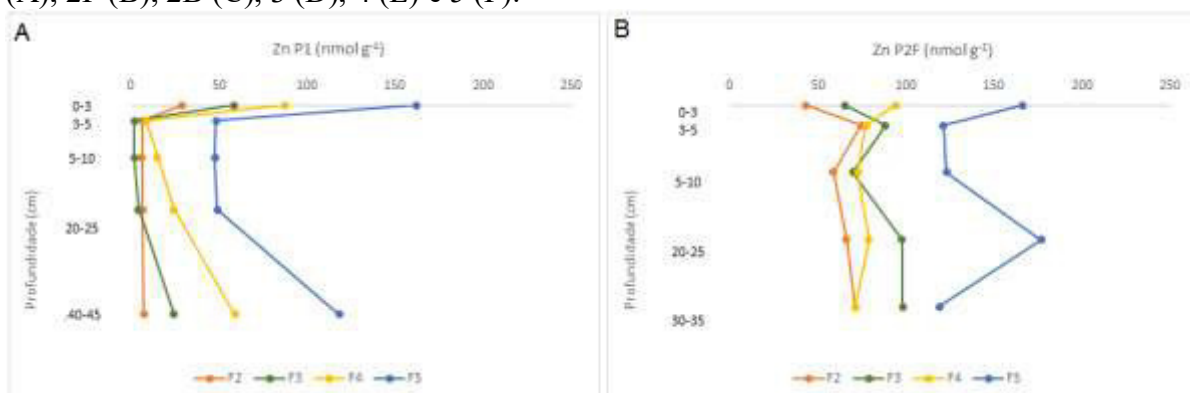
5.8 Fracionamento do zinco

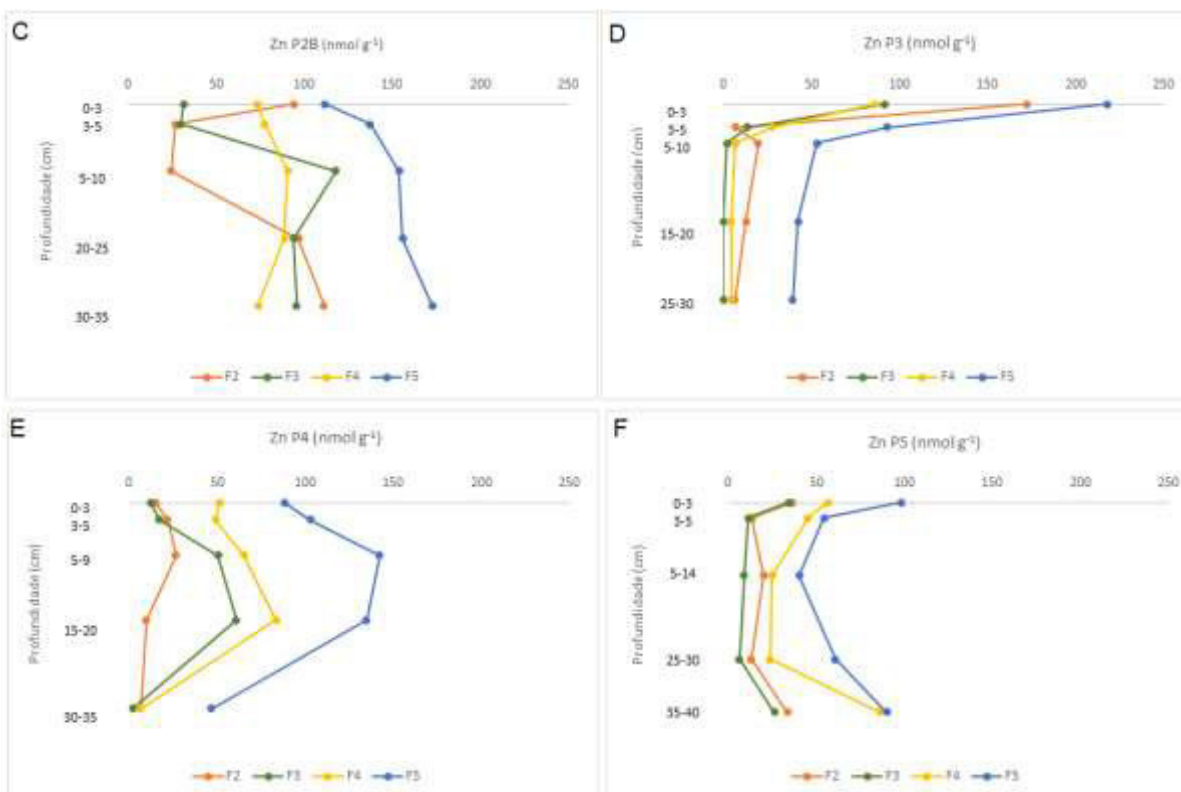
Na fração trocável e solúvel (F1), o zinco não foi detectado no PLama, assim como nos pontos 1, 3 e 4. No ponto 2 (borda e fundo), como já discutido para outros metais, que deve ter sido afetado por maior quantidade de lama, apresentou baixos teores de zinco, o que também ocorreu no ponto 5.

As frações associadas aos carbonatos (F2), à ferrihidrita (F3) e à lepidocrocita (F4) apresentaram maiores concentrações na camada superficial dos pontos 1, 3 e 5, podendo associar com a deposição da lama (Figura 18). Em comparação com área de marisma (SILVA, 2005), o zinco apresentou-se mais baixo nestas frações (F2, F3 e F4) do presente estudo, mas, como em outros metais (manganês e cromo), as maiores associações ocorreram também com oxihidróxidos de ferro nas frações 3, 4 e 5.

A fração associada às formas cristalinas (F5), foi a que apresentou as maiores concentrações de zinco em todos os pontos e todas as profundidades. E, assim como nas frações 2, 3 e 5, na camada de 0-3 cm no P1, P3 e P5 as concentrações foram mais elevadas que as demais nos seus respectivos pontos (Figura 18).

Figura 185 - Concentração de zinco nas frações 2 (associada aos carbonatos), 3 (associada à ferrihidrita), 4 (associada à lepidocrocita) e 5 (associada às formas cristalinas do Fe), nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F).

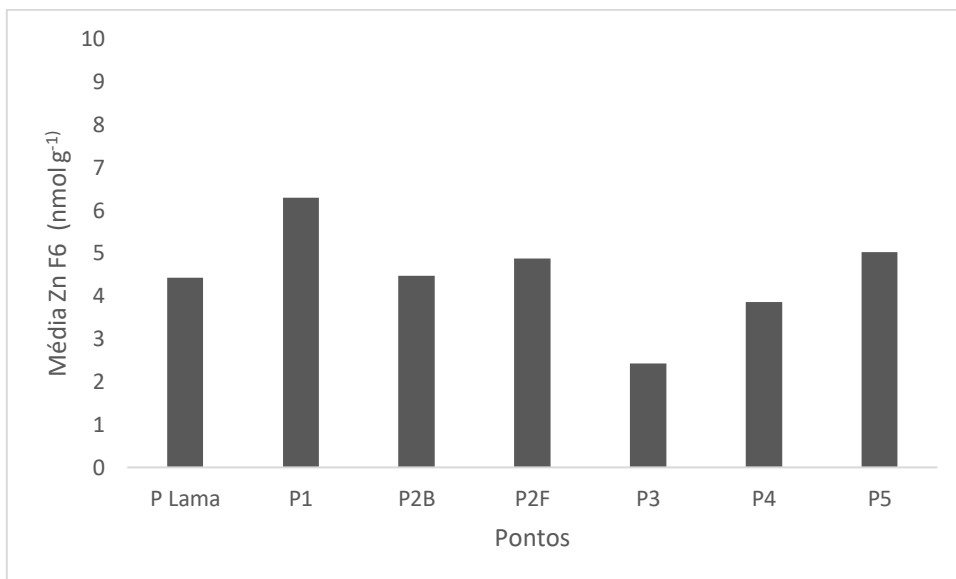




Fonte: Autora, 2017.

Em F6 (zinco associado à forma pirítica), o metal foi detectado, mas em concentrações muito baixas, não havendo um padrão de distribuição em função da profundidade, apresentando nos pontos as médias apresentadas no gráfico 5.

Gráfico 5 – Concentração média de zinco na fração 6 (pirítica) nos pontos 1 (A), 2F (B), 2B (C), 3 (D), 4 (E) e 5 (F).



Fonte: Autora, 2017.

O zinco pode precipitar na forma de sulfeto (ZnS) antes da formação de sulfeto de ferro (MORSE; LUTHER, 1999), mas os baixos teores encontrados neste trabalho, segundo Souza *et al.* (2009), podem estar relacionados à alta solubilidade do sulfeto de zinco, que pode ser dissolvido nos primeiros passos do processo de extração. Assim como em áreas de manguezal (SILVA, 2005), a concentração de zinco pirítico foi inferior à do cromo em algumas amostras, mas o zinco, em sedimentos, pode formar sulfetos, (ao contrário do cromo que não reage com sulfetos), entretanto esses sulfetos são muito solúveis, e podem se dissolver nas frações anteriores, resultando em concentrações baixas.

O zinco total foi superior nos sedimentos do rio Guadamar (EDWARDS *et al.*, 2003), que recebeu os rejeitos da mina que explorava esse metal, do que os das amostras deste trabalho.

5.9 Comparação dos metais com níveis mundiais permitidos

Não há na legislação ambiental brasileira um parâmetro de qualidade para sedimentos. Por isso, para ter uma referência das consequências de concentração de metais em sedimentos, tomou-se por base, neste estudo, critérios estabelecidos na literatura, indicados por agências ambientais

internacionais National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) e Environment Canada e por Thomas (1987; Tabela 3).

Se a concentração do metal no sedimento estiver abaixo do estabelecido por Nível de Efeito Limite (TEL) significa que não há risco potencial de efeitos tóxicos para a biota. Concentrações maiores que Nível de Efeito Provável (PEL) indicam um nível provável de efeitos adversos à comunidade biológica (GARCIA, 2009; SILVÉRIO, 2003). Os limites de TEL e PEL não incluem ferro e manganês, que foram comparadas com concentrações estabelecidas por Thomas (1987).

As concentrações destacadas na tabela 4 são as que estão acima do permitido por Thomas (1987) e TEL, estando apenas a camada superficial (0-3 cm) do ponto 3 acima do PEL. Isso indica uma preocupação da contaminação nesses locais pelos metais (Fe, Mn, Cu e Ni), sendo considerado a possibilidade de haver um efeito significativo desses metais nos organismos presentes no ambiente aquático. Porém as concentrações dos metais Cr, Pb e Zn não estavam acima de TEL e PEL e, provavelmente, não causarão efeitos adversos nos organismos por parte desses metais, mas segundo Gomes *et al.* (2017) pode causar efeitos crônicos nos mesmos.

Tabela 3 – Níveis mundiais permitidos de metais em sedimentos.

| Metais | TEL nmol g ⁻¹ | PEL nmol g ⁻¹ | Thomas (1987) μmol g ⁻¹ |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Fe | a | a | 304 |
| Mn | a | a | 5 |
| Cu | 290 | 1.702 | - |
| Ni | 270 | 729 | - |
| Cr | 1.005 | 3.077 | - |
| Co* | a | a | a |
| Pb | 140 | 540 | - |
| Zn | 1.896 | 4.140 | - |

“a”: não existe valor estabelecido pela referência.

*Para Co, que não possui valor de referência no TEL, no PEL ou Thomas (1987), foi utilizado o valor de Limite de Efeito Aparente – AET – (NOAA), que significa que concentrações acima de 160 nmol g⁻¹ para cobalto, indicam efeitos adversos para grupos específicos de organismos (GOMES *et al.*, 2017).

Tabela 4- Concentração total dos metais nos pontos P1, P2F, P2B, P3, P4 e P5.

| Concentração metais | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Ponto | Prof. | Fe total | Mn total | Cu total | Ni total | Cr total | Co total | Pb total | Zn total |
| | (cm) | $\mu\text{mol g}^{-1}$ | nmol g^{-1} | nmol g^{-1} | nmol g^{-1} | nmol g^{-1} | nmol g^{-1} | nmol g^{-1} | nmol g^{-1} |
| PLama | | 3.767 | 5.918 | 229 | 430 | 361 | 278 | 59 | 292 |
| P1 | 0-3 | 4.237 | 16.970 | 239 | 491 | 423 | 392 | 81 | 342 |
| | 3-5 | 442 | 1.734 | 111 | 290 | 118 | 186 | 0 | 77 |
| | 5-10 | 458 | 1.373 | 118 | 290 | 114 | 183 | 0 | 79 |
| | 20-25 | 428 | 3.455 | 117 | 279 | 132 | 191 | 0 | 88 |
| | 40-45 | 2.335 | 2.885 | 182 | 355 | 344 | 295 | 45 | 226 |
| P2F | 0-3 | 2.829 | 10.006 | 286 | 532 | 539 | 417 | 71 | 495 |
| | 3-5 | 2.550 | 14.974 | 228 | 425 | 486 | 376 | 80 | 413 |
| | 5-10 | 2.622 | 13.172 | 203 | 399 | 545 | 348 | 51 | 393 |
| | 20-25 | 3.253 | 16.765 | 268 | 510 | 613 | 420 | 94 | 507 |
| | 30-35 | 2.702 | 14.819 | 236 | 464 | 547 | 408 | 56 | 432 |
| P2B | 0-3 | 2.790 | 5.560 | 205 | 437 | 391 | 353 | 39 | 394 |
| | 3-5 | 2.700 | 6.167 | 213 | 410 | 553 | 318 | 50 | 325 |
| | 5-10 | 3.386 | 44.190 | 228 | 443 | 578 | 441 | 89 | 422 |
| | 20-25 | 3.011 | 17.777 | 222 | 442 | 552 | 368 | 79 | 482 |
| | 30-35 | 3.201 | 20.590 | 262 | 478 | 658 | 423 | 88 | 545 |
| P3 | 0-3 | 5.791 | 23.048 | 371 | 789 | 627 | 637 | 72 | 573 |
| | 3-5 | 2.566 | 4.821 | 146 | 318 | 254 | 233 | 15 | 144 |
| | 5-10 | 490 | 1.835 | 96 | 258 | 123 | 185 | 0 | 84 |
| | 15-20 | 245 | 438 | 90 | 266 | 96 | 174 | 0 | 61 |
| | 25-30 | 242 | 1.771 | 90 | 261 | 89 | 172 | 0 | 52 |
| P4 | 0-3 | 293 | 7.810 | 152 | 317 | 224 | 236 | 16 | 171 |
| | 3-5 | 2.539 | 9.588 | 146 | 338 | 252 | 261 | 32 | 195 |
| | 5-9 | 1.037 | 20.144 | 226 | 426 | 394 | 345 | 67 | 289 |
| | 15-20 | 1.597 | 31.428 | 201 | 448 | 379 | 399 | 64 | 295 |
| | 30-35 | 231 | 1.935 | 129 | 306 | 95 | 205 | 0 | 67 |
| P5 | 0-3 | 2.617 | 2.838 | 395 | 304 | 275 | 212 | 24 | 239 |
| | 3-5 | 548 | 921 | 450 | 256 | 125 | 173 | 20 | 137 |
| | 5-14 | 368 | 533 | 129 | 261 | 174 | 177 | 0 | 101 |
| | 25-30 | 559 | 335 | 125 | 244 | 130 | 193 | 31 | 116 |
| | 35-40 | 843 | 931 | 212 | 432 | 512 | 311 | 56 | 280 |

6. CONCLUSÕES

Nos pontos 1, 3 e 5 houve deposição de lama de aproximadamente 3 cm de espessura, pois as concentrações das frações de diferentes metais foram semelhantes aos do PLama. Há indícios que o ponto 2 (borda e fundo) sofreu influência da lama com rejeitos da mineração atingindo maior espessura (até 35 cm).

As maiores concentrações encontradas foram de ferro, seguido do manganês, com o PLama apresentando a seguinte ordem de concentração dos metais: Fe>Mn>Ni>Cr>Zn>Co>Cu>Pb. Nos diferentes pontos, o ferro e manganês tinham as maiores concentrações (primeiro e segundo, respectivamente), entretanto houve algumas divergências na ordem de concentração dos outros metais.

A fração solúvel e trocável (F1) apresentou as menores concentrações, às vezes abaixo do limite de detecção, mostrando que os metais ainda não estão em uma forma mais disponível para os organismos. As concentrações de ferro, cromo e chumbo associados aos carbonatos (F2) foram baixas, em algumas amostras ficaram abaixo do limite de detecção, enquanto os outros metais tiveram maiores concentrações. Os metais associados aos óxidos de ferro (F3, F4 e F5) foram encontrados em concentrações mais elevadas do que as outras frações, devido à origem do minério dos rejeitos da lama. Na fração pirítica (F6) foram detectadas baixas concentrações que devem estar associadas aos baixos teores de matéria orgânica.

As concentrações obtidas no estuário desse estudo foram semelhantes ou inferiores aquelas encontradas em área de manguezal nas frações trocável e solúvel (F1), associado à lepidocrocita (F4) e à pirita (F6). Os metais associados aos carbonatos (F2) e à ferrihidrita (F3) apresentaram concentrações ora maiores, ora menores que as de manguezal. Na fração associada aos óxidos de ferro cristalino (F5), as concentrações dos metais foram superiores as de solo de manguezal, isso é justificado pelo rejeito do minério de ferro oriundo do rompimento da barragem.

Ferro, manganês e níquel foram encontrados em concentrações superiores aos limites indicados na literatura, mostrando que esses metais (Mg e Ni) estão associados com o ferro do rejeito da mineração.

7. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. M.; MENDES, R.; AMORIM, F. N.; CIRANO, M.; DIAS, J. M. Fundação Damcollapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, p. 359–364, 2016.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo** Parte 2 – Aplicações. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, Minas Gerais, 2009. 249-312 p.

ANDREWS, J. E.; BRIMBLECOME, P.; JICKELLS, T. D.; LISS, P.S.; REID, B. J. **An introduction to environmental chemistry**. Scholl of Environmental Sciences. University of East Anglia, United Kingdom. Blackwell, 2004.

ARAÚJO JÚNIOR, J. M. C. 2016. **Greenhouse gas emissons and biogeochemistry of coastal wetland soils in response to bioturbation by crabs**. Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais) Departamento de Biologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2016.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 26, p. 17-27, 2002.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. Metais: gerenciamento da toxicidade. São Paulo: **Atheneu**, p. 263-298, 2003.

BACKERS, C. A.; MCLAREN, R. G. RATE, A. W., SWIFT, R. S. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, p. 778-785, 1995.

BURTON, G. A. Assessment of freshwater sediment toxicity. **Environment Toxicology and Chemistry**, v. 10, p. 1585-1627, 1991.

CALADO, S. C. S. **Níveis de metais pesados em macroalgas e em sedimentos marinhos do estado de Pernambuco – Brasil**. 2004. Tese (Doutorado em Oceanografia) Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

CAMPOS, M. L. A. M. **Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos**. São Paulo, editora Átomo, 2010.

CÉSAR, A. **Análisis ecotoxicológico integrado de la contaminación marina en los sedimentos de la costa de Murcia, el caso de Portman, Sudeste- España**. 2003. Tese (Doutorado em Ecologia e Hidrologia) – Faculdade de Biologia, Universidade de Murcia, Espanha, 2003.

CETESB. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo**. Relatório, 342 p., 2011.

CONVENÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE O DIREITO DO MAR. **Decreto nº 1.530, de 22 de junho de 1995**, p. 2. Disponível em

<<http://www.iea.usp.br/noticias/documentos/convencao-onu-mar>>

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Parte 1 – Conceitos básicos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, Minas Gerais, 2009, 505-572 p.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

EDWARDS, K. A. H.; MACKLINB, M. G.; JAMIESONC, H. E.; BREWERB, P. A.; COULTHARDB, T. J.; HOWARDD, A. J.; TURNERB, J. N. The impact of tailings dam spills and clean-up operations on sediment and water quality in river systems: the Ríos Agrió-Guadiamar, Aznalcóllar, Spain. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 221–239, 2003.

ENVIRONMENT CANADA. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. Summary Tables; 1999. Disponível em: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca>, acesso em outubro de 2016.

FERREIRA, T. O.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO, X. L.; MACÍAS, F. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. **Catena**, v. 70, p. 79–91, 2007.

FERREIRA FILHO, C. B. 2015. **A (toxi)cidade de Cubatão: História Ambiental, desastres tecnológicos e a construção do imaginário ambiental da cidade tóxica na década de 1980**. Dissertação (Mestrado em História), Faculdade de Ciências Humanas, Letras e Artes, Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná – UNICENTRO, 2015.

FRENCH, P.W. **Coastal and estuarine management** (Routledge environmental management). New Fetter Lane, London: Routledge, 1997.

GADELHA, F. M. **Solos de manguezais sob a influência do semiárido cearense: biogeoquímica de Fe, Mn Cu, Ni e Cr**. 2014. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas), Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

GARCIA, K. S. **Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes em sedimentos na porção nordeste da Baía de Todos os Santos**. 2009. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental), Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói- RJ, 2009.

GOMES, L. E. O.; CORREA, L. B.; SÁ, F.; RODRIGUES NETO, R.; BERNARDINO, A. F. The impact of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.056>>, 2017.

HANSEL, C. M. BENNER, S. G. FENDORF, S. Competing Fe (II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p.7147-7153, 2005.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V., ROBERGE, F. D. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, nº 6, p. 734-742, 2001.

LIU W.; SUN S.; ZHANG L.; JAHANSHAHI S.; YANG, J. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 213–218, 2012.

LOPES, C.C. **Biogeoquímica de ferro e enxofre em solos de um manguezal no contexto semiárido cearense (Acaráú)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas), Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

LOPES, A.C.S.; MORAIS, D. O. C.; BARBIERI, J. C. **Caso Samarco: usando a gestão de riscos e os princípios da precaução e prevenção em desastres ambientais**. In: SIMPÓSIO DE ADMINISTRAÇÃO DA PRODUÇÃO, LOGÍSTICA E OPERAÇÕES INTERNACIONAIS, 19, 2016 São Paulo. Anais... São Paulo: FGV-EAESP, 2016. p. 1-13.

LOS FRAILES, Spain, 2017. Disponível em <http://www.mining-technology.com/projects/los_frailes> Acesso em junho, 2017.

LIU W.; SUN S.; ZHANG L.; JAHANSHAHI S.; YANG, J. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 213–218, 2012.

LUCENA, E., 2015. Tragédia da Samarco teve triplo recorde mundial, diz consultoria. **Folha de São Paulo**. São Paulo, dezembro de 2015. Disponível em <<http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2015/12/1718130-tragedia-da-samarco-teve-triplo-recorde-mundial-diz-consultoria.shtml>>, acesso em junho, 2017.

MACIEL-SOUZA, M. C.; MACRAE, A.; VOLPON, A G. T.; FERREIRA, P. S.; MENDONÇA-HAGLER, L. C. Chemical and microbiological characterization of mangrove sediments after a large oil-spill in Guanabara bay - RJ – Brazil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 37, p. 262-266, 2006.

MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogobjetivosia do Solo** Parte 1 – Conceitos Básicos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, Minas Gerais, 2009.

NEVES, A. C. O.; NUNES, F. P.; CARVALHO, F. A.; FERNANDES, G. W. Neglect of ecosystems services by mining, and the worst environmental disaster in Brazil. **Revista Natureza e Conservação**, v. 14, p. 24-27, 2016.

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration. **Screening Quick Reference Table**. P. 12, 1999.

NORONHA, T. J. M.; SILVA, H. K. P.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação das concentrações de metais pesados em sedimentos do estuário do rio Timbó, Pernambuco-Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar**, Fortaleza, v. 44, nº. 2, p. 70–82, 2011.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão. **Revista Virtual de Química**, vol. 3, nº 2, p. 88-102, 2011.

OTERO, X. L.; VIDAL-TORRADO, P.; CALVO DA ANTA, R. M.; MACÍAS, F. Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the Ría de Arousa (Galicia, NW Spain). **Environmental Pollution**, v. 136, p. 119-134, 2005.

PROJETO TAMAR. Disponível em http://www.tamar.org.br/centros_visitantes.php?cod=5

RENFORTH, P.; MAYES, W.M.; JARVIS, A.P.; BURKE, I.T.; MANNING, D.A.C.; GRUIZ, K. Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing. **Science of the Total Environment**, 421–422, p. 253–259, 2012.

RODRIGUES, R.R., ROTHSTEIN, L.M., WIMBUSH, M. Seasonal variability of the South equatorial current bifurcation in the Atlantic Ocean: a numerical study. **Journal of Physical Oceanography**, v. 37, p. 16–30, 2007.

RUCHKYS, U.A. Geoparques e a Musealização do Território: um Estudo Sobre o Quadrilátero Ferrífero. **Geologia**, v. 5, p. 35-46, 2009.

RUYTERS, S.; MERTENS, J.; VASSILIEVA, E.; DEHANDSCHUTTER, B.; POFFIJN, A.; SMOLDERS, E. The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 1616–1622, 2011.

Samarco, Processo Produtivo - Samarco Mineração S.A., 2015. <<http://relatoweb.com.br/samarco/www/pt/processo-produtivo.html>> Acesso em junho, 2017.

SCHALSCHA, E.B.; MORALES, M.; AHUMADA, T.; SCHIRADO, T.; PRATT, P. F. Fractionation of Zn, Cu, Cr and Ni in wastewater solids and in soil. **Agrochimica**, v. 24, p. 361-3268, 1980.

SEGURA, F. R.; NUNES, E. A.; PANIZ, F. P.; PAULELLI, A. C. C.; RODRIGUES, G. B.; BRAGA, G. U. L.; PEDREIRA FILHO, W. R.; BARBOSA JR., 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.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 22, 2003.

SOUZA, J. M. T.; PAIXÃO, J. F., NASCIMENTO, S. A. M.; BARBOSA, J. S. F.; DOMINGUEZ, J. M. L. Ocorrência de metais nos sedimentos marinhos da plataforma continental entre Itacaré e Olivença (BA). **Geochimica Brasiliensis**, v. 28, nº. 2, p. 161-170, 2014.

SOUZA, R. O.; VAHL, L. C.; OTERO, X. L. Química dos solos alagados. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo** Parte 2 – Aplicações. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, Minas Gerais, p. 485-528, 2009.

TEÓDULO, M. J. R.; DE LIMA, E. S.; NEUMANN, V. H. DE M. L.; LEITE, P. R. B.; DOS SANTOS, M. DE L. F. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos**, v.13, p. 23-34, 2003.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G., BISSON, M. Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, nº 7, p. 844-851, 1979.

THOMAS, R. L. A protocol for the selection of process-oriented remedial options to control *in situ* sediment contaminants. **Hydrobiologia**, v. 149, p. 247-258, 1987.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria** - 61: Chromium – Environmental Aspects. Geneva. 1988

YUN, P.; XIPING, D.; XIANGYU, G.; ZENGXIANG, J.; LEI, D. The effect of regulation projects on the water and sediment dynamic in bifurcation estuaries. **Procedia Engineering**, v. 116, p. 786-793, 2015.

WANG F.Y., CHEN J.S. Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: a statistical study. **Water Research**, v. 34, p. 694-698, 2000.