

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Amanda Cristina Soares Coelho

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E COMPARAÇÃO
ENTRE AS BACIAS DO RIO PIRANGA E RIO SANTO ANTÔNIO APÓS O
ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO, MARIANA-MG**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEx/DQ. 1490^a

D. 811^a

Amanda Cristina Soares Coelho

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E COMPARAÇÃO
ENTRE AS BACIAS DO RIO PIRANGA E RIO SANTO ANTÔNIO APÓS O
ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO, MARIANA-MG**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Cláudia Carvalhinho
Windmöller

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

C672c
2022
D

Coelho, Amanda Cristina Soares
Caracterização química de águas superficiais e
comparação entre as bacias do rio Piranga e rio Santo
Antônio após o rompimento da barragem de Fundão,
Mariana, MG [manuscrito] / Amanda Cristina Soares
Coelho. 2022.

73 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Cláudia Carvalhinho Windmöller.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses. 2. Doce, Rio, Bacia
(MG e ES) - Teses. 3. Degradação ambiental - Teses. 4.
Barragens e açudes - Teses. 5. Resíduos - Ferro -
Minas e mineração - Teses. 6. Espectrometria de Massa
- Teses. 7. Espectroscopia de chama - Teses. 8.
Análise de componentes principais - Teses. 9. Água -
Poluição - Teses. 10. Metais - Teses. I. Windmöller,
Cláudia Carvalhinho, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

"Caracterização Química de Águas Superficiais e Comparação entre as bacias do Rio Piranga e Rio Santo Antônio Após o Rompimento da Barragem do Fundão, Mariana, MG"

Amanda Cristina Soares Coelho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Cláudia Carvalhinho Windmöller - Orientadora
UFMG

Profa. Patrícia Sueli de Rezende
CEFET-MG

Profa. Mariana Ramos de Almeida
UFMG

Belo Horizonte, 28 de março de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Patrícia Sueli de Rezende, Usuária Externa**, em 28/03/2022, às 19:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Ramos de Almeida, Professora do Magistério Superior**, em 13/06/2022, às 14:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudia Carvalhinho Windmoller, Professora do Magistério Superior**, em 13/06/2022, às 14:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamentono art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1329673** eo código CRC **3D14BA9D**.

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo o apoio e incentivo durante toda a vida. Aos meus pais, Margareth e Fernando, meu padrasto Wagner e meu namorado, Fernando por todo o carinho e compreensão. Aos meus amigos da UFMG, principalmente a Larissa, por todo o apoio e por compartilhar as dificuldades da vida de graduando e pós-graduando.

À minha orientadora, Cláudia Carvalhinho, pela orientação e por todo o conhecimento compartilhado.

À Louise, pela ajuda na escrita, e todo o carinho e suporte durante os anos dedicados a este trabalho.

Aos amigos do LEAQUAA, em especial ao Igor, por toda a ajuda e companheirismo.

À equipe do LIMNEA pela realização das coletas das amostras analisadas nesse trabalho.

À UFMG, que foi essencial no meu processo de formação profissional, se tornando meu segundo lar por quase 10 anos.

A todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho, meu muito obrigada!

RESUMO

Em 05 de novembro de 2015, a barragem de Fundão, localizada no subdistrito de Bento Rodrigues, em Mariana, Minas Gerais, se rompeu, liberando 43,7 milhões de m³ de rejeitos de mineração de ferro nos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Doce, gerando incertezas acerca da qualidade das águas destes rios. Em Minas Gerais, a bacia do rio Doce é subdividida em seis Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos, dentre elas estão a sub-bacia do rio Santo Antônio e a sub-bacia do rio Piranga. Estes rios atingidos pela lama de rejeitos fazem parte da sub-bacia do rio Piranga. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo caracterizar quimicamente, por meio da análise de metais e metaloide, amostras de água superficial de rios das sub-bacias do rio Piranga e do rio Santo Antônio, esta última sendo utilizada como referência, e comparar os dados de ambas as sub-bacias para avaliar os possíveis impactos causados pela lama de rejeitos. Foram selecionados 13 pontos na sub-bacia do rio Piranga e 10 pontos na sub-bacia do rio Santo Antônio para coleta nos períodos de seca (mês de julho de 2018 e julho de 2019) e chuva (fevereiro e março de 2019). Foram determinadas as concentrações de Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Se, Ag, Cd, Ba, Pb e As totais e Al, Fe e Cu dissolvidos por meio de digestão ácida através do método SMEWW 3030E adaptado seguido de análise por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Os resultados foram comparados com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 357 de 2005 para água doce de Classe 2 e avaliados por meio de ferramentas estatísticas de análise multivariada (PCA e HCA). Encontrou-se um comportamento sazonal para as concentrações de Mn total e Fe dissolvido na sub-bacia do rio Piranga, que têm suas concentrações aumentadas no período chuvoso, excedendo em algumas estações de amostragem os limites da legislação. Os valores de Al dissolvido variaram muito durante os períodos estudados, apresentando concentrações até 30 vezes maiores que o valor máximo permitido. Em região não afetada pela lama, encontrou-se concentrações elevadas de As total em todos os períodos de coleta, sendo justificado pela presença de arsenopirita na região. A partir dos resultados obtidos, principalmente para Fe dissolvido e Mn total, observou-se possíveis impactos causados pelo rompimento da barragem de Fundão na bacia hidrográfica do rio Doce, mesmo após seis anos do desastre. No período de seca, a sub-bacia do rio Piranga apresentou comportamento próximo aos valores da série história do programa de monitoramento do IGAM.

Palavras-chave: rio Doce; desastre ambiental; barragem de Fundão; água; metais.

ABSTRACT

On November 5, 2015, the Fundão dam, located in the sub-district of Bento Rodrigues, in Mariana, Minas Gerais, failed, releasing 43.7 million m³ of iron mining tailings into the Gualaxo do Norte, Carmo, and Doce rivers, all belonging to the Rio Doce Hydrographic Basin, generating concerns about the quality of the waters of these rivers. In Minas Gerais, the Doce river basin is subdivided into six Water Resources Planning and Management Units, among which are the Santo Antônio river sub-basin and the Piranga river sub-basin. These rivers affected by the tailings mud are part of the Piranga river sub-basin. Therefore, this work aims to chemically characterize, through the analysis of metals and metalloids, surface water samples from rivers in the Piranga and Santo Antônio river sub-basins, the latter being used as a reference, and to compare the data from both sub-basins to evaluate the possible impacts caused by tailings sludge. Thirteen points in the Piranga river sub-basin and 10 points in the Santo Antônio river sub-basin were selected for collection in the dry (July 2018 and July 2019) and rainy (February and March 2019) periods. The concentrations of Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Se, Ag, Cd, Ba, Pb and total As and dissolved Al, Fe and Cu were determined by acid digestion using the adapted SMEWW 3030E method followed by analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The results were compared with the limits established by CONAMA Resolution N° 357 of 2005 for Class 2 freshwater and evaluated by means of statistical tools of multivariate analysis (PCA and HCA). A seasonal behavior was found for total Mn and dissolved Fe in the Piranga river sub-basin, which have their concentrations increased in the rainy season, exceeding the limits of legislation in some sampling stations. The dissolved Al values varied a lot during the studied periods, presenting concentrations up to 30 times higher than the maximum allowed value. In a region not affected by the mud, high levels of total As were found in all collection periods, which is justified by the presence of arsenopyrite in the region. With the results obtained, mainly for dissolved Fe and total Mn, possible impacts caused by the rupture of the Fundão Dam in the Doce river basin were observed, even after six years of the disaster. In the dry period, Piranga river sub-basin showed behavior close to the values of the historical series of the IGAM monitoring program.

Keywords: Doce river; environmental disaster; Fundão dam; water; metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Caminho percorrido pelos rejeitos após o rompimento da barragem de Fundão	14
Figura 2 - Comitês de Bacia Hidrográfica e domínio dos cursos d'água da bacia do rio Doce...	16
Figura 3 - Fluxograma de tratamento de minério de ferro	19
Figura 4 - Modelo de alteamento a montante.....	20
Figura 5 - Modelo de alteamento a jusante.....	21
Figura 6 - Modelo de alteamento por linha de centro.....	21
Figura 7 - Localização dos pontos de amostragem nas sub-bacias do rio Piranga e Santo Antônio.....	32
Figura 8 - Caracterização dos pontos de amostragem nas sub-bacias do rio Piranga e Santo Antônio.....	33
Figura 9 - Dendograma de observações para a amostras da sub-bacia do rio Piranga (Ligação de Ward; Distância Euclidiana).....	48
Figura 10 - Dendograma de variáveis para amostras da sub-bacia do rio Piranga (Ligação de Ward; Distância do Coeficiente de Correlação).....	49
Figura 11 - Gráfico de perfil de autovalores para as amostras da sub-bacia do rio Piranga.....	50
Figura 12 - Gráfico de escores, PC1 <i>versus</i> PC2, para amostras da sub-bacia do rio Piranga.....	51
Figura 13 - Gráfico de loadings, PC1 <i>versus</i> PC2, para as amostras da sub-bacia do rio Piranga.....	51
Figura 14 - Gráfico de escores, PC2 <i>versus</i> PC3, para amostras da sub-bacia do rio Piranga..	52
Figura 15 - Gráfico de loadings, PC2 <i>versus</i> PC3, para as amostras da sub-bacia do rio Piranga.....	52
Figura 16 - Dendograma de observações para amostras da sub -bacia do rio Santo Antônio (Ligação de Ward; Distância Euclidiana).....	55
Figura 17 - Dendograma de variáveis para amostras da sub -bacia do rio Santo Antônio (Ligação de Ward; Distância do Coeficiente de Correlação).....	56
Figura 18 - Gráfico de perfil de autovalores para as amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio.....	57
Figura 19 - Gráfico de escores, PC1 <i>versus</i> PC2, para amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio.....	58
Figura 20 - Gráfico de loading, PC1 <i>versus</i> PC2, para as amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio.....	58

Figura 21 - Concentração de As, Mn, Fe e Al nas sub -bacias do Rio Piranga e Santo Antônio nos períodos de seca e chuva.....	59
Figura 22 - Concentração de As e Mn totais nas sub-bacias do Rio Piranga e Santo Antônio nos períodos de seca e chuva.....	60
Figura 23 - Concentração de Fe e Al dissolvidos nas sub-bacias do Rio Piranga e Santo Antônio nos períodos de seca e chuva.....	61
Figura 24 - Dendograma de observações para amostras das sub -bacias do rio Piranga e Santo Antônio coletadas em a)julho de 2018 e b)julho de 2019 (Ligação de Ward; Distância Euclidiana).....	65
Figura 25 - Dendograma de observações para amostras das sub-bacias do rio Piranga e Santo Antônio coletadas em março de 2019 (Ligação de Ward; Distância Euclidiana).....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores máximos de metais e metaloides para águas doces de classe 2.....	26
Tabela 2 - Parâmetros instrumentais utilizados na determinação de Fe dissolvido, Al dissolvido e Mn por FAAS.....	38
Tabela 3 - Limites de Detecção e Quantificação calculados para o método.....	39
Tabela 4 - Valores de recuperação do material de referência certificado (MRC).....	40
Tabela 5 - Concentrações de metais totais da sub-bacia do Rio Piranga e Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para água doce de Classe 2.....	42
Tabela 6 - Concentrações de metais dissolvidos da sub-bacia do Rio Piranga e Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para água doce de Classe 2.....	43
Tabela 7 - Matriz de correlação de Pearson para as variáveis na sub-bacia do rio Piranga.....	49
Tabela 8 - Peso das variáveis originais nas três primeiras componentes principais das amostras da sub-bacia do rio Piranga.....	50
Tabela 9 - Concentrações de metais totais da sub-bacia do Rio Santo Antônio e Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para água doce de Classe 2.....	53
Tabela 10 - Concentrações de metais dissolvidos da sub-bacia do Rio Santo Antônio e Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para água doce de Classe 2.....	54
Tabela 11 - Matriz de correlação de Pearson para as variáveis na sub-bacia do rio Santo Antônio.....	56
Tabela 12 - Peso das variáveis originais nas três primeiras componentes principais das amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio.....	57

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UPGRHs) em Minas Gerais.....	15
Quadro 2 - Principais desastres envolvendo barragens de mineração em Minas Gerais.....	22
Quadro 3 - Descrição, localização e códigos de identificação dos pontos de coleta.....	34
Quadro 4 - Parâmetros do equipamento, isótopos selecionados e modo de leitura do ICP-MS.....	37
Quadro 5 - Correspondência entre as estações de amostragem.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (*Flame Atomic Absorption Spectroscopy*)

HCA – Análise Hierárquica de Agrupamentos (*Hierarchical Cluster Analysis*)

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

PC – Componente Principal (*Principal Component*)

PCA – Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis*)

VMP – Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	A MINERAÇÃO EM MINAS GERAIS.....	18
3.1.1	Histórico de rompimento de barragens em Minas Gerais	21
3.1.2	Causas e Consequências do Rompimento da Barragem de Fundão	24
3.2	LEGISLAÇÕES PARA RECURSOS HÍDRICOS.....	25
3.3	METAIS E METALOIDES EM ÁGUA APÓS ROMPIMENTO DE BARRAGENS.....	27
3.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	REAGENTES E MATERIAIS	31
4.2	COLETA DAS AMOSTRAS	31
4.3	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	34
4.4	DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALOIDES, TOTAIS E DISSOLVIDOS.....	35
4.4.1	Preparo das Curvas Analíticas	35
4.4.2	Análise por ICP-MS	36
4.4.3	Determinação de Mn, Fe dissolvido, Al dissolvido por FAAS	37
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1	LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	39
5.2	QUANTIFICAÇÃO DE METAIS E METALOIDE EM ÁGUAS SUPERFICIAIS	40
5.2.1	Sub-bacia do Rio Piranga	41
5.2.2	Sub-bacia do Rio Santo Antônio	52
5.2.3	Comparação entre as sub-bacias do Rio Piranga e do Rio Santo Antônio	59
6	CONCLUSÃO.....	67
7	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Mariana é uma cidade histórica localizada no estado de Minas Gerais, Brasil. Possui área territorial de 1194,208 km² e população estimada de 61.830 pessoas (IBGE, 2021). Sua economia é baseada no turismo cultural, comércio e mineração. A história de Mariana e a mineração deu-se início em meados de 1696 com a descoberta do ouro, e com o passar do tempo, por volta de 1970, após encontrar-se minério de ferro na região, sua extração se tornou a principal atividade econômica e industrial do município (PREFEITURA DE MARIANA, 2021).

A partir de então, várias mineradoras se instalaram na região, sendo uma delas a Samarco Mineração S.A, união das empresas Vale e Broken Hill Proprietary Company Limited (BHP Biliton), e que tem como principal produto pelotas de minério de ferro, matéria-prima para a produção de aço pela indústria siderúrgica. Possui sede em Belo Horizonte - MG, com unidades operacionais nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo. Em Minas Gerais, realiza a extração e o beneficiamento do minério, no Complexo de Germano, situado em Mariana e Ouro Preto, sendo transportado na forma de polpa via minerodutos para o complexo de Ubu, em Anchieta – ES, onde passa pelo processo de pelotização e envio ao cliente final (SAMARCO, 2016).

O Complexo de Germano é composto pelas barragens de Fundão, Germano e Santarém. As barragens de Fundão e Germano são estruturas projetadas para a estocagem de rejeitos provenientes do beneficiamento do minério de ferro, e a de Santarém um reservatório de água, que possuía também o empilhamento drenado da Cava de Germano (SAMARCO, 2016).

Na tarde do dia 5 de novembro de 2015, houve o rompimento da estrutura de contenção da barragem de Fundão, em Mariana – MG. A barragem de Fundão foi inaugurada em 2008, possuía alteamento a montante e mantinha um volume de rejeitos de minério de aproximadamente 55 milhões de m³, sendo a segunda maior barragem da empresa, atrás apenas da de Germano. Deste montante, um total 43,7 milhões de m³ de rejeitos foram derramados da barragem de Fundão sendo retido, em sua maioria, pela barragem de Santarém. De acordo com a mineradora, o rejeito era composto de água, partículas sólidas de óxidos e hidróxidos de ferro, minerais portadores de traços de alumínio, além de óxidos de manganês e sílica/quartzo, e em menores concentrações, de metais-traço como chumbo, cobre e zinco (SAMARCO, 2016).

O restante dos rejeitos atingiu e devastou o subdistrito de Bento Rodrigues, no município de Mariana, situado a 8 km da estrutura de Fundão. Em seguida, os rejeitos atingiram os rios Gualaxo do Norte e do Carmo, seguindo o seu curso por 77 km até alcançar o rio Doce.

Nele, percorreu mais de 650 km até sua foz, no distrito de Regência, município de Linhares, litoral do Espírito Santo, em 21 de novembro de 2015, como mostrado na Figura 1 (ANA, 2016; SAMARCO, 2016).

Figura 1: Caminho percorrido pelos rejeitos após o rompimento da barragem de Fundão



Fonte: SAMARCO, 2016 (adaptado)

A Bacia Hidrográfica do Rio Doce possui 879 km de extensão, 86.716 km² de área de drenagem e se localiza nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo, estando suas nascentes em Minas, nas Serras da Mantiqueira e do Espinhaço. A Bacia atende a uma população de aproximadamente 3,5 milhões de habitantes divididos em 200 municípios mineiros e 28 capixabas (CBH-DOCE, 2016).

A bacia apresenta grande importância para a região e para a economia mineira, tendo como destaque atividades de agricultura e agropecuária, responsáveis pela geração de renda e emprego de grande parte da população da região; indústrias, possuindo o maior complexo siderúrgico da América Latina, formado pela Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, Aços Especiais de Itabira (Acesita) e Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A. (Usiminas); mineração, com destaque para a Vale S.A.; além das atividades do setor terciário, como comércio e serviços de apoio aos complexos industriais e, geração de energia elétrica (HORA; DIAS; GUEDES, 2012; ECOPLAN-LUME, 2010).

Em Minas Gerais, a bacia do rio Doce é subdividida em seis Unidades de Planejamento e Gestão dos Recursos Hídricos (UPGRHs), que correspondem às sub-bacias e seus respectivos Comitês de Bacia Hidrográfica (CBHs) apresentados na Quadro 1 e na Figura 2. No estado do Espírito Santo, não há subdivisões administrativas, porém têm-se os Comitês de Bacia Hidrográfica, sendo eles dos rios Santa Maria do Doce, Guandu, Santa Joana, Pontões e Lagoas do Rio Doce e Barra Seca e Foz do Rio Doce (CBH-DOCE, 2016).

Quadro 1: Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UPGRHs) em Minas Gerais

CBH	Sub-bacia	CBH	Sub-bacia	CBH	Sub-bacia
DO1	Rio Piranga	DO3	Rio Santo Antônio	DO5	Rio Caratinga
DO2	Rio Piracicaba	DO4	Rio Suaçuí	DO6	Rio Manhuaçu

Fonte: CBH-DOCE, 2016.

Neste trabalho, tem-se como foco o estudo de duas destas sub-bacias: A sub-bacia do Rio Piranga (DO1) e sub-bacia do Rio Santo Antônio (DO3).

A Bacia Hidrográfica do Rio Piranga (DO1) se localiza inteiramente no estado de Minas Gerais, tendo sua nascente no município de Ressaquinha, possuindo 470 km de extensão, uma área de 17.571,37 km² e abrangendo um total de 77 municípios. É composta pelas bacias hidrográficas dos rios Piranga, do Carmo, Casca e Matipó, além da contribuição de áreas de drenagem de outros córregos (CBH-PIRANGA, 2013). Esta sub-bacia foi impactada diretamente pela lama decorrente do rompimento da barragem de Fundão, já que o rio do Carmo faz parte do percurso percorrido por ela.

Por outro lado, a Bacia Hidrográfica do Santo Antônio (DO3), não sofreu impactos pelo rompimento da barragem já que não faz parte do percurso feito pela lama, mas é um afluente do rio Doce. A DO3 se localiza na região do Vale do Rio Doce, nascendo na Serra do Espinhaço no município de Conceição do Mato Dentro. Possui 280 km de extensão, 10.429,26 km² de área de drenagem e engloba 29 municípios. Têm como principais cursos d'água os rios Santo Antônio, Guanhões, do Peixe, Tanque e Preto do Itambé (CBH-SANTO ANTÔNIO, 2013).

Figura 2: Comitês de Bacia Hidrográfica e domínio dos cursos d'água da bacia do rio Doce



Fonte: ANA, 2016 (adaptado).

A qualidade das águas dos rios afetados pelo desastre é uma das principais questões a serem respondidas, e para isso, vários parâmetros precisam ser estudados e avaliados, dentre eles a concentração de metais e metaloides.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar quimicamente as amostras de águas superficiais das sub-bacias do Rio Piranga e do Rio Santo Antônio, por meio da determinação da concentração de metais e metaloide, a fim de comparar os dados de ambas as sub-bacias para uma avaliação dos possíveis impactos causados após o derramamento da lama.

2.2 Objetivos específicos

- Quantificar metais e metaloide totais e dissolvidos por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS);
- Utilizar uma sub-bacia de referência para identificação de pontos vulneráveis e de possíveis efeitos causados pelo derramamento da lama de rejeitos;
- Utilizar as ferramentas quimiométricas Análise de Componentes Principais (PCA), Análise de Agrupamento Hierárquicos (HCA) e correlação de Pearson para interpretação dos dados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Mineração em Minas Gerais

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a mineração é definida como

a extração, elaboração e beneficiamento de minerais que se encontram em estado natural: sólido, como o carvão e outros; líquido, como o petróleo bruto; e gasoso, como o gás natural. Nesta acepção mais abrangente, inclui a exploração das minas subterrâneas e de superfície (ditas a céu aberto), as pedreiras e os poços, incluindo-se aí todas as atividades complementares para preparar e beneficiar minérios em geral, na condição de torná-los comercializáveis, sem provocar alteração, em caráter irreversível, na sua condição primária (DE FREITAS CARVALHO et al., 2009).

De acordo com Farias (2002), durante a Conferência Rio + 10, “a mineração foi considerada como uma atividade fundamental para o desenvolvimento econômico e social de muitos países, tendo em vista que os minerais são essenciais para a vida moderna”. O Brasil possui importantes reservas minerais em seu território, tornando a mineração um dos setores básicos da economia do país.

Minas Gerais é o estado minerador mais importante do país, sendo responsável por aproximadamente 53% da produção de minerais metálicos e 29% de outros tipos de minério (IBRAM, 2016). As minas de ferro e manganês servem para a indústria siderúrgica, a bauxita para produção de alumínio, o calcário para a indústria de cimento, além de rochas fosfáticas para uso em fertilizantes e rochas ornamentais para a construção civil (ROESER; ROESER, 2013).

No estado supracitado, os cinco maiores municípios mineradores, em ordem decrescente, são Itabira, Mariana, Nova Lima, Congonhas e São Gonçalo do Rio Abaixo. (IBRAM, 2016). A maioria destes municípios fazem parte da região conhecida como Quadrilátero Ferrífero, responsável por esta alta capacidade mineradora do estado.

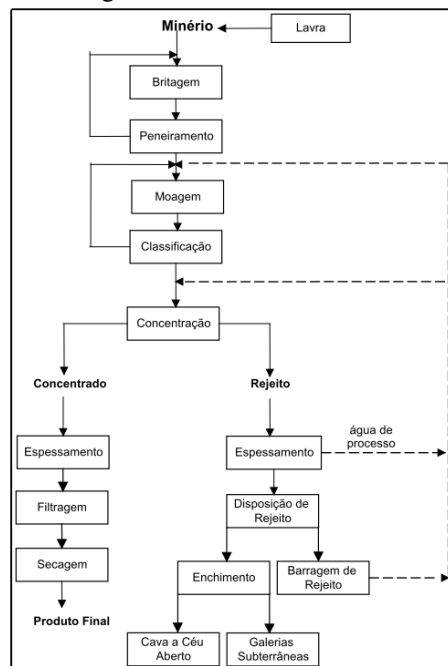
O Quadrilátero Ferrífero se localiza na porção centro-sudeste do Estado de Minas Gerais, ocupando uma área de aproximadamente 7000 km², possuindo este nome devido ao arranjo geométrico da sua morfoestrutura. É a continuação da Serra do Espinhaço e abrange os municípios de Barão de Cocais, Belo Horizonte, Belo Vale, Betim, Bom Jesus do Amparo, Brumadinho, Caeté, Congonhas, Conselheiro Lafaiete, Contagem, Itabira, Itabirito, Jaceaba, Mariana, Moeda, Nova Lima, Ouro Branco, Ouro Preto, Raposos, Rio Acima, Rio Piracicaba,

Sabará e Santa Bárbara, onde se localizam as principais jazidas de ferro, manganês e ouro do país, sendo eles de grande capacidade e de minérios de alto teor (IBRAM, 2015).

A economia brasileira é, de certa forma, dependente da exportação mineral, sendo o minério de ferro o principal contribuinte para esta dependência. (COELHO, 2012). Nos dias atuais, o Quadrilátero Ferrífero é responsável por cerca de 60% de todo o minério de ferro exportado no país (RUCHKYS; MACHADO, 2013).

Como o principal mineral do Brasil, é importante conhecer o processamento do minério de ferro (Figura 3), que possui várias etapas para sua extração e beneficiamento, que “consiste de operações aplicadas aos bens minerais visando modificar a granulometria, a concentração relativa das espécies minerais presentes ou a forma, sem contudo modificar a identidade química ou física dos minerais” (LUZ; LINS, 2010). O beneficiamento do minério bruto pode ser realizado de duas maneiras: processo úmido, mais comum, e seco. Este último, não utiliza água, portanto não gera rejeitos (VALE, 2021). No processo úmido, o minério extraído é transportado para a usina de beneficiamento, onde passa pelo processo de britagem e peneiramento, que fragmenta e separa o minério em tamanhos adequados. Em seguida, ocorre a moagem reduzindo as partículas da polpa; deslamagem, onde toda a lama é retirada e; flotação para remoção da sílica. Este processo resulta na produção do minério de ferro concentrado, que então é filtrado, secado, transportado para a pelotização e, por fim, enviado ao destino final, sendo ele, principalmente, indústrias siderúrgicas (LUZ; LINS, 2010; SAMARCO, 2021).

Figura 3: Fluxograma de tratamento de minério de ferro



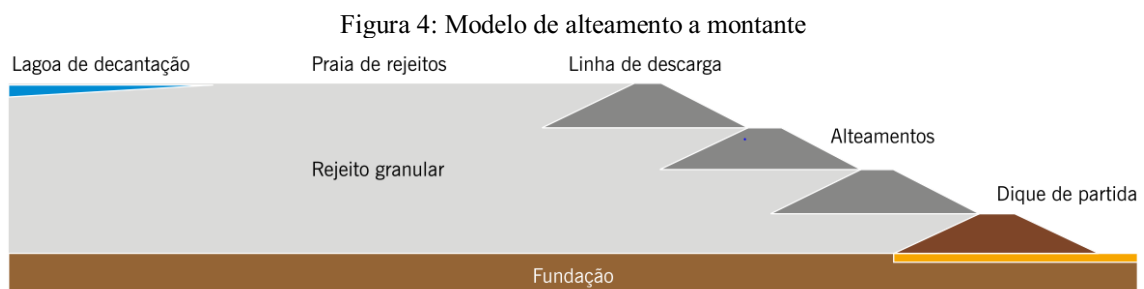
Fonte: LUZ; LINS, 2010

O processo de beneficiamento por via úmida tem como resíduo um material chamado de rejeito que é disposto em barragens (VALE, 2021). De acordo com a Agência Nacional de Mineração (ANM, 2021), “barragens de mineração são estruturas projetadas para a contenção e acumulação de substâncias líquidas ou de mistura de líquidos e sólidos, provenientes dos processos para beneficiamento de minérios”.

As barragens são construídas a partir de solos, podem eles serem estéreis ou o próprio rejeito. O uso do próprio rejeito gerados pelas atividades mineradoras na construção da barragem é o mais usual, o que leva a um comportamento de aterro hidráulico. Esta técnica possui diversas desvantagens como o lançamento hidráulico dos rejeitos provocando segregação hidráulica, além da formação de potenciais focos de liquefação, sendo observado como o mais comum em acidentes envolvendo ruptura de barragens de rejeito de mineração (SCHEMBRI, 2016).

A construção de barragens de rejeitos é realizada por meio de alteamentos sucessivos, através de três métodos:

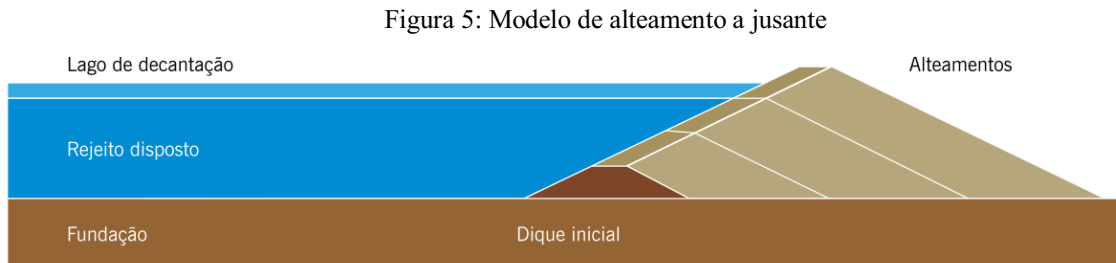
a) **Alteada a montante:** método mais antigo, simples e econômico, construído a partir de um dique de partida, composto por materiais argilosos ou um conjunto de blocos de pedras compactadas. Em seguida, os rejeitos são lançados por canhões na direção a montante das cristas do dique, formando uma praia de rejeito que será usado como fundação para futuros diques. Este processo se repete até que a cota final prevista para a expansão seja atingida. Dentre as desvantagens deste método estão a baixa segurança, facilidade de liquefação e possibilidade de erosão. (SCHEMBRI, 2016; IBRAM, 2016).



Fonte: IBRAM, 2016

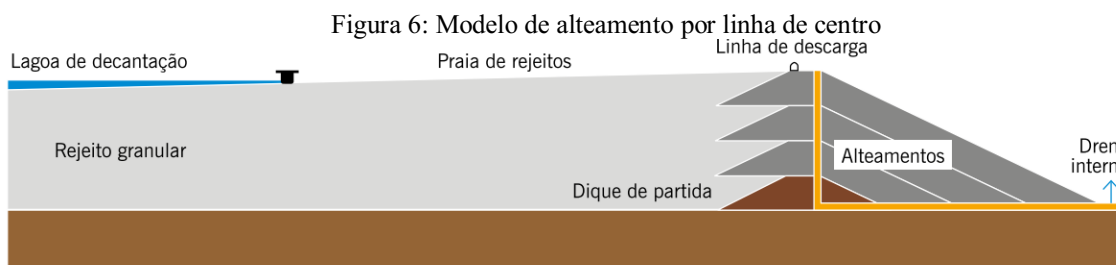
b) **Alteada a jusante:** assim como o método a montante, a construção se inicia a partir de um dique de partida, porém os rejeitos são lançados a jusante deste dique, formando alteamentos até que a cota prevista seja atingida. Difere do método a montante por possuir controle do lançamento e compactação, onde nenhum alteamento é construído sobre o rejeito já depositado, além da possibilidade de instalação de sistemas de drenagem interna durante a

construção da barragem e prolongação ao longo do alteamento, garantindo maior estabilidade da estrutura. A desvantagens associadas a esta método são os maiores custos de construção e maior área ocupada pela barragem (SCHEMBRI, 2016; IBRAM, 2016).



Fonte: IBRAM, 2016

c) Alteada por linha de centro: possui disposição intermediária entre os dois métodos, assemelhando-se mais ao método a jusante, sendo uma variação deste método, em que os rejeitos são lançados perifericamente da crista do dique, realizando alteamentos verticais com o dique de partida. Neste método também é possível a utilização de zonas de drenagem internas em todos os alteamentos, além do uso em áreas de altas sismicidade. (SCHEMBRI, 2016; IBRAM, 2016)



Fonte: IBRAM, 2016

3.1.1 Histórico de rompimento de barragens em Minas Gerais

De acordo com a Agência Nacional de Mineração (ANM), Minas Gerais possui nos dias atuais 356 barragens em seu território (DNPM, 2021). O primeiro acidente com barragens no estado de Minas Gerais ocorreu no ano de 1986, e nos últimos 20 anos sete outros acidentes ocorreram, estando eles apresentados no Quadro 2.

Quadro 2: Principais desastres envolvendo barragens de mineração em Minas Gerais.

Ano	Empresa	Município	Tipo de minério	Impactos
1986	Grupo Itaminas	Itabirito	Ferro	Impacto ambiental e morte de pessoas
2001	Mineração Rio Verde	Nova Lima	Ferro	Impacto ambiental e morte de pessoas
2006	Mineradora Rio Pomba Cataguases	Miraí	Bauxita	Impacto ambiental
2007	Mineradora Rio Pomba Cataguases	Miraí	Bauxita	Impacto ambiental e social
2008	Namisa	Congonhas	Ferro	Impacto social
2008	Não informado pelo Ibama	Itabira	Ouro	Não há registro de impactos
2014	Herculano Mineração	Itabirito	Ferro	Impacto ambiental e morte de pessoas
2015	Samarco Mineração	Mariana	Ferro	Impacto ambiental, social, econômico e morte de pessoas
2019	Vale S.A.	Brumadinho	Ferro	Impacto ambiental, social, econômico e morte de pessoas

Fonte: Milanez, *et. al.*, 2016 (adaptado).

A ruptura da barragem do grupo Itaminas Comércio de Minérios S/A, pertencente a Mina de Fernandinho, ocorreu em maio de 1986, envolvendo cerca de 350.000 m³ de rejeitos de minério de ferro com registro de 7 mortes (LIMA, 2016).

Em 22 de junho de 2001, ocorreu a ruptura da borda nordeste da cava de contenção C1 de disposição de rejeitos de minério de ferro, pertencente a Mineração Rio Verde, com liberação parcial dos rejeitos acumulados. Destes, cerca de 600.000 m³ de rejeitos atingiram o córrego Taquaras, situado imediatamente à jusante do dique de contenção, e 30 hectares de uma área de proteção ambiental da região, além de devastar 79 hectares de Mata Atlântica. A ruptura também causou a morte de cinco pessoas e soterrou parte do município de São Sebastião das Águas Claras (TRIBUNAL DE JUSTIÇA DO ESTADO DE MINAS GERAIS, 2008).

Dois eventos ocorreram com a barragem São Francisco, pertencente a mineradora Rio Pomba Cataguases, em março de 2006 e janeiro de 2007. A barragem era destinada ao armazenamento de rejeitos oriundos do beneficiamento de bauxita. O primeiro evento ocorreu pelo rompimento de uma das placas do vertedouro, sendo despejados cerca de 400 milhões de litros de lama no córrego Bom Jardim, ribeirão Fubá e o Rio Muriaé (G1, 2007). O segundo evento tomou proporções ainda maiores, quando fortes chuvas entre dezembro de 2006 e janeiro

de 2007, levaram a um novo rompimento da barragem, que já se encontrava na sua capacidade máxima, levando ao derramamento de rejeitos de bauxita na calha fluvial do Rio Muriaé. A área urbana do município de Mirai foi gravemente afetada, tendo várias residências atingidas pelos rejeitos. Pela sua proximidade com Mirai, o município fluminense Laje do Muriaé também foi gravemente afetado, sendo decretado “Estado de Emergência” pela Prefeitura Municipal devido a situação de calamidade pública estabelecida com a chegada da mancha de sedimentos no município, levando a interrupção do abastecimento de água e possíveis inundações pela deposição de lama no leito dos rios (SÁ, 2007).

Em 2008, a barragem do Vigia pertencente à Nacional Minérios S.A., hoje parte do Grupo CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), se rompeu parcialmente, desabrigando cerca de 40 famílias pela inundação de três bairros de Congonhas a partir da água e rejeitos vazados (CAMARGOS, 2019).

O IBAMA (2008) relatou a ocorrência do rompimento de uma barragem com vazamento de rejeito químico de mineração de ouro na cidade de Itabira em maio de 2008, não informando a empresa responsável pela barragem.

Em setembro de 2014, a barragem B1 da Mina do Retiro do Sapecado, pertencente a Herculano Mineração, na cidade de Itabirito, se rompeu. Quatro barragens eram operadas pela empresa, B1, B2, B3 e B4, sendo as barragens B1 e B4 destinadas ao armazenamento de rejeitos, e B2 e B3 destinadas para o acúmulo de água. O rompimento ocorreu pela saturação da barragem B1 e deficiência de drenagem na estrutura, causando elevação no nível freático no seu interior. Os danos foram considerados grandes, acometendo seis cursos d’água, perda e prejuízos para fauna e flora, além da morte de três pessoas (EMERICH, 2015).

O rompimento da barragem de Fundão, pertencente à mineradora Samarco, no município de Mariana ocorreu em novembro de 2015, sendo considerado o maior desastre socioambiental do país no setor de mineração, ocasionando a morte de 19 pessoas. Cerca de 45 milhões de metros cúbicos de rejeitos foram derramados e percorreram um total de 662,5 km de cursos d’água. (IBAMA, 2020).

O caso de rompimento mais recente foi o ocorrido na Barragem I na mina do Córrego do Feijão, em Brumadinho, em janeiro de 2019. 12 milhões de metros cúbicos de rejeitos de mineração foram liberados a uma velocidade de mais de 70 km/h varrendo toda a região da mina, soterrando casas, hortas e sítios das comunidades do Córrego do Feijão e do Parque da Cachoeira. A lama obstruiu córregos, destruiu matas e vegetações e chegou ao Rio Paraopeba, afluente do Rio São Francisco. Centenas de trabalhadores e moradores da região foram atingidos, levando-os a óbito (CNDH, 2019).

Com exceção dos casos de rompimento ocorridos na Mineradora Rio Pomba Cataguases, os demais desastres ocorreram na região do Quadrilátero Ferrífero, região onde se concentra a maioria das barragens de mineração e rejeito no estado de Minas Gerais. O aumento da exploração mineral no estado em locais de baixos teores minerais, devido à exaustão em minas de teores elevados, gera minas maiores e mais profundas, ocasionando na maior geração de resíduos, aumentando o volume de rejeitos depositados em barragens. O aumento dos casos de rompimento de barragens se associam às condições geológicas dos depósitos atuais e o uso de tecnologias de baixo custo nos processos de extração e beneficiamento primário do minério (MILANEZ *et al.* , 2016).

3.1.2 Causas e Consequências do Rompimento da Barragem de Fundão

A hipótese mais provável para o rompimento da barragem de Fundão é a liquefação que, de maneira simplificada, faz com que um material rígido se comporte como fluido. Alguns fatores foram responsáveis por esse ocorrido, sendo eles a saturação das areias presentes na praia à montante do barramento, devido ao sistema de drenagem ineficiente; areia não compactada e fofa, causada pelo lançamento hidráulico; e a grande carga de rejeitos nas camadas inferiores da lama, que sofreram um espalhamento lateral gerando uma série de variações de tensão nas areias acima destas camadas, o que levou ao rompimento dos diques, e o material liquefeito foi transportado para jusante. Parte do material que ainda permaneceu na barragem continua sendo liberado por liquefação (JÚNIOR; PAIVA, 2018; SALIBA, 2016).

O rompimento da barragem de Fundão foi classificado como Desastre de Nível IV, o de maior gravidade, de acordo com a Defesa Civil, produzindo danos e prejuízos de grande magnitude (ANA, 2016). O IBAMA, em relatório divulgado em 2015, listou os prejuízos socioambientais e econômicos promovidos pelo desastre sendo eles: morte de 19 pessoas, dentre elas trabalhadores da empresa e moradores da região; populações desalojadas; devastação de localidades e consequente desagregação dos vínculos sociais das comunidades; destruição de estruturas públicas e privadas; interrupção de geração elétrica pelas hidrelétricas de Candonga, Aimorés e Mascarenhas, atingidas pelos rejeitos; destruição de áreas agrícolas, pastos, áreas de preservação permanente e vegetação nativa da Mata Atlântica; mortandade de biodiversidade aquática e fauna terrestre; assoreamento dos cursos d'água; interrupção do abastecimento de água, da pesca (por tempo indeterminado) e do turismo; alteração dos padrões de qualidade de água doce, salobra e salgada; entre outros (IBAMA, 2015).

Em agosto de 2016 foi criada a Fundação Renova, acordo assinado pela Samarco, seus acionistas, governos federais e dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo, por meio do Termo de Transação de Ajustamento de Conduta (TTAC), que contempla 41 programas socioeconômicos e socioambientais para recuperação, mitigação, remediação e reparação dos impactos causados pelo rompimento da barragem de Fundão (SAMARCO, 2016).

Dentre as ações de reparação na área ambiental estão o monitoramento permanente da qualidade da água em 118 pontos ao longo do rio Doce, a construção de diques para a contenção de sedimentos, de forma que os mesmos não sejam carregados pelas chuvas, e dragagem dos sedimentos na Usina Hidrelétrica Risoleta Neves, em Candonga-MG (VALE, 2016).

3.2 Legislações para recursos hídricos

A primeira legislação específica para recursos hídricos no Brasil foi o Decreto nº 24.643 de 10 de julho de 1934, conhecido como “Código das Águas”, que se limitou a aspectos relacionados à política energética, deixando de lado os diversos usos e a proteção da qualidade da água (ANA, 2007).

Com o passar do tempo e o uso intenso dos recursos hídricos, tornou-se necessário a criação de novas legislações para enquadramento e utilização destes recursos. Diversos decretos e portarias estaduais e federais foram publicados ao longo dos anos, até que em 8 de janeiro de 1997 foi sancionada a Lei nº 9.433, que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos, que assume todos os princípios básicos da legislação de águas sendo eles uso múltiplo, descentralização, participação da comunidade e um sistema de gerenciamento nacional integrando estados e municípios; além de manter, em caso de escassez, o uso prioritário para consumo humano e dessedentação animal (ANA, 2007; CARVALHO et al., 2008).

Em de 17 de março de 2005, o Conselho Nacional do Meio ambiente publicou a Resolução CONAMA nº 357, que “dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes”. Esta Resolução apresenta padrões de qualidade das águas, através de valores máximos ou de referência para parâmetros físicos, químicos e biológicos.

A Resolução apresenta três classificações para os corpos d’água, sendo eles: águas doces, salinas e salobras. Além disso, possuem divisão por classe: Classe especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4. As águas das sub-bacias pertencentes à bacia do rio Doce se enquadram como águas doces de classe 2.

As águas doces de classe 2 são águas que podem ser destinadas a:

a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à proteção de comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA n° 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e e) à aquicultura e à atividade de pesca (MMA; CONAMA, 2005).

A Resolução CONAMA 357/05 apresenta limites para parâmetros, físicos, químicos e biológicos, como cor e odor, turbidez, pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), sólidos dissolvidos totais, entre outros. Dentre os parâmetros químicos, estão inclusos orgânicos e inorgânicos, sendo o último o de interesse imediato desse trabalho.

Os parâmetros inorgânicos descritos para a qualidade das águas doces de classe 2 incluem metais, metaloides, ânions (cianeto, cloreto, fluoreto, sulfeto e sulfato), além de fósforo e nitrogênio amoniacal. Na Tabela 1 estão apresentados os valores máximos permitidos para metais totais e dissolvidos e metaloides.

Tabela 1: Valores máximos de metais e metaloides para águas doces de classe 2.

Águas Doces de Classe 2	
Parâmetros Inorgânicos	Valor máximo
Alumínio dissolvido (Al)	0,1 mg L ⁻¹
Antimônio (Sb)	0,005 mg L ⁻¹
Arsênio total (As)	0,01 mg L ⁻¹
Bário total (Ba)	0,7 mg L ⁻¹
Berílio total (Be)	0,04 mg L ⁻¹
Boro total (B)	0,5 mg L ⁻¹
Cádmio total (Cd)	0,001 mg L ⁻¹
Chumbo total (Pb)	0,01 mg L ⁻¹
Cobalto total (Co)	0,05 mg L ⁻¹
Cobre dissolvido (Cu)	0,009 mg L ⁻¹
Cromo total (Cr)	0,05 mg L ⁻¹
Ferro dissolvido (Fe)	0,3 mg L ⁻¹
Lítio total (Li)	2,5 mg L ⁻¹
Manganês tota (Mn)	0,1 mg L ⁻¹
Mercurio total (Hg)	0,0002 mg L ⁻¹
Níquel total (Ni)	0,025 mg L ⁻¹
Prata total (Ag)	0,01 mg L ⁻¹
Selênio total (Se)	0,01 mg L ⁻¹
Urânio total (U)	0,02 mg L ⁻¹
Vanádio total (V)	0,1 mg L ⁻¹
Zinco total (Zn)	0,18 mg L ⁻¹

Fonte: Resolução CONAMA n° 357/2005

Metais dissolvidos são aqueles presentes em uma amostra que passam por um filtro de membrana de 0,45 μm , e metais totais são os determinados em uma amostra não filtrada que sofreu digestão vigorosa (SMEWW, 2017).

Para corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo, o valor máximo permitido de arsênio (As) é reduzido, sendo de 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.3 Metais e metaloides em água após rompimento de barragens

O rompimento de barragens desperta diversas dúvidas a respeito dos impactos ambientais gerados, principalmente na qualidade das águas dos rios afetados. Com isso, vários órgãos ambientais e instituições de pesquisa realizam estudos em busca de uma avaliação destes impactos.

Após o rompimento da barragem de Fundão, o Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) realizou coletas de amostras de água diariamente nos primeiros dias após o desastre, passando a ser monitorada mensalmente após um determinado período. O IGAM realiza monitoramento no rio Doce desde 1997 apresentando dados desta série histórica para comparação com os dados obtidos no período pós rompimento.

Em laudo técnico divulgado pelo IGAM (2015) sobre a qualidade da água da bacia hidrográfica do rio Doce, nos dias 7 a 12 de novembro, foram encontradas quantidades superiores ao limite permitido pela Resolução CONAMA 357/05 para águas de Classe 2 para Mn, As, Cd, Pb, Cr, Ni, Hg, Cu totais e, Fe e Al dissolvido. De acordo com o relatório, o material que estava depositado há centenas de anos no leito do rio pode ter sido responsável pela elevação da concentração dos metais e metaloides encontrados, sendo revolvidos com a chegada da lama de rejeitos. As concentrações desses elementos apresentaram redução do valor ao longo dos dias, principalmente após a passagem da pluma de rejeitos e, em sua maioria retornaram aos valores permitidos rapidamente (IGAM, 2015).

A deposição da lama no leito dos rios pode provocar elevação dos valores de metais e metaloides com a ação de fatores externos, como a ocorrência de chuvas, que podem disponibilizar este material para a coluna d'água. Sendo assim, o intenso monitoramento é continuado até os dias atuais. Um exemplo é o Fe dissolvido, que em laudo mais recente divulgado em 2020 relata um aumento da concentração deste elemento a partir do ano de 2018, tendo seu ápice no primeiro semestre de 2020 com valores superiores ao permitido pela CONAMA (IGAM, 2020a).

Seis meses após o rompimento, Fongaro e colaboradores (2019), coletaram amostras de água em cinco localidades do rio Gualaxo do Norte, dois pontos a montante não afetados pela lama de rejeitos e três pontos a jusante da barragem, afetados pela lama. Para os analitos estudados (Fe, Mn, Zn e Al), todos os pontos a montante se enquadram na Resolução CONAMA 357/05. Já nos pontos a jusante, as concentrações de Fe se apresentaram até 9 vezes maiores do que o limite estabelecido para águas Doce de classe 2, o que corrobora com os impactos gerados pela lama.

Neste mesmo período Maia (2017) também utilizou da estratégia de comparação entre regiões afetadas (rio do Carmo e Doce) e não afetadas (rio Piranga), também obtendo concentrações maiores que o valor permitido para Fe no rio do Carmo e Doce, e dentro do limite no rio Piranga, resultado similar ao obtido no rio Gualaxo do Norte por Fongaro e colaboradores. Também observou valores 10 vezes maiores do que o limite para Mn no rio Doce e, no rio do Carmo, concentração de As atingindo $200 \mu\text{g L}^{-1}$.

Sá e colaboradores (2021) estudaram o estuário do rio Doce em três períodos: pré-impacto (12, 10 e 3 dias antes), fase aguda (dia da chegada da lama e um dia após) e crônica (3 meses e um ano e meio depois). Foram observadas altas concentrações de Al, Ba, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn e V dissolvidos no estuário após a chegada da lama de rejeitos. Na fase aguda houve um aumento dos níveis de Al e Fe, cerca de 64 e 38 vezes maiores do que na fase pré-impacto, respectivamente. Uma diminuição significativa da concentração destes elementos na fase crônica foi observada, porém Al, Fe, Ni e Zn mantiveram suas concentrações maiores do que na fase pré-impacto, o que nos leva a crer que o impacto ainda estava presente, e será necessário um monitoramento constante para avaliação a longo prazo deste impacto.

Em estudo realizado por Santana e colaboradores (2021), nos rios Gualaxo do Norte e Carmo em período pós implementação das atividades para recuperação das áreas afetadas (2017 a 2019), foi observado o aumento das concentrações médias de Mn, Fe no período seco, havendo uma diminuição dos valores no período chuvoso pelo mecanismo de diluição. Cádmio, alumínio, zinco e cobre tiveram suas concentrações aumentados na estação chuvosa, provavelmente por maior erosão. Os pesquisadores concluem que as ações implementadas para a recuperação dos rios estão auxiliando na diminuição dos valores de Fe e Mn.

Assim como a barragem de Fundão, o rompimento da barragem Córrego do Feijão em Brumadinho também traz dúvidas quanto à qualidade da água dos rios. Considerando-se que nos dois casos as barragens continham rejeitos do mesmo tipo de extração mineral, comparar os dados obtidos em ambos os desastres pode apresentar resultados interessantes.

O IGAM também realizou o monitoramento do ribeirão Ferro-Carvão e do rio Paraopeba, sendo iniciado no primeiro dia após o rompimento da barragem. Na primeira semana de monitoramento os trechos estudados apresentaram valores elevados de Fe, Mn, Al, Pb e Hg. Este resultado é similar ao obtido no desastre de 2015. Ao longo do primeiro ano de estudo os valores de Fe e Al dissolvido se mantiveram acima do limite legal em quatro dos cinco trechos estudados, exceto no período de seca (junho a setembro). O mesmo comportamento é encontrado para Mn total, em que há violação dos limites, principalmente nos períodos chuvosos, chegando a 460 vezes maiores que o limite em um dos trechos estudados (IGAM, 2020b).

No último relatório divulgado pelo IGAM, resultados obtidos no mês de dezembro de 2021, período de alta pluviosidade, Al e Fe dissolvido, Pb e Mn total apresentaram acima do limite estabelecido pela CONAMA em vários dos trechos estudados, inclusive no trecho a montante que pode estar relacionado ao volume de chuva no período e outras ações antrópicas (IGAM, 2021).

Os estudos mostram a importância de um monitoramento contínuo em áreas afetadas por desastres ambientais, a fim de avaliar o grau do impacto ambiental de curto e longo prazo.

3.4 Análise estatística

Os conjuntos de dados devem ser interpretados a partir de análises estatísticas, em que o estudo das variáveis está dividido em dois grupos: a estatística univariada, que estuda a variável de maneira isolada; e a estatística multivariada, que estuda as variáveis de forma conjunta, a fim de encontrar possíveis correlações entre elas. A análise multivariada possui caráter exploratório, gerando hipóteses acerca dos dados (VICINI, 2005).

Para a busca da semelhança e correlação entre as amostras a partir das variáveis selecionadas, os principais métodos utilizados são a análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico (HCA) (VICINI, 2005).

A PCA é uma ferramenta que utiliza um pequeno número de fatores para representar a variação presente no grupo de dados, a partir da combinação linear das respostas. Esta combinação é feita através da transformação do conjunto de dados das variáveis originais, sendo neste trabalho as concentrações dos metais e metalóides e as diferentes localidades, em outro conjunto de dados, chamados de componentes principais (PC), sem que haja perdas significativas de informações. Cada componente principal explica uma certa variabilidade dos dados originais. Também é possível a interpretação dos dados por análise visual a partir de uma

projeção bi ou tridimensional de dispersão dos dados, podendo se observar o agrupamento de indivíduos similares (GRANATO et al., 2018; VICINI, 2005).

A HCA tem como objetivo encontrar e separar um conjunto de observações em grupos por similaridade. Sendo assim, em termo das variáveis estudadas, dados em um mesmo grupo são relativamente semelhantes, e diferentes de dados de outros grupos. Difere do PCA por reduzir o número de dados, e não o número de variáveis. A HCA é representada por um dendograma, também chamado de gráfico de árvore, no qual cada variável começa em um grupo separado e se junta a outras conforme a distância da ligação, quanto menor a distância maior a similaridade entre elas. A determinação do número de grupos é subjetiva, sendo baseada no conhecimento prévio das variáveis (NOVÁK et al., 2017; VICINI, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e materiais

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas utilizando água ultrapura e ácido nítrico Merk® destilado, utilizando o destilador de ácidos (MLS Milestone). Todos os materiais e vidrarias foram descontaminados em banho ácido (HNO_3 10% v v⁻¹) por, no mínimo, 24 horas, e em seguida enxaguados com água ultrapura, antes do uso. Os materiais e vidrarias foram secos à temperatura ambiente.

Para o preparo das soluções padrões de calibração foi utilizada a seguinte solução:

- (1) *Solução Estoque multielementar: Elemental Scientific, ICP-MS Multielemental Verification Standard e Custom mix*: M1 ICP-MS-100 10 mg L⁻¹ de Al, As, Ba, Be, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Rb, Se Ag, Na, Sr, Tl, U, V e Zn em HNO_3 2 % v v⁻¹, lote: 1421225.

Também foi utilizado o material de referência certificado (MRC):

- (2) NIST 1640A. SRM 1640A - Trace Elements in Natural Water, lote: S110203005.

4.2 Coleta das amostras

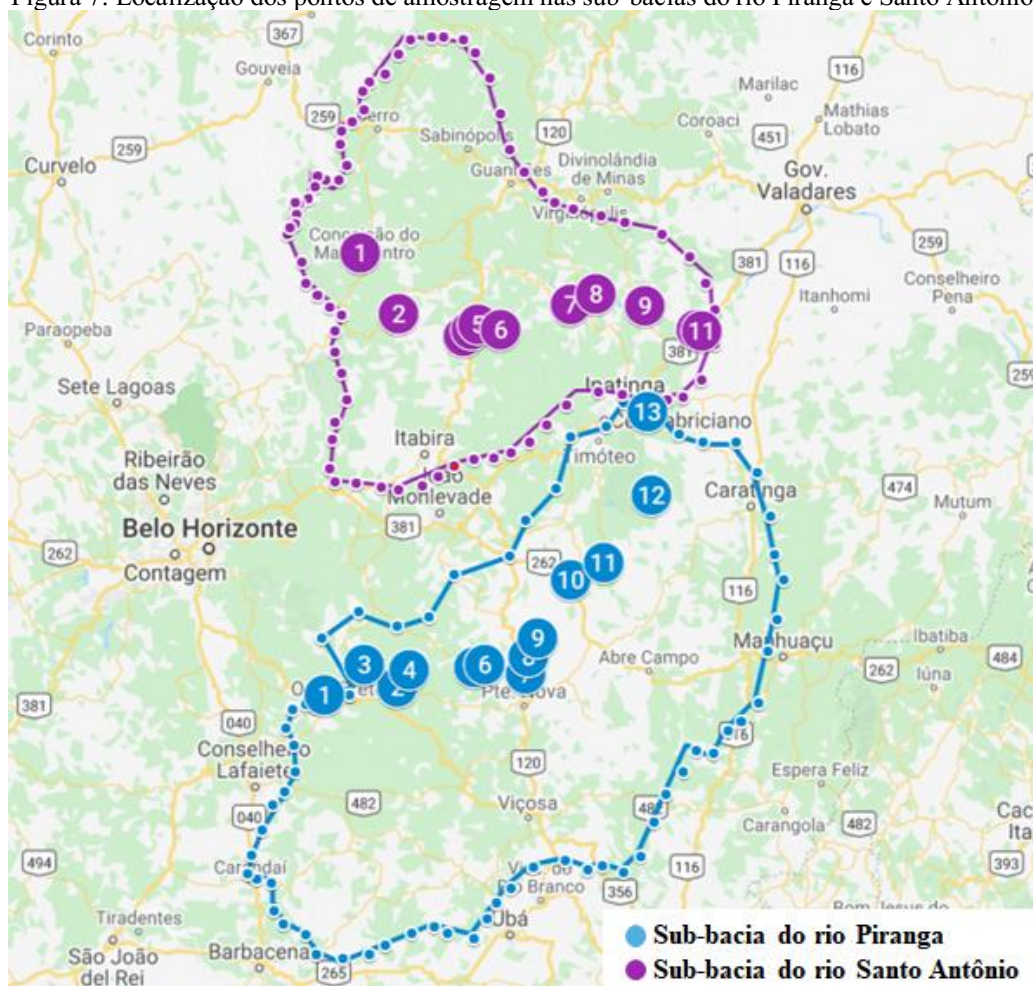
As amostras foram coletadas pela equipe do Laboratório de Limnologia, Ecotoxicologia e Ecologia Aquática (LIMNEA) coordenada pelo professor Francisco Antônio Rodrigues Barbosa, do Instituto de Ciências Biológicas (ICB-UFMG).

As coletas foram realizadas seguindo o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA; CETESB, 2011). Os pesquisadores do LIMNEA, realizaram as coletas das amostras de águas superficiais das sub bacias dos rios Piranga e Santo Antônio e armazenaram-nas em tubos cônicos de Polipropileno. Para análise de metais totais, a água foi coletada diretamente das margens do rio em um tubo de 50 mL. Para a determinação de metais dissolvidos, as águas foram coletadas em um béquer e filtradas, utilizando filtro de poro 0,45 μm (marca Millex HV) com o auxílio de uma seringa, em tubos de 15 mL. Ambos os tipos de amostras foram acidificadas, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, com uma gota de ácido nítrico Merck® destilado de modo a atingir $\text{pH} < 2$.

A estratégia adotada neste trabalho foi a de se estudar e comparar os resultados obtidos entre uma sub-bacia afetada pelo desastre, como a sub-bacia do Rio Piranga, e uma sub-bacia não afetada como a sub-bacia do Rio Santo Antônio. Essa última sendo denominada como sub-bacia de “referência”.

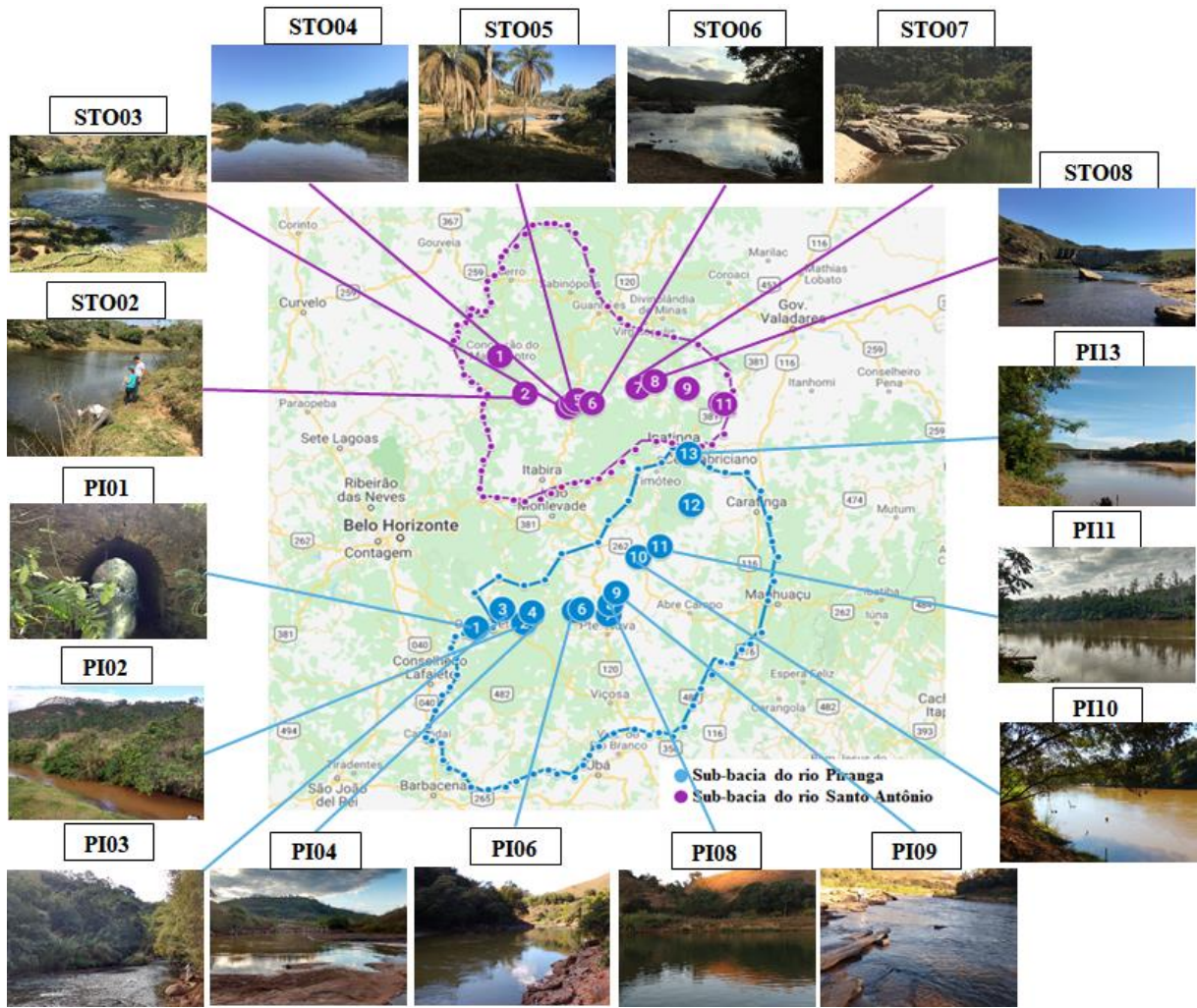
As coletas foram realizadas em período seco (mês de julho de 2018 e julho de 2019) e no período chuvoso (fevereiro e março de 2019). Ao todo foram 13 pontos de coletas ao longo da sub-bacia do Rio Piranga e em 11 pontos na extensão da sub-bacia do Rio Santo Antônio. A Figura 7 apresenta o mapa com a localização das estações de coleta dentro de cada sub-bacia (em azul a sub-bacia do Piranga e em roxo a sub-bacia do Santo Antônio).

Figura 7: Localização dos pontos de amostragem nas sub-bacias do rio Piranga e Santo Antônio



O Quadro 3 apresenta a descrição dos pontos de coleta, localização e códigos de identificação que serão usados ao longo do trabalho. A identificação do ponto consiste na sigla da sub-bacia a qual pertence, seguida do número do ponto (sub-bacia do Rio Piranga = PI; sub-bacia do Rio Santo Antônio = STO).

Figura 8: Caracterização dos pontos de amostragem nas sub-bacias do rio Piranga e Santo Antônio



Quadro 3: Descrição, localização e códigos de identificação dos pontos de coleta.

Identificação do ponto	Rio	Município	Coordenadas UTM
PI01	Tripuí	Ouro Preto	7745291 / 650207
PI02	Carmo	Mariana (Monsenhor Horta)	7748920 / 676300
PI03	Gualaxo do Norte	Mariana (Bento Rodrigues)	7757131 / 663772
PI04	Gualaxo do Norte	Mariana	7757718 / 677739
PI05	Gualaxo do Norte	Barra Longa	7755655 / 701991
PI06	Carmo	Barra Longa	7755973 / 705462
PI07	Piranga	Ponte Nova	7750681 / 719393
PI08	Doce	Santa Cruz do Escalvado	7759157 / 720896
PI09	Doce	Rio Doce (Santana do Deserto)	7765932 / 725540
PI10	Doce	São Domingos do Prata	7785300 / 735947
PI11	Doce	São José do Goiabal	7790856 / 747571
PI12	Doce	Pingo D'água	7814306 / 764265
PI13	Doce	Ipatinga	7844461 / 764943
STO2	Santo Antônio	Conceição do Mato Dentro	7878383 / 676862
STO3	Santo Antônio	Conceição do Mato Dentro	7870225 / 699878
STO4	Santo Antônio	Ferros	7872209 / 702410
STO5	Santo Antônio	Ferros	7874058 / 704711
STO6	Santo Antônio	Ferros	7872469 / 712779
STO7	Santo Antônio	Joanésia	7880632 / 737095
STO8	Santo Antônio	Açucena / Joanésia	7884310 / 746157
STO9	Santo Antônio	Açucena / Belo Oriente	7879832 / 763125
STO10	Santo Antônio	Naque	7871328 / 780899
STO11	Doce	Naque	7870826 / 782987

*UTM: Universal Transversa de Mercator

4.3 Preparo das amostras

Para o preparo das amostras seguiu-se o método SMEWW 3030E adaptado, que consiste em um procedimento de digestão ácida de águas para reduzir interferências da matéria orgânica e decompor compostos inorgânicos a, geralmente, metais livres para serem determinados por Espectroscopia com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP, Inductively Coupled Plasma) ou Absorção Atômica por Chama (FAAS, Flame Atomic Absorption Spectroscopy). Este

procedimento pode ser utilizado para amostras de águas superficiais ou subterrâneas para determinação dos seguintes analitos: Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Tl, V e Z. Neste procedimento, amostras de metais dissolvidos não necessitam de digestão (SMEWW, 2017).

Para o preparo de amostras de metais totais, as amostras foram retiradas da geladeira até atingir a temperatura ambiente, e em seguida homogeneizadas com o auxílio de uma mesa agitadora, por 10 min. Em seguida, em um tubo para bloco digestor, foram adicionados 10,0 mL de amostra e 2,0 mL de ácido nítrico destilado, com o auxílio de uma pipeta automática de 1-10 mL e de 100–1000 μL , respectivamente. Em cada tubo foi adicionado uma tampa com sistema de refluxo. As amostras foram levadas ao bloco digestor (Quimis, Q327A,242) e digeridas por 3 h a 105 °C. Foram digeridas três amostras, em triplicata, por vez, e em cada conjunto de amostras foi digerido um branco analítico, que continha 2,0 mL de ácido nítrico destilado. Finalizada a digestão, as amostras e os brancos foram levados à capela de fluxo laminar, resfriados à temperatura ambiente e avolumados para 15,00 mL em tubos cônicos da marca Corning. As amostras foram armazenadas em geladeira até a análise.

4.4 Determinação de metais e metaloides, totais e dissolvidos

4.4.1 Preparo das Curvas Analíticas

Para análise por ICP-MS utilizou-se a solução padrão multielementar (1) para fazer uma solução padrão intermediária na concentração 1 mg L⁻¹ e a partir desta solução preparou-se os pontos da curva analítica com faixa linear de 0 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0). Todas as soluções da curva analítica foram acidificadas com 500 μL de HNO₃ destilado.

Para a análise por FAAS foram construídas três curvas analíticas, para cada um dos analitos analisados, sendo as faixas lineares de 0 a 16 mg L⁻¹ (0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0) para Fe, 0 a 80 mg L⁻¹ (0; 20,0; 40,0; 80,0) para Al e 0 a 4 mg L⁻¹ (0; 1,0; 2,0; 4,0) para Mn.

Todos os coeficientes de determinação (R²) obtidos para as curvas analíticas se apresentaram acima de 0,995.

4.4.2 Análise por ICP-MS

A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma técnica multielementar, capaz de determinar cerca de 80 elementos da tabela periódica, identificando e quantificando os analitos pela razão massa carga (m/z), se tornando nas últimas três décadas a melhor técnica para determinação de elementos traço (ELMER, 2001).

O procedimento utilizado de determinação de metais e metaloide em amostras de água por ICP-MS (Agilent Technologies, série 7700, Germany) foi validado por Diniz (2018), em que foram investigados as figuras de mérito: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e veracidade e avaliação de outliers.

Um novo cálculo para os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método foi realizado, sendo eles estimados de acordo com o documento orientativo do INMETRO (2020) que apresenta várias maneiras para realizar a estimativa destes valores.

Uma das maneiras descritas neste documento, e utilizada neste trabalho, é a estimativa a partir da curva analítica, utilizando o método simplificado.

Os limites de detecção podem ser estimados pela equação (1):

$$LD = 3,3 s/b \quad (1)$$

Os limites de quantificação podem ser estimados pela equação (2):

$$LQ = 10 s/b$$

Onde:

s = desvio padrão da resposta do branco

b = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

Para o cálculo da estimativa dos limites de detecção e quantificação das análises de metais dissolvidos, foram preparadas dez soluções de branco analítico, utilizando água milli-Q e ácido nítrico na mesma concentração das amostras. Para metais totais, foram utilizadas dez soluções de branco analítico obtidas a partir do processo de digestão.

A fim de verificar o método e garantir a confiabilidade dos resultados, também foi realizada a análise do material de referência certificado NIST 1640A (SRM 1640A - Trace Elements in Natural Water). O material foi analisado por leitura direta, sem preparo de amostra, nas mesmas condições das amostras e posteriormente foram calculadas as recuperações para os analitos de interesse.

Diniz 2018, também realizou a otimização do equipamento e selecionou os melhores isótopos de cada elemento a serem analisados nos modos No Gas (sem cela de reação) e He (com sela de reação), de modo a minimizar as interferências. O Quadro 4 apresenta os parâmetros do equipamento, os isótopos selecionados e o modo de leitura da análise.

Foram coletadas apenas uma amostra para metais dissolvidos e totais em cada estação de amostragem, portanto as amostras para determinação de metais totais foram digeridas e analisadas em triplicata e, para determinação de metais dissolvidos em uniplicata, sendo realizada leitura em triplicata pelo próprio equipamento durante a análise das amostras. Nesse caso, os resultados foram expressados como a média das concentrações destas leituras e seu respectivo desvio padrão percentual relativo (% RSD, *Relative Standard Deviation*).

Foram obtidos resultados de concentrações de metais totais (Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Se, Ag, Cd, Ba e Pb), metaloide total (As) e metais dissolvidos (Al, Fe e Cu).

Quadro 4: Parâmetros do equipamento, isótopos selecionados e modo de leitura do ICP-MS.

Parâmetros do equipamento	
Marca/Modelo	Agilent Technologies/7700
Potência	1550 W
Vazão (Ar)	1,09 L min ⁻¹
Isótopos e modo de leitura	
⁹ Be [No Gas]	⁶³ Cu [He]
²⁷ Al [He]	* ⁶⁶ Zn [He]
⁵¹ V [No Gas]	⁷⁵ As [He]
⁵² Cr [He]	⁸² Se [He]
⁵⁵ Mn [He]	¹⁰⁷ Ag [He]
⁵⁶ Fe [He]	¹¹¹ Cd [No Gas]
⁵⁹ Co [He]	¹³⁷ Ba [No Gas]
⁶⁰ Ni [He]	²⁰⁸ Pb [No Gas]

*O isótopo e modo de leitura de zinco foi determinado pelo autor.

Fonte: Diniz, 2018 (adaptado)

4.4.3 Determinação de Mn, Fe dissolvido, Al dissolvido por FAAS

Amostras que extrapolaram o sinal analítico do último ponto da curva de calibração construída no ICP-MS para Fe dissolvido, Al dissolvido e Mn total foram reanalisadas por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS, Varian, AA240FS). As análises foram realizadas pelo Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química da

UFMG. As medidas foram baseadas em absorvâncias integradas, e os parâmetros instrumentais utilizados nas análises estão descritos na Tabela 6.

Tabela 2: Parâmetros instrumentais utilizados na determinação de Fe dissolvido, Al dissolvido e Mn total por FAAS.

Parâmetros	Fe dissolvido	Al dissolvido	Mn
Comprimento de onda (nm)	248,3	309,3	279,5
Largura da fenda (nm)	0,2	0,5	0,2
Óxido nitroso (L min ⁻¹)	-	10,8	-
Ar (L min ⁻¹)	13,50	-	13,5
Acetileno (L min ⁻¹)	2,00	7,25	2,00

4.5 Análise Estatística

Uma análise exploratória dos dados foi realizada a partir das concentrações obtidas nas análises de metais e metalóides das duas sub-bacias estudadas. Para isso, foram utilizadas as ferramentas quimiométricas Análise de Componentes Principais (PCA, *Principal Component Analysis*), Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA, *Hierarchical Cluster Analysis*) e correlação de Pearson a partir da construção de matrizes compostas pelos analitos (colunas) e amostras (linhas).

Na análise de PCA utilizou-se o critério de Kaiser para a escolha do número de componentes principais, possuindo valores estatisticamente significativos, aquelas com autovalor maior que um. O nível de similaridade foi o critério utilizado para o agrupamento das amostras e das variáveis na HCA, em que foi utilizado o método de Ward, Distância Euclidiana, para determinar a distância entre os objetos.

Devido à diferença na ordem de grandeza encontrada para os diferentes analitos, é necessário realizar o auto escalamento, em que cada valor é subtraído da média e dividido pelo desvio padrão, para garantir que todas as variâncias tenham a mesma importância. Foram utilizados dois programas para as análises estatísticas dos dados, o Minitab® 2019 e o software MATLAB, versão 7.10 (The MathWorks, Natick, MA, EUA) com pacote PLS Toolbox, versão 5.2.2 (Eigenvector Research, Manson, WA, EUA). O Minitab® 2019 realiza o auto escalamento de forma automática.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Limites de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados utilizando as equações 1 e 2 descritas anteriormente. De acordo com o INMETRO (2020), “a concentração do LQ é sempre igual ou maior ao primeiro ponto da curva analítica”.

Diniz (2018) utilizou como LQ, para todos os analitos, o primeiro ponto da curva ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) para a análise direta de água. Porém, devido à adição da etapa de digestão ácida das amostras de água superficiais para a determinação de metais totais, foi realizado um novo cálculo dos limites de determinação e de quantificação do método. Para isso, foram utilizados 10 brancos digeridos para o cálculo dos limites de metais totais e 10 brancos não digeridos para o cálculo dos limites de metais dissolvidos, preparados e analisados nas mesmas condições das amostras. Os valores obtidos no cálculo e dos limites estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Limites de Detecção e Quantificação calculados para o método

Limites de Detecção e de Quantificação							
Elemento	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP CONAMA 357/05 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP CONAMA 357/05 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Be	0,20	0,50	40	*Cu	0,15	0,50	9
*Al	5,1	15	100	Zn	25	76	180
V	0,05	0,50	100	As	0,04	0,50	10
Cr	1,9	5,75	50	Se	2,5	7,60	10
Mn	2,5	7,50	100	Ag	0,30	0,80	10
*Fe	9,3	28	300	Cd	0,09	0,50	1
Co	0,20	0,62	50	Ba	0,50	1,40	700
Ni	4,0	12	25	Pb	0,50	1,40	10

*Elementos quantificados na forma dissolvida.

Todos os limites de quantificação obtidos foram inferiores aos valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA N° 357/2005.

Foi realizada a análise de um material de referência certificado (MRC) para verificar o método e garantir a confiabilidade dos dados. Os dados obtidos e valores de recuperação encontrados estão apresentados na Tabela 4. Para valores até 10 ppb, o critério de aceitação é o limite de 40 a 120 % de recuperação, para valores até 100 ppb os limites são de 60 a 115 % de recuperação (INMETRO, 2020).

Tabela 4: Valores de recuperação do material de referência certificado (MRC)

Analito	Concentração encontrada na análise ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração teórica (MRC) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Be	2,6 ± 0,2	3,085 ± 0,027	84,3
Al	25,8 ± 0,8	52,6 ± 1,8	49,0
V	14 ± 2	14,94 ± 0,21	93,7
Cr	36 ± 1	40,22 ± 0,28	89,5
Mn	26,9 ± 0,7	40,77 ± 0,22	66,0
Fe	26,3 ± 0,6	36,5 ± 1,7	72,1
Co	17 ± 0,3	20,08 ± 0,24	84,7
Ni	32,45 ± 0,09	25,12 ± 0,12	129,2
Cu	112 ± 1	85,07 ± 0,48	131,7
Zn	69 ± 1	55,64 ± 0,35	124,0
As	9 ± 0,4	8,010 ± 0,067	112,4
Se	21 ± 1	19,97 ± 0,16	104,3
Ag	6,6 ± 0,2	8,017 ± 0,042	82,3
Cd	4,3 ± 0,2	3,961 ± 0,072	108,6
Ba	266 ± 4	150,6 ± 0,74	176,6
Pb	7,4 ± 0,2	12,005 ± 0,26	61,2

5.2 Quantificação de metais e metaloide em águas superficiais

Foram determinadas as concentrações dos metais totais Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Se, Ag, Cd, Ba e Pb, do metaloide total As e dos metais dissolvidos Al, Fe e Cu nas amostras de águas superficiais coletadas na bacia do Rio Doce durante períodos de seca e chuva, nos anos de 2018 e 2019. Os resultados encontrados estão apresentados nas Tabelas 4, 5, 8 e 9. As concentrações obtidas foram comparadas aos limites determinados para parâmetros inorgânicos pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para águas doces de classe 2.

Os resultados de Be ($<0,50 \mu\text{g L}^{-1}$), Ni ($<12 \mu\text{g L}^{-1}$), Zn ($<76 \mu\text{g L}^{-1}$), Se ($<7,60 \mu\text{g L}^{-1}$), Ag ($<0,80 \mu\text{g L}^{-1}$), Cd ($<0,50 \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb ($<1,40 \mu\text{g L}^{-1}$) não estão presentes nas tabelas por apresentarem, em todas as amostras, valores menores que o LQ.

Alguns metais contidos nesta Resolução não foram determinados neste trabalho. A SMEWW 3030E, metodologia utilizada para a digestão de amostras de água para análise por ICP, não contempla os elementos B, Li, Hg e U, motivo pelo qual estes elementos não foram analisados. O Sb não pôde ser analisado devido ausência do elemento no material de referência utilizado para construção da curva analítica.

Foram utilizadas ferramentas de análise estatística multivariada na interpretação dos dados. Para a análise estatística de PCA e HCA utilizou-se os resultados de metais e metaloide totais e dissolvidos apresentados nas Tabelas 5, 6, 9 e 10, sem os desvios, para as amostras da sub-bacia do rio Piranga e Santo Antônio. O valor de LQ foi inserido como resposta daqueles elementos que tiveram suas concentrações abaixo do limite de quantificação. Também não foram utilizados dados dos elementos que apresentaram, em todos os pontos e períodos de coleta, concentração abaixo do LQ. A análise dos dados foi realizada utilizando o programa Minitab 19, obtendo gráficos de *loadings* e escores, além dos dendogramas de observações e de variáveis. Inicialmente, cada sub-bacia foi estudada isoladamente, e depois comparadas por cada período de coleta.

5.2.1 Sub-bacia do Rio Piranga

Foram amostrados 13 pontos ao longo da sub-bacia do Rio Piranga em períodos de seca e chuva nos anos de 2018 e 2019. Os resultados obtidos para as concentrações dos metais e metaloide totais e dissolvidos analisados nas amostras de águas superficiais então apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Concentrações de metais totais da sub-bacia do Rio Piranga e Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para água doce de Classe 2.

Período de coleta	Pontos	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
		V	Cr	Mn	Co	As	Ba
VMP	-	100	50	100	50	10	700
Julho 2018 (Período de seca)	PI01	<0,50	<5,75	<7,5	<0,62	<0,50	<1,40
	PI02	1,91 ± 0,09	<5,75	1177 ± 39	0,91 ± 0,04	19 ± 1	33 ± 2
	PI03	<0,50	<5,75	239,5 ± 0,7	<0,62	<0,50	33,1 ± 0,1
	PI04	<0,50	<5,75	49 ± 1	<0,62	<0,50	28 ± 2
	PI05	<0,50	9,0 ± 0,3	28,0 ± 0,5	<0,62	<0,50	21,0 ± 0,4
	PI06	<0,50	<5,75	24 ± 2	<0,62	1,33 ± 0,02	11,6 ± 0,4
	PI07	0,51 ± 0,01	<5,75	8,5 ± 0,4	<0,62	<0,50	8,5 ± 0,4
	PI08	<0,50	<5,75	14,1 ± 0,3	<0,62	<0,50	8,9 ± 0,2
	PI09	<0,50	<5,75	15 ± 1	<0,62	<0,50	9,2 ± 0,2
	PI10	0,68 ± 0,01	<5,75	29,1 ± 0,4	<0,62	<0,50	9,7 ± 0,3
	PI11	0,59 ± 0,04	<5,75	24,0 ± 0,7	<0,62	<0,50	9,7 ± 0,6
	PI12	0,93 ± 0,02	<5,75	33,1 ± 0,3	<0,62	<0,50	12,7 ± 0,6
	PI13	0,81 ± 0,02	<5,75	40 ± 1	<0,62	<0,50	14 ± 1
Fevereiro 2019 (Período de chuva)	PI02	1,8 ± 0,1	<5,75	858 ± 19	0,68 ± 0,03	21,8 ± 0,2	74 ± 2
	PI03	1,67 ± 0,01	<5,75	418 ± 27	0,70 ± 0,02	3,9 ± 0,1	72,1 ± 0,8
	PI04	0,74 ± 0,06	<5,75	167 ± 12	0,63 ± 0,03	1,26 ± 0,02	56 ± 2
	PI05	0,72 ± 0,04	<5,75	104 ± 5	<0,62	0,74 ± 0,08	39 ± 1
	PI06	0,90 ± 0,01	<5,75	73 ± 3	<0,62	3,81 ± 0,09	21 ± 1
	PI07	2,80 ± 0,05	<5,75	18 ± 2	<0,62	<0,50	24 ± 2
	PI08	2,74 ± 0,09	<5,75	63 ± 2	<0,62	1,61 ± 0,02	24 ± 0,7
	PI09	2,02 ± 0,05	<5,75	51 ± 4	<0,62	1,025 ± 0,004	25 ± 1
	PI10	3,15 ± 0,04	<5,75	76 ± 1	0,67 ± 0,02	1,46 ± 0,04	27,4 ± 0,7
	PI11	3,87 ± 0,04	<5,75	75 ± 2	0,83 ± 0,03	1,9 ± 0,2	29,1 ± 0,4
	PI12	4,33 ± 0,02	<5,75	70 ± 8	<0,62	1,6 ± 0,1	30,2 ± 0,4
	PI13	5,67 ± 0,06	23,6 ± 0,2	84 ± 5	1,01 ± 0,01	1,85 ± 0,06	34,2 ± 0,5
	Julho 2019 (Período de seca)	PI01	<0,50	<5,75	<7,5	<0,62	<0,50
PI02		0,80 ± 0,05	<5,75	896 ± 12	<0,62	25,6 ± 0,6	51,1 ± 0,8
PI03		<0,50	<5,75	65 ± 7	<0,62	<0,50	33,7 ± 0,5
PI04		<0,50	<5,75	144 ± 6	<0,62	0,85 ± 0,14	40 ± 2
PI05		<0,50	<5,75	41 ± 1	<0,62	<0,50	37 ± 1
PI06		<0,50	<5,75	28 ± 1	<0,62	3,0 ± 0,2	20 ± 1
PI07		<0,50	<5,75	8,4 ± 0,3	<0,62	<0,50	14,9 ± 0,6
PI08		<0,50	<5,75	21 ± 1	<0,62	1,06 ± 0,06	19 ± 3
PI09		<0,50	<5,75	23 ± 2	<0,62	1,04 ± 0,09	19,0 ± 0,8
PI10		0,73 ± 0,03	<5,75	39 ± 1	<0,62	1,3 ± 0,1	19,7 ± 0,4
PI11		1,03 ± 0,03	<5,75	54 ± 2	<0,62	1,12 ± 0,09	23,8 ± 0,5
PI12		0,64 ± 0,02	<5,75	29,0 ± 0,4	<0,62	0,63 ± 0,08	21,3 ± 0,4
PI13		0,548 ± 0,002	<5,75	28,0 ± 0,7	<0,62	0,55 ± 0,01	20,6 ± 0,5

Tabela 6: Concentrações de metais dissolvidos da sub-bacia do Rio Piranga e Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para água doce de Classe 2.

Período de coleta	Pontos	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
		Al dissolvido	Fe dissolvido	Cu dissolvido
VMP	-	100	300	9
Julho 2018 (Período de seca)	PI01	<15	<28	<0,50
	PI02	36 ± 3	222 ± 22	0,64 ± 0,06
	PI03	<15	38 ± 5	<0,50
	PI04	25 ± 5	149 ± 20	<0,50
	PI05	<15	113 ± 16	<0,50
	PI06	20 ± 3	218 ± 29	<0,50
	PI07	23 ± 2	408 ± 51	0,52 ± 0,07
	PI08	<15	245 ± 33	1,0 ± 0,1
	PI09	22 ± 3	205 ± 27	0,7 ± 0,1
	PI10	20 ± 3	296 ± 38	0,59 ± 0,08
	PI11	24 ± 4	267 ± 34	0,7 ± 0,1
	PI12	23 ± 2	272 ± 34	0,8 ± 0,1
	PI13	50 ± 5	265 ± 34	1,4 ± 0,1
Fevereiro 2019 (Período de chuva)	PI02	88 ± 7	279 ± 19	0,88 ± 0,08
	PI03	30 ± 3	91 ± 6	1,1 ± 0,0
	PI04	28 ± 1	137 ± 10	<0,50
	PI05	18 ± 1	131 ± 13	<0,50
	PI06	18 ± 4	140 ± 5	<0,50
	PI07	62 ± 4	318 ± 3	0,8 ± 0,0
	PI08	56 ± 5	274 ± 5	<0,50
	PI09	64 ± 4	349 ± 9	0,7 ± 0,0
	PI10	94 ± 3	388 ± 8	1 ± 0
	PI11	56 ± 2	257 ± 7	1,38 ± 0,05
	PI12	365 ± 36	623 ± 40	1,29 ± 0,07
	PI13	53 ± 2	214 ± 10	1,83 ± 0,09
	Julho 2019 (Período de seca)	PI01	42 ± 2	<28
PI02		50 ± 1	188 ± 5	<0,50
PI03		30,6 ± 0,3	<28	<0,50
PI04		168 ± 4	115 ± 26	<0,50
PI05		45 ± 11	<28	<0,50
PI06		792 ± 43	62 ± 4	<0,50
PI07		16 ± 1	163 ± 11	0,54 ± 0,01
PI08		31 ± 6	117 ± 24	<0,50
PI09		17 ± 1	88 ± 27	0,60 ± 0,03
PI10		10,6 ± 0,3	130 ± 17	<0,50
PI11		1378 ± 326	88 ± 3	0,80 ± 0,02
PI12		529 ± 8	37 ± 0,2	<0,50
PI13		3033 ± 42	38 ± 1	<0,50

Os pontos PI01, PI02 e PI03 estão localizados a montante da barragem de Fundão, portanto não foram impactados pela lama de rejeitos decorrente do rompimento da barragem.

O ponto PI01 está localizado no rio Tripuí, na cidade de Ouro Preto, sendo amostrado apenas no período de seca, pois o acesso ao local no período chuvoso foi impossibilitado. Neste ponto, todos os analitos apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação, exceto em julho de 2019 para Al dissolvido, entretanto sua concentração ainda foi inferior ao valor máximo permitido (VMP) pela Resolução CONAMA N° 357/2005, que é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

O ponto PI02 se destaca pelas concentrações de Mn e As totais, que violam o VMP ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) em todos os períodos de coleta, tendo como valores máximos $1117 \pm 39 \mu\text{g L}^{-1}$ para Mn em julho de 2018 e $25,6 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ para As, em julho de 2019. Este ponto está localizado no rio do Carmo em Mariana, no distrito de Monsenhor Horta, à montante da confluência com o rio Gualaxo do Norte.

Situado no rio Gualaxo do Norte, o ponto PI03 pertence ao subdistrito de Bento Rodrigues, na cidade de Mariana, estando a montante da mineradora Samarco e da barragem de Fundão. Assim como o PI02, este apresentou violações da Resolução CONAMA para Mn total nas amostras analisadas, exceto na amostra coletada em julho de 2019. O período chuvoso (fevereiro de 2019) apresentou expressiva elevação da concentração de Mn ($418 \pm 27 \mu\text{g L}^{-1}$).

As amostras coletadas nos pontos PI04 e PI05 também pertencem ao rio Gualaxo do Norte, e se localizam nas cidades de Mariana e Barra Longa, respectivamente. O PI04 está a jusante da barragem de Fundão e o PI05 está a montante da confluência com o rio do Carmo. Ambos apresentaram comportamentos semelhantes para a maioria dos elementos analisados. Destaca-se os resultados de Mn total no mês de fevereiro de 2019, apresentando violações no VMP para o PI04 ($167 \pm 12 \mu\text{g L}^{-1}$) e estando no limite deste valor para o PI05 ($104 \pm 5 \mu\text{g L}^{-1}$). A amostra PI04 de julho de 2019 também apresentou concentração superior ao VMP para Al dissolvido ($168 \pm 4 \mu\text{g L}^{-1}$).

As amostras coletadas no ponto PI06, situado no rio do Carmo, na cidade de Barra Longa, apresentou comportamento similar ao que foi relatado anteriormente. Assim como na PI04, houve violação do VMP para Al dissolvido ($792 \pm 43 \mu\text{g L}^{-1}$), apresentando concentrações cerca de 8 vezes maior que o limite no mês de julho de 2019.

Em estudos também realizados nos rios do Carmo e Gualaxo do Norte destacam-se as concentrações de Fe e Mn encontradas na região. Entre abril e setembro de 2016, em Barra Longa, Foesch e colaboradores (2020) coletaram amostras nos rios do Carmo, em região não impactada pela lama, e Gualaxo do Norte. Os autores perceberam uma correlação entre a concentração dos elementos dissolvidos na água das regiões atingidas pela lama com a turbidez, principalmente com o Fe. Nas amostras coletadas no rio Gualaxo do Norte, Mn e Fe apresentaram concentrações 5 e 25 vezes maiores, respectivamente, quando comparadas com as do rio do Carmo.

No período de julho de 2016 a julho de 2017 Dos Reis e colaboradores (2019) também realizaram um estudo ao longo do rio Gualaxo do norte e seus afluentes, em regiões a montante e jusante do local do rompimento. Neste período, foram encontradas concentrações de Fe e Mn acima dos limites permitidos pela CONAMA 357/05. Os resultados apresentados de

concentrações de Mn nos mostram violações em todos os trechos de estudo, porém assim como encontrado neste trabalho, os autores também perceberam maiores concentrações nas regiões a montante do rompimento. Em relação às concentrações de Fe dissolvido, os maiores valores também foram observados a jusante.

No rio Piranga está presente o ponto de amostragem PI07, na cidade de Ponte Nova. Este rio não foi afetado pela lama de rejeitos, mas pode ter sofrido algum impacto causado por ela, já que se situa à montante da confluência do rio do Carmo. Destacam-se os resultados encontrados para Fe dissolvido, que teve sua concentração reduzida ao longo dos períodos de coleta, mas que nos meses de julho de 2018 ($408 \pm 51 \mu\text{g L}^{-1}$) e fevereiro de 2019 ($318 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$) apresentaram valores superiores ao VMP ($300 \mu\text{g L}^{-1}$).

Situados no rio Doce, nas cidades de Santa Cruz do Escalvado, Rio Doce e São Domingos da Prata, as estações de amostragem PI08, PI09 e PI10, respectivamente, apresentaram resultados semelhantes para a maioria dos elementos analisados. As amostras coletadas nos pontos PI09 e PI10 possuem como destaque a concentração de Fe dissolvido no mês de fevereiro de 2019 ($349 \pm 9 \mu\text{g L}^{-1}$ e $388 \pm 8 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente).

As amostras das estações de coleta PI11, PI12 e PI13 também se encontram no rio Doce, nos municípios de São José do Goiabal, Pingo D'água e Ipatinga, respectivamente. Elas apresentam comportamentos similares aos pontos descritos anteriormente localizados neste rio, exceto pela concentração de Al dissolvido, que viola o VMP no mês de julho de 2019 em todos os três pontos ($1378 \pm 326 \mu\text{g L}^{-1}$, $529 \pm 8 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3033 \pm 42 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) chegando a valores de até 30 vezes maiores que o limite, e no mês de fevereiro de 2019 para o PI12 ($365 \pm 36 \mu\text{g L}^{-1}$). Além disso, o valor de Fe dissolvido no período chuvoso para o PI12 ($623 \pm 40 \mu\text{g L}^{-1}$) também violou o limite da legislação.

Os metais Cu dissolvido, V, Cr, Co e Ba totais, não apresentaram violações em nenhuma amostra nos períodos de coleta estudados. Muitas das amostras apresentaram valores de Cu dissolvido ($<0,50 \mu\text{g L}^{-1}$), Cr ($<5,75 \mu\text{g L}^{-1}$) e Co ($<0,62 \mu\text{g L}^{-1}$) totais inferiores ao LQ.

Os rios das regiões impactadas pelo rompimento da barragem se tornaram alvo de diversos estudos. Vergilio e colaboradores (2021) coletaram amostras de água e material particulado em suspensão ao longo de todo o trecho afetado pela lama, do local da ruptura até a foz do rio Doce, em dois períodos: logo após o rompimento e seis meses depois. De acordo com os pesquisadores, o rejeito decorrente do rompimento, e conseqüentemente os metais nele presentes, foram transportados na forma de material particulado em suspensão ao longo do rio, o que elevou os níveis de turbidez da água. Logo após o rompimento, foi identificado a predominância de Fe, Cr, Al, Cu, Pb e Cd neste material, havendo uma redução nas

concentrações nas amostras coletados seis meses após o rompimento. O mesmo comportamento foi identificado para os metais dissolvidos.

Mesmo após dois anos do rompimento, entre novembro de 2017 e setembro de 2018, foram encontradas concentrações de Al e Fe dissolvidos acima dos limites legais por todo o curso dos rios Gualaxo do Norte, do Carmo e Doce; além de violações de Mn, Cr, Pb, As, V e Zn totais, havendo redução destes últimos nos últimos períodos de coleta (RICHARD et al., 2020). Assim como percebido neste trabalho, também foi observada uma diminuição das violações de alguns parâmetros no período de seca.

O Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) também realiza o monitoramento de diversos parâmetros físico-químicos, incluindo metais e metaloides, em diversos pontos da bacia do rio Doce desde 1997, gerando relatórios anuais com resultados de 2010 até os dias atuais, períodos pré e pós-rompimento da barragem de Fundão. As estações de amostragem são divididas em 4 trechos, e os resultados são divulgados por trecho estudado e comparados com a série histórica. Assim como o IGAM, a Fundação Renova também realiza o monitoramento de alguns pontos em rios na bacia do rio Doce após o rompimento da barragem. Algumas estações de amostragem deste trabalho são correspondentes com as estações amostradas pelo IGAM e pela Fundação Renova, e estão demonstrados no Quadro 5.

Quadro 5: Correspondência entre as estações de amostragem

Estações de amostragem	IGAM		Fundação Renova
PI04	-		RGN05
PI05	RD011	Trecho 1	RGN08
PI06	RD071		RCA02
PI08	RD072		RDO01
PI10	RD019	Trecho 2	RDO03

Em relatório mais recente, divulgado em 2020, o IGAM relata pouca variação entre a série histórica e os dois primeiros anos após o rompimento para as concentrações de Fe dissolvido. De acordo com o IGAM (2020), apesar do ferro ser um dos principais elementos da composição dos rejeitos, ele forma compostos solúveis no estado ferroso (Fe^{2+}), mas em ambientes oxidantes, como as águas superficiais, o Fe^{2+} passa para Fe^{3+} , originando hidróxido férrico, que é pouco solúvel em água. Devido a esta baixa solubilidade, espera-se que a maior parte do ferro se apresente no particulado em suspensão nestes períodos mais próximos do rompimento. Como o ferro é analisado na forma dissolvida, predominantemente Fe^{2+} , não houve variações em relação a série histórica neste período. A partir do terceiro ano após o

rompimento, observou-se uma elevação das concentrações de Fe dissolvido nos 4 trechos estudados, sendo o maior teor encontrado no primeiro semestre de 2020, cerca de $365 \mu\text{g L}^{-1}$.

Ainda de acordo com os resultados do IGAM (2020), um comportamento contrário foi observado para Mn, que apresentou um aumento expressivo no primeiro ano após o rompimento ($178 \mu\text{g L}^{-1}$) comparado com a série histórica ($59 \mu\text{g L}^{-1}$), seguido de redução nos anos subsequentes. Acredita-se que este comportamento se deva a composição da lama, que tem além do ferro, manganês e alumínio como principais constituintes (SAMARCO, 2016). Para Al dissolvido, todos os pontos estudados coincidentes com este trabalho apresentaram valores máximos acima do VMP, inclusive na série histórica. Os resultados de As total da série histórica se apresentaram acima do limite no rio do Carmo (RD071) e no rio Doce (RD072), ambos do Trecho 1, possivelmente por ocorrência natural deste elemento na região, porém após o desastre os resultados se apresentaram em conformidade com a legislação (IGAM, 2020).

Os resultados divulgados pela Fundação Renova correspondentes aos pontos e períodos de estudo deste trabalho, corroboram com os resultados do IGAM para Fe dissolvido, As e Mn total. As violações, em sua maioria, ocorreram no período chuvoso para Mn total, incluindo o ponto PI04 que não coincide com os pontos do IGAM. Os resultados de Al dissolvido se diferem, havendo violações do VMP apenas no período chuvoso. (FUNDAÇÃO RENOVA, 2019).

Considerando as estações de amostragem estudadas neste trabalho, coincidentes com os órgãos citados, os resultados de Fe dissolvido se assemelham em todos os períodos, não havendo violações do VMP, exceto para a PI10. Já para Mn total, foram observadas violações na PI04 e PI05, assim como os resultados divulgados, porém as demais estações apresentaram valores inferiores ao limite. Também não foram observadas violações para As total. Os resultados de Al dissolvido se diferem um pouco dos apresentados, já que para esse elemento apenas os pontos PI04 e PI06 apresentaram violações em julho de 2019.

Assim como os resultados obtidos neste trabalho, as concentrações dos demais analitos estudados pelo IGAM e pela Fundação Renova se encontram em conformidade com a legislação.

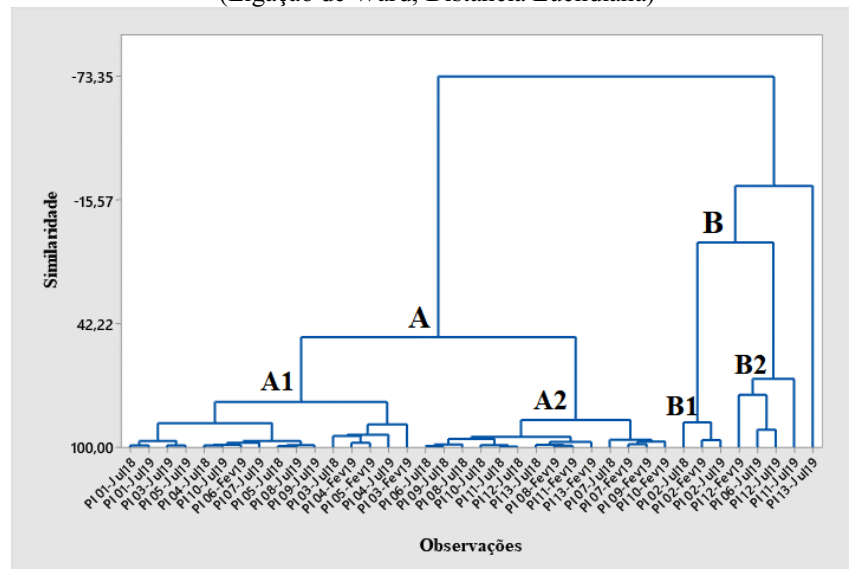
A partir dos resultados de concentração obtidos para as amostras da sub-bacia do rio Piranga, nos três períodos de coleta, foram gerados gráficos de PCA e HCA. Estas ferramentas de análise estatística multivariada são utilizadas a fim de encontrar possíveis correlações entre as variáveis e gerar hipóteses sobre os dados (VICINI, 2005). A Figura 9 apresenta o dendograma de amostras, em que é possível identificar a presença de dois grandes grupos, A e

B. Estes grupos foram separados e identificados pelos respectivos graus de similaridade entre as amostras.

Os pontos de coleta dentro da sub-bacia do rio Piranga, de maneira geral, foram divididos em dois subgrupos A1 e A2. O grupo A1 é composto em sua maioria por amostras dos pontos PI01, PI03, PI04 e PI05; o grupo A2 é composto por amostras dos pontos PI07 a PI13, que se destacam pelas maiores concentrações de Fe dissolvido, Cu dissolvido e V.

Os pontos dentro de cada grupo apresentaram similaridade nos dados em todos os períodos de coleta. O ponto PI06, em cada período, apresentou similaridade com um dos grupos descritos, incluindo o grupo B2. O grupo B também foi subdividido em B1 e B2, sendo o B1 composto pelas três amostras coletadas na estação PI02, devido suas características já discutidas anteriormente. Já o subgrupo B2 é composto por amostras que tiveram concentrações de Al dissolvido acima do limite da legislação. Assim como este último subgrupo, temos a amostra PI13 de julho de 2019 que possui elevada concentração de Al dissolvido, mas que não apresenta similaridade com as demais amostras do subgrupo B2 por possuir teor cerca de três vezes superior ao encontrado nas demais estações.

Figura 9: Dendograma de observações para a amostras da sub-bacia do rio Piranga (Ligação de Ward; Distância Euclidiana)



Na Figura 10 podemos observar a similaridade entre as variáveis obtidas para as amostras da sub-bacia do rio Piranga. Como complemento deste estudo, foi realizado o teste de coeficiente de correlação linear de Pearson (Tabela 7), que relaciona as variáveis duas a duas, e quanto mais próximo de 1 o valor, maior a correlação entre elas.

A partir dos dois métodos apresentados, podemos observar forte correlação entre Mn e As na região (0,934), explicada pelo comportamento similar de ambos os analitos, principalmente nas estações de coleta PI02 e PI03. Também observamos correlação entre Cu dissolvido e V (0,770), Co e Cr (0,697), Co e V (0,678) e Co e Cu dissolvido (0,616).

Figura 10: Dendograma de variáveis para amostras da sub-bacia do rio Piranga (Ligação de Ward; Distância do Coeficiente de Correlação)

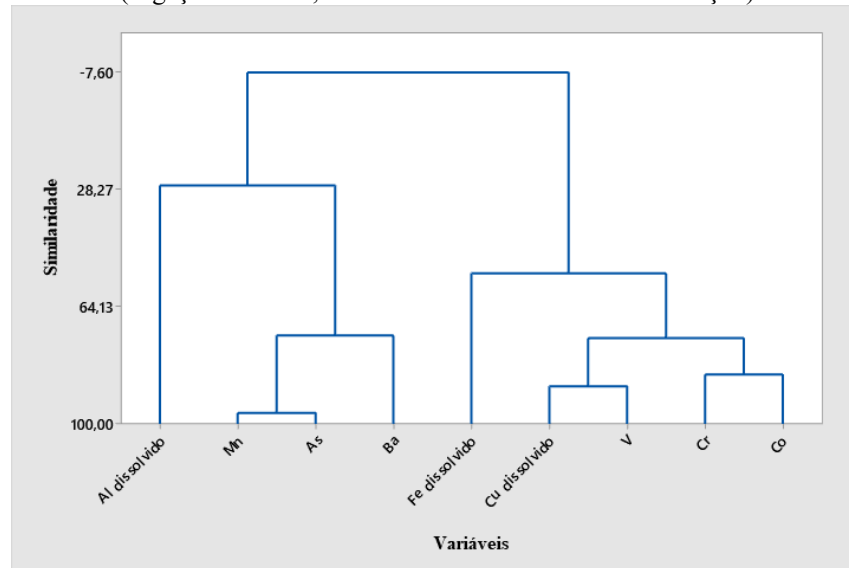


Tabela 7: Matriz de correlação de Pearson para as variáveis na sub-bacia do rio Piranga

	Al dissolvido	Fe dissolvido	Cu dissolvido	V	Cr	Mn	Co	As
Al dissolvido	1,000							
Fe dissolvido	-0,219	1,000						
Cu dissolvido	-0,072	0,473	1,000					
V	-0,071	0,564	0,770	1,000				
Cr	-0,053	0,020	0,556	0,567	1,000			
Mn	-0,100	0,050	0,022	0,109	-0,044	1,000		
Co	-0,093	0,111	0,616	0,678	0,697	0,405	1,000	
As	-0,074	0,096	0,001	0,096	-0,037	0,934	0,293	1,000
Ba	-0,049	-0,040	0,164	0,251	0,075	0,613	0,253	0,540

Para a análise de PCA, um dos critérios mais utilizados, é o critério de Kaiser, que propõe que os valores estatisticamente significativos são aqueles que possuem autovalor maior que um (FLECK; BOURDEL, 1998), sendo assim apenas as três primeiras componentes principais foram consideradas. Elas foram capazes de explicar 76,3% da variância total dos dados, na qual a PC1 explica 37,5% dos dados, a PC2 25,2% e a PC3 13,6%, como mostrado na Figura 11 e na Tabela 12. As demais componentes apresentaram autovalor menor que 1 e portanto, foram desprezadas. A Tabela 8 também apresenta o peso de cada variável nas três

componentes principais, tendo como variáveis de maior peso na PC1 Cu dissolvido, V e Co, na PC2 Mn, As e Ba e, na PC3, Al dissolvido, Fe dissolvido e Cr.

Figura 11: Gráfico de perfil de autovalores para as amostras da sub-bacia do rio Piranga

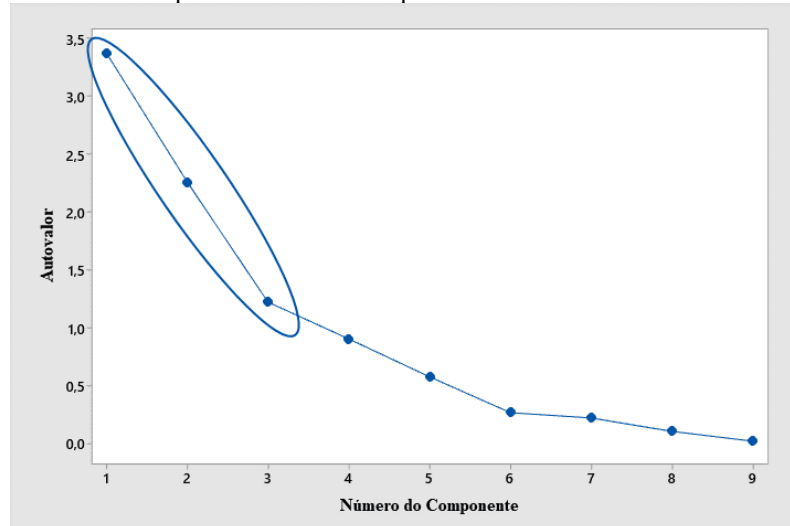


Tabela 8: Peso das variáveis originais nas três primeiras componentes principais das amostras da sub-bacia do rio Piranga

Variável	CP1	CP2	CP3
Al dissolvido	-0,099	-0,016	-0,506
Fe dissolvido	0,239	-0,169	0,686
Cu dissolvido	0,422	-0,290	0,048
V	0,461	-0,235	0,089
Cr	0,348	-0,275	-0,408
Mn	0,273	0,552	0,025
Co	0,463	-0,052	-0,286
As	0,250	0,541	0,070
Ba	0,263	0,394	-0,094
Autovalor	3,3782	2,2654	1,2272
Variância	0,375	0,252	0,136
Variância acumulada	0,375	0,627	0,763

As três primeiras componentes foram responsáveis por explicar 76,3 % da variância total, portanto, nas Figuras 12, 13, 14 e 15 estão apresentados os agrupamentos formados por elas e as variáveis responsáveis por essa separação. Como visto no dendograma de observações os pontos PI07 a PI13 são similares e formam um grupo (A2), que também pode ser observado no gráfico de escores PC1xPC2 para o período chuvoso (fevereiro 2019), que são separados pelas concentrações de Fe e Cu dissolvidos, Cr, Co e V. Mesmo fazendo parte do grupo, o PI13 está mais afastado por ter as maiores concentrações destes quatro últimos elementos. O agrupamento B1 também foi obtido no HCA, contendo as amostras dos três períodos de coleta da estação de amostragem PI02, sendo as concentrações de As, Mn e Ba responsáveis por esta separação. O PI03, em fevereiro de 2019, também se diferencia pelas concentrações de As, Mn

e Ba, mas não participa do grupo B1 pelas baixas concentrações de As se comparadas ao PI02. Os agrupamentos identificados estão destacados por elipses nos gráficos de escores.

Figura 12: Gráfico de escores, PC1 versus PC2, para amostras da sub-bacia do rio Piranga

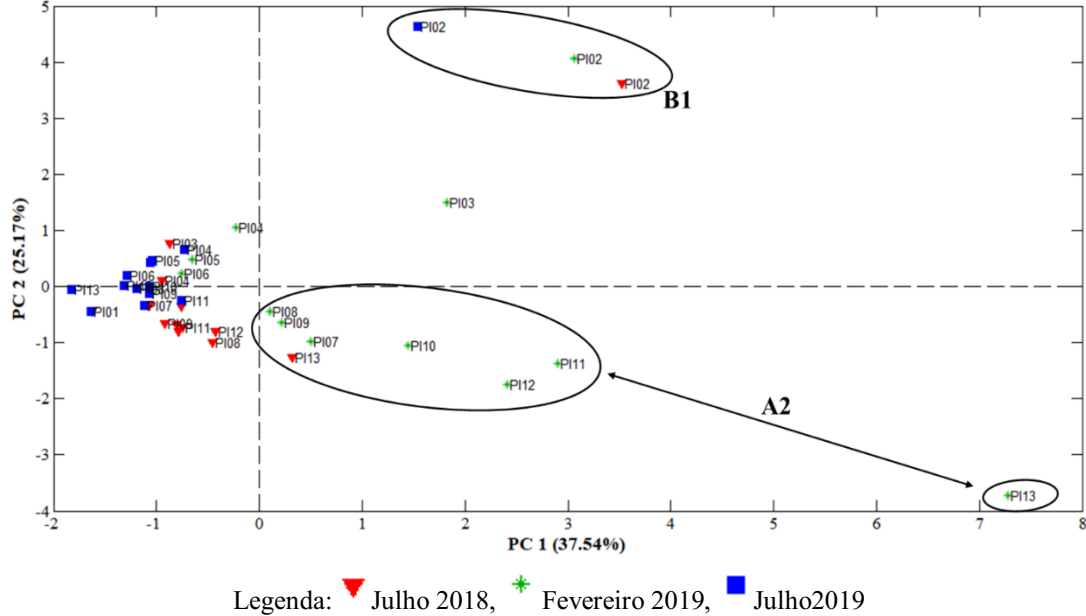
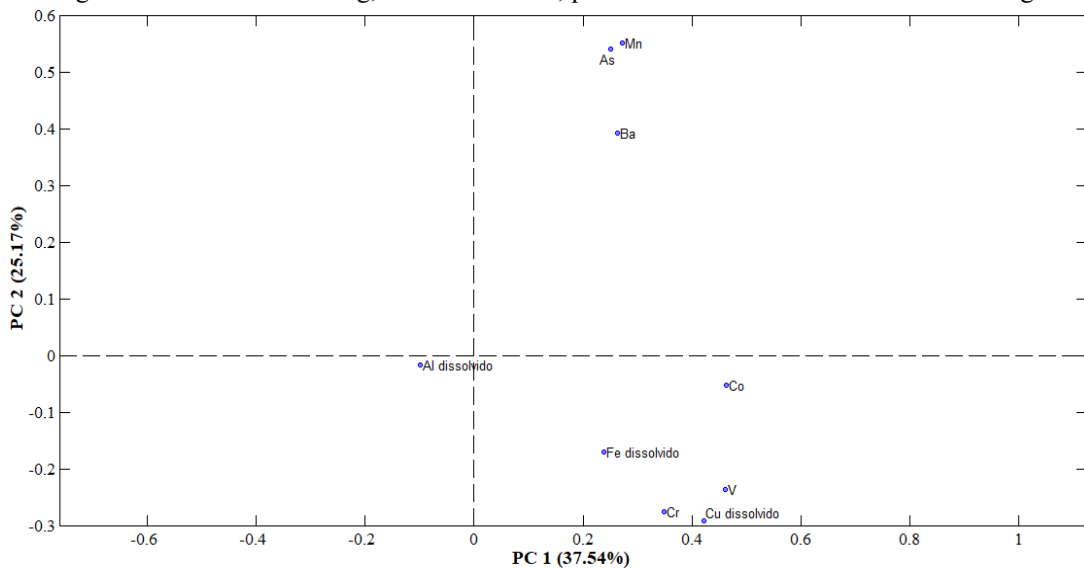


Figura 13: Gráfico de loading, PC1 versus PC2, para as amostras da sub-bacia do rio Piranga



No gráfico de escores PC2xPC3 (Figura 14) podemos observar o agrupamento das amostras das estações PI06, PI11, PI12 coletadas em julho de 2019, separadas no HCA como B2, que juntamente com a amostra PI13 do mesmo período, são caracterizadas pelas maiores concentrações de Al dissolvido obtidas entre todas as amostras coletadas na sub-bacia do rio Piranga.

Figura 14: Gráfico de escores, PC2 versus PC3, para amostras da sub-bacia do rio Piranga

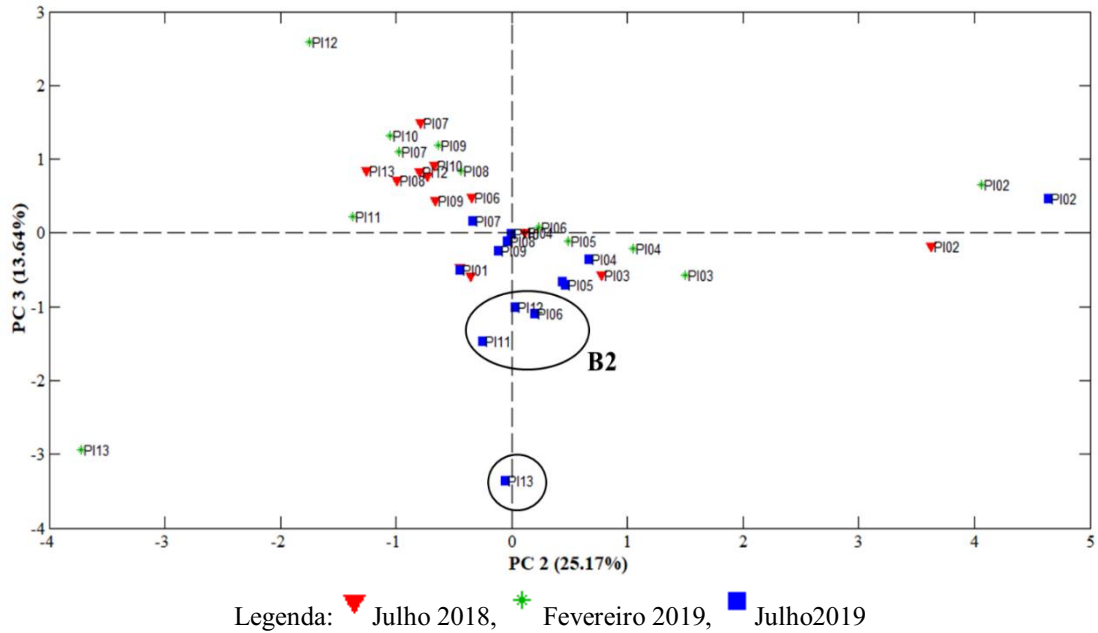
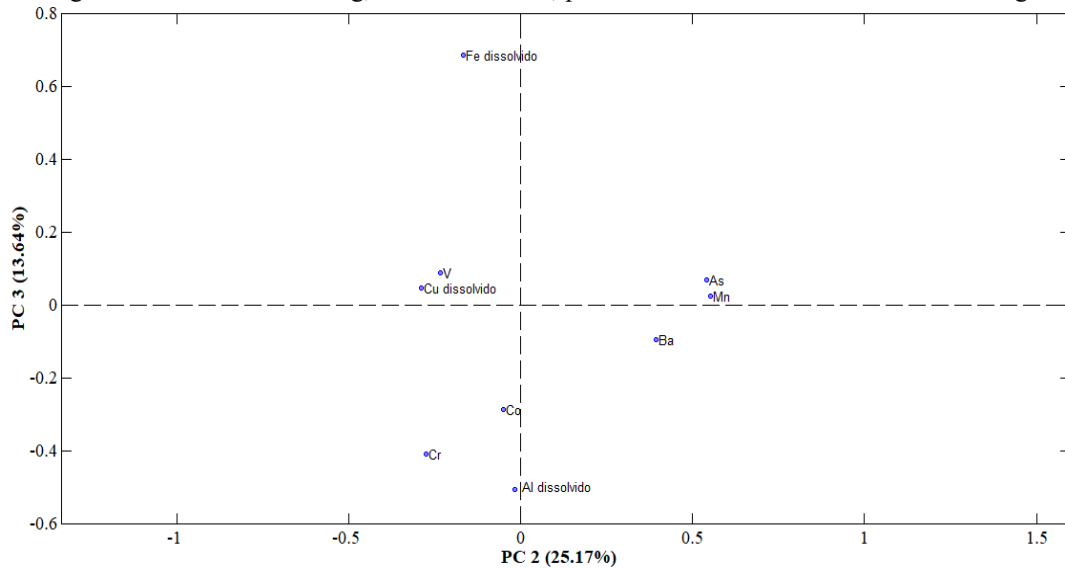


Figura 15: Gráfico de loading, PC2 versus PC3, para as amostras da sub-bacia do rio Piranga



5.2.2 Sub-bacia do Rio Santo Antônio

Foram amostrados 10 pontos ao longo da sub-bacia do Rio Santo Antônio em períodos de seca e chuva dos anos de 2018 e 2019. Não foi possível coletar amostras no ponto nomeado como STO1, pois o local de acesso estava obstruído. Os resultados obtidos para as concentrações dos metais e metalóides totais e dissolvidos analisados nas amostras de águas superficiais então apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9: Concentrações de metais totais da sub-bacia do Rio Santo Antônio e Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para água doce de Classe 2.

Período de coleta	Pontos	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
		V	Cr	Mn	Co	As	Ba
VMP	-	100	50	100	50	10	700
Julho 2018 (Período de seca)	STO2	<0,50	<5,75	<7,5	<0,62	<0,50	3,08 ± 0,08
	STO3	<0,50	<5,75	<7,5	<0,62	<0,50	4,1 ± 0,6
	STO4	<0,50	<5,75	14,6 ± 0,1	<0,62	<0,50	6,6 ± 0,6
	STO5	<0,50	<5,75	11,1 ± 0,6	<0,62	<0,50	5,2 ± 0,2
	STO6	<0,50	<5,75	11 ± 1	<0,62	<0,50	6 ± 2
	STO7	<0,50	<5,75	23,5 ± 0,6	<0,62	<0,50	5,2 ± 0,1
	STO8	<0,50	<5,75	19,7 ± 0,3	<0,62	<0,50	7,0 ± 0,2
	STO9	<0,50	<5,75	14,8 ± 0,8	<0,62	<0,50	5,7 ± 0,2
	STO10	<0,50	<5,75	9,8 ± 0,1	<0,62	<0,50	7,3 ± 0,4
	STO11	<0,50	<5,75	21,3 ± 0,8	<0,62	<0,50	6,5 ± 0,5
	Março 2019 (Período de chuva)	STO2	3,7 ± 0,1	<5,75	22,8 ± 0,3	<0,62	<0,50
STO3		8,71 ± 0,04	7,1 ± 0,1	31,4 ± 0,5	<0,62	0,82 ± 0,06	23,16 ± 0,06
STO4		5,2 ± 0,1	<5,75	67 ± 3	0,76 ± 0,06	<0,50	35,0 ± 0,8
STO5		6,89 ± 0,07	<5,75	36,6 ± 0,6	<0,62	<0,50	25,8 ± 0,3
STO6		11,2 ± 0,1	7,6 ± 0,3	78 ± 1	0,842 ± 0,008	0,78 ± 0,09	36,6 ± 0,2
STO7		12,0 ± 0,2	<5,75	30,1 ± 0,7	0,68 ± 0,03	0,55 ± 0,04	30 ± 1
STO8		1,93 ± 0,02	<5,75	28,1 ± 0,2	<0,62	<0,50	17 ± 1
STO9		2,58 ± 0,02	<5,75	26,6 ± 0,4	<0,62	<0,50	18,35 ± 0,04
STO10		3,08 ± 0,02	<5,75	25,0 ± 0,8	<0,62	<0,50	19,3 ± 0,1
STO11		32,7 ± 0,3	11,84 ± 0,01	160 ± 4	2,22 ± 0,03	2,114 ± 0,002	49,1 ± 0,3
Julho 2019 (Período de seca)		STO2	<0,50	<5,75	<7,5	<0,62	<0,50
	STO3	<0,50	<5,75	10,1 ± 0,5	<0,62	<0,50	<1,40
	STO4	<0,50	<5,75	16,9 ± 0,3	<0,62	<0,50	<1,40
	STO5	<0,50	<5,75	51 ± 1	<0,62	<0,50	<1,40
	STO6	<0,50	<5,75	14,7 ± 0,4	<0,62	<0,50	<1,40
	STO7	<0,50	<5,75	41,2 ± 0,5	<0,62	<0,50	<1,40
	STO8	<0,50	<5,75	98 ± 3	<0,62	<0,50	13,1 ± 0,4
	STO9	0,53 ± 0,06	<5,75	28 ± 2	<0,62	<0,50	13,6 ± 0,9
	STO10	0,7 ± 0,1	<5,75	89 ± 3	<0,62	<0,50	20,9 ± 0,4
	STO11	1,18 ± 0,07	<5,75	26 ± 3	<0,62	<0,50	21,4 ± 0,4

Tabela 10: Concentrações de metais dissolvidos da sub-bacia do Rio Santo Antônio e Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para água doce de Classe 2.

Período de coleta	Pontos	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
		Al dissolvido	Fe dissolvido	Cu dissolvido
VMP	-	100	300	9
Julho 2018 (Período de seca)	STO2	<15	186 ± 24	<0,50
	STO3	26 ± 3	306 ± 40	<0,50
	STO4	22 ± 3	286 ± 35	<0,50
	STO5	19 ± 3	197 ± 26	<0,50
	STO6	17 ± 2	354 ± 46	0,66 ± 0,09
	STO7	19 ± 2	229 ± 30	<0,50
	STO8	23 ± 2	172 ± 23	0,9 ± 0,1
	STO9	24 ± 4	66 ± 9	<0,50
	STO10	36 ± 5	168 ± 23	2,4 ± 0,3
	STO11	18 ± 3	43 ± 6	<0,50
	Março 2019 (Período de chuva)	STO2	168 ± 21	166 ± 5
STO3		57 ± 5	110 ± 15	0,6 ± 0,1
STO4		115 ± 11	260 ± 10	0,55 ± 0,03
STO5		54 ± 6	102 ± 16	0,52 ± 0,09
STO6		71 ± 5	157 ± 11	0,68 ± 0,04
STO7		37 ± 6	60 ± 8	1,2 ± 0,1
STO8		<15	37 ± 1	1,19 ± 0,03
STO9		44 ± 16	105 ± 2	0,7 ± 0,1
STO10		38 ± 2	77 ± 8	2,2 ± 0,3
STO11		84 ± 32	184 ± 6	1,6 ± 0,1
Julho 2019 (Período de seca)		STO2	<15	231 ± 12
	STO3	<15	205 ± 15	<0,50
	STO4	21,2 ± 0,4	<28	<0,50
	STO5	<15	199 ± 14	<0,50
	STO6	22 ± 7	186 ± 21	<0,50
	STO7	<15	129 ± 16	<0,50
	STO8	<15	84 ± 13	<0,50
	STO9	<15	112 ± 2	<0,50
	STO10	59 ± 1	170 ± 20	<0,50
	STO11	22 ± 1	121 ± 22	<0,50

Todos os pontos desta sub-bacia estão situados no rio Santo Antônio, exceto a estação de amostragem STO11 que está localizado no rio Doce à jusante da confluência com o rio Santo Antônio, sendo parte do caminho percorrido pela lama de rejeitos.

Os resultados encontrados as concentrações de Cu dissolvido ($< 0,50 \mu\text{g L}^{-1}$), V ($< 0,50 \mu\text{g L}^{-1}$), Cr ($< 5,75 \mu\text{g L}^{-1}$), Co ($< 0,62 \mu\text{g L}^{-1}$) e As totais ($< 0,50 \mu\text{g L}^{-1}$), em sua maioria, estão abaixo do LQ do método. Nenhum destes elementos, incluindo o Ba, apresentaram violações nos limites estabelecidos pela CONAMA 357/2005 para nenhuma das amostras analisadas.

No mês de julho de 2018, os pontos STO3, localizado na cidade de Conceição do Mato Dentro, STO4 e STO6, ambos situados em Ferros, apresentaram concentrações de Fe dissolvido ($306 \pm 40 \mu\text{g L}^{-1}$, $286 \pm 35 \mu\text{g L}^{-1}$ e $354 \pm 46 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) próximas ao VMP ($300 \mu\text{g L}^{-1}$).

No período chuvoso, março 2019, as amostras STO2 e STO4, também situados nos municípios de Conceição do Mato Dentro e Ferros, respectivamente, mostraram valores de Al dissolvido ($168 \pm 21 \mu\text{g L}^{-1}$ e $115 \pm 11 \mu\text{g L}^{-1}$) acima do VMP; assim como o ponto STO11, localizado em Naque, que apresentou concentração de Mn total de $160 \pm 4 \mu\text{g L}^{-1}$.

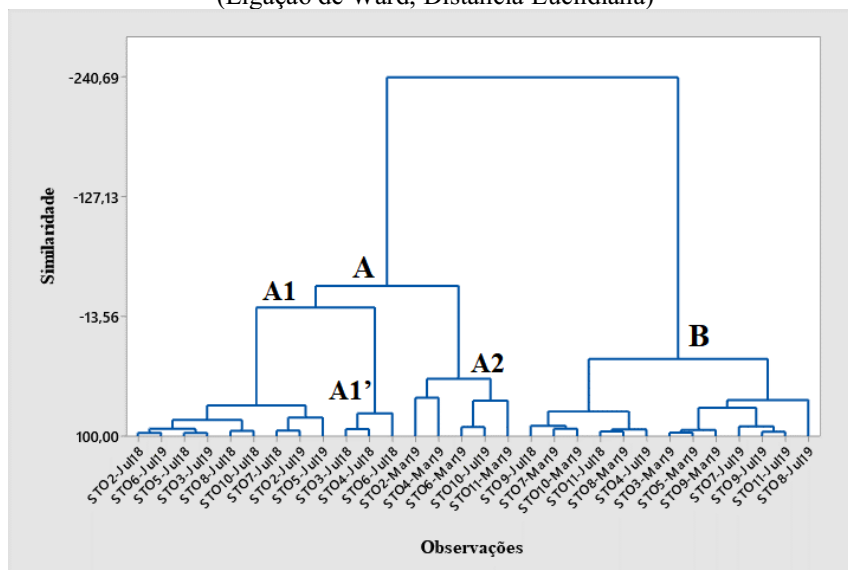
Do mesmo modo como na sub-bacia do rio Piranga, o ponto STO10 coincide com o RD039 do IGAM e o RSA01 da Fundação Renova. Os resultados divulgados por essas duas organizações nos períodos de estudo deste trabalho se assemelham neste ponto, visto que em ambos os períodos de seca os resultados de Fe e Al dissolvido e Mn total se apresentaram abaixo do VMP. No período chuvoso, houve violações para Fe dissolvido, em até 1,5 vezes acima do limite (FUNDAÇÃO RENOVA, 2019; IGAM, 2019). Os demais analitos estudados se encontram dentro dos valores permitidos pela Resolução CONAMA 357/05.

Em comparação a este trabalho, resultados similares foram obtidos para Al dissolvido e Mn total, porém para Fe dissolvido não foram encontradas violações no período chuvoso.

Assim como na sub-bacia do Piranga, utilizou-se os dados de concentração de cada uma das estações de amostragem estudadas, nos três períodos de coleta, para gerar gráficos de PCA e HCA. A Figura 16 apresenta o dendrograma de amostras desta sub-bacia, onde podemos identificar dois grandes grupos, A e B.

O grupo A pode ser subdividido em outros dois subgrupos, A1 e A2, sendo o subgrupo A1 composto, majoritariamente, por amostras coletadas em julho de 2018. O subgrupo A2 e o grupo B são compostos por amostras coletadas no ano de 2019, dos períodos seco e chuvoso.

Figura 16: Dendrograma de observações para amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio (Ligação de Ward; Distância Euclidiana)



No dendograma de variáveis (Figura 17), juntamente com o teste de coeficiente de correlação linear de Pearson (Tabela 11), é encontrada fortes correlações entre V, Cr, As, Co, Mn e Ba, sendo as maiores delas entre Cr e As (0,992), V e Cr (0,924) e V e As (0,923). Acredita-se que estas correlações foram encontradas nesta sub-bacia devido ao comportamento encontrado para estes analitos, em que suas concentrações se apresentam abaixo do LQ no período de seca, e mostram uma pequena elevação no período chuvoso.

Figura 17: Dendograma de variáveis para amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio (Ligação de Ward; Distância do Coeficiente de Correlação)

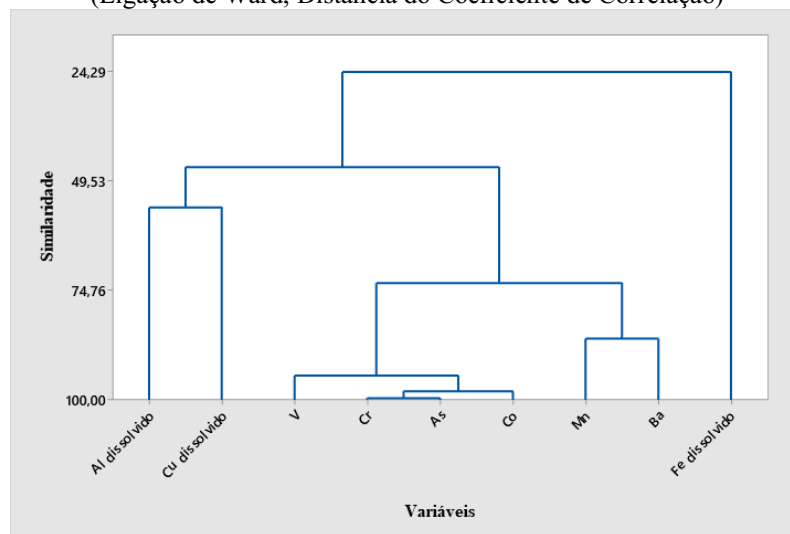


Tabela 11: Matriz de correlação de Pearson para as variáveis na sub-bacia do rio Santo Antônio

	Al dissolvido	Fe dissolvido	Cu dissolvido	V	Cr	Mn	Co	As
Al dissolvido	1,000							
Fe dissolvido	0,071	1,000						
Cu dissolvido	0,111	-0,181	1,000					
V	0,450	-0,068	0,347	1,000				
Cr	0,321	0,034	0,291	0,923	1,000			
Mn	0,377	-0,078	0,135	0,719	0,738	1,000		
Co	0,318	0,073	0,320	0,905	0,960	0,750	1,000	
As	0,304	0,031	0,309	0,924	0,992	0,728	0,976	1,000
Ba	0,573	-0,168	0,311	0,814	0,651	0,718	0,628	0,629

Como já citado, considera-se que autovalores maiores que um sejam os que possuem maior significância estatística logo, neste caso, as duas primeiras componentes principais são as de maior importância na explicação da variância dos dados. Como mostrado na Figura 18 e na Tabela 11, as duas primeiras componentes principais são capazes de explicar 72,7% da variância total, sendo explicado 59,7% pela PC1 e 13,1% pela PC2. O peso de cada variável em cada componente principal está descrito na Tabela 12, sendo as variáveis de metais totais (V, Cr, Mn, Co, As e Ba) as de maior peso na PC1 e Fe e Cu dissolvido na PC2. Al dissolvido

apresenta maior peso na PC3, mas esta componente principal não foi considerada, já que possui autovalor menor que 1, não contendo informações relevantes na separação dos agrupamentos.

Figura 18: Gráfico de perfil de autovalores para as amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio

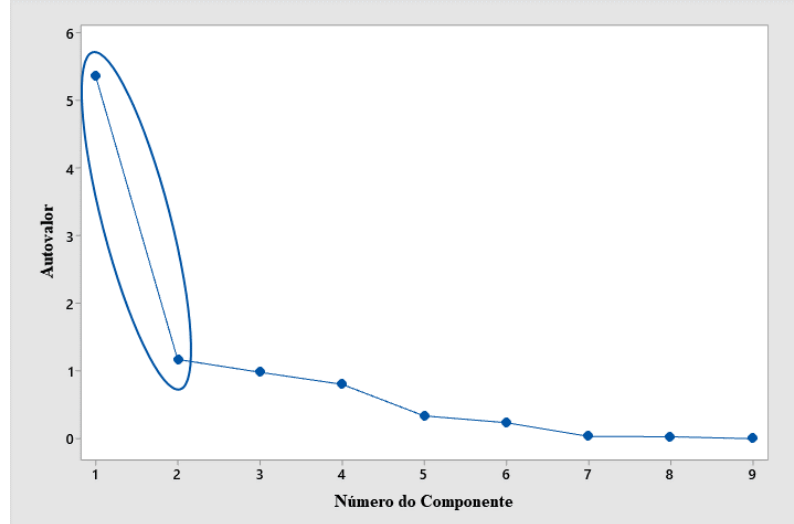


Tabela 12: Peso das variáveis originais nas três primeiras componentes principais das amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio

Variável	CP1	CP2
Al dissolvido	0,212	0,069
Fe dissolvido	-0,017	0,811
Cu dissolvido	0,162	-0,515
V	0,417	-0,022
Cr	0,410	0,111
Mn	0,358	0,037
Co	0,407	0,128
As	0,409	0,104
Ba	0,355	-0,174
Autovalor	5,3702	1,1759
Variância	0,597	0,131
Variância acumulada	0,597	0,727

No gráfico de escores (Figura 19) podemos observar a formação de três agrupamentos. O primeiro é composto pelas amostras STO03, STO04, e STO06 da coleta de julho de 2018, que também foram separadas no dendograma de observações e denominadas como A1'. Estas amostras foram agrupadas por serem as únicas em que foram encontradas concentrações de Fe dissolvido acima do limite da Resolução CONAMA 357/05.

O grupo A2 encontrado no HCA, também foi separado pelas duas primeiras componentes principais. Isto se deve, principalmente, ao Al dissolvido, tratando-se das maiores concentrações encontradas deste elemento dentre todas as amostras estudadas da sub-bacia do rio Santo Antônio. A amostra STO11 de março de 2019 aparece mais afastada do grupo, resultado de altas concentrações de V ($32,7 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), Cr ($11,84 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$), Co ($2,22 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$), Ba ($49,1 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), As ($2,114 \pm 0,002 \mu\text{g L}^{-1}$) e Mn ($160 \pm 4 \mu\text{g L}^{-1}$) totais,

sendo os maiores valores obtidos destes elementos nesta sub-bacia, tendo o Mn também violado os limites da legislação.

Assim como mostrado no gráfico de loading (Figura 20), o agrupamento C foi separado pela concentração de Cu dissolvido, tendo as amostras deste grupo apresentado as maiores concentrações deste elemento em todos os períodos de coleta desta sub-bacia.

As demais amostras estudadas não foram agrupadas pela análise de PCA. De maneira geral, as amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio apresentaram concentrações muito similares dos metais e metaloide estudados, não havendo grandes variações quando comparados períodos chuvosos e de seca.

Figura 19: Gráfico de escores, PC1 versus PC2, para amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio

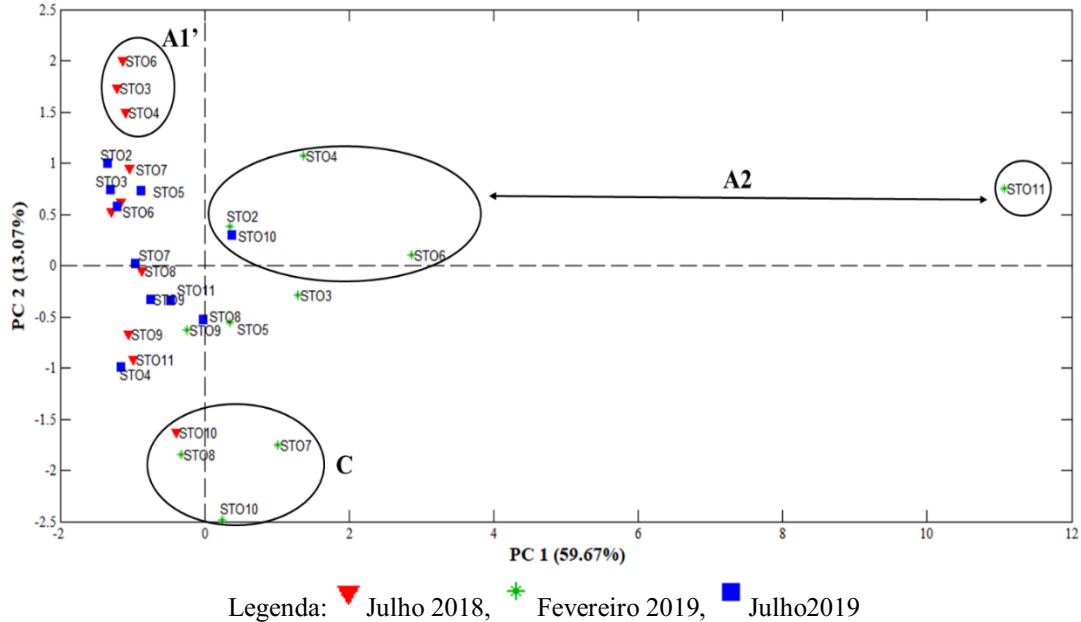
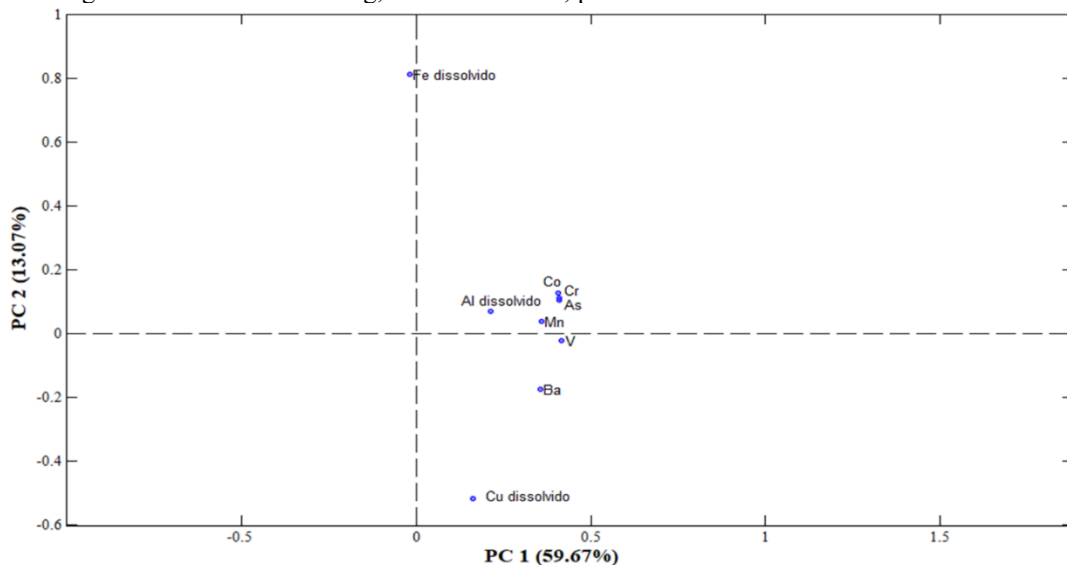


Figura 20: Gráfico de loading, PC1 versus PC2, para as amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio



5.2.3 Comparação entre as sub-bacias do Rio Piranga e do Rio Santo Antônio

A partir dos dados obtidos podemos observar o comportamento dos analitos em cada região de estudo nos períodos de seca e chuva. Destacam-se os resultados para As total que apresentou violações no limite da CONAMA 357/05 na sub-bacia do Piranga e também para Mn total, Fe e Al dissolvidos, que mostraram valores superiores aos limites em ambas as sub-bacias de estudo. A figura 21 apresenta todos os dados obtidos neste trabalho na forma gráfica. Já as figuras 22 e 23 apresentam os resultados em cada período de estudo individualmente, para melhor visualização do comportamento dos analitos ao longo do rio. A linha horizontal presente nos gráficos indica o limite da Resolução CONAMA 357/05.

Figura 21: Concentração de As, Mn, Fe e Al nas sub-bacias do Rio Piranga e Santo Antônio nos períodos de seca e chuva

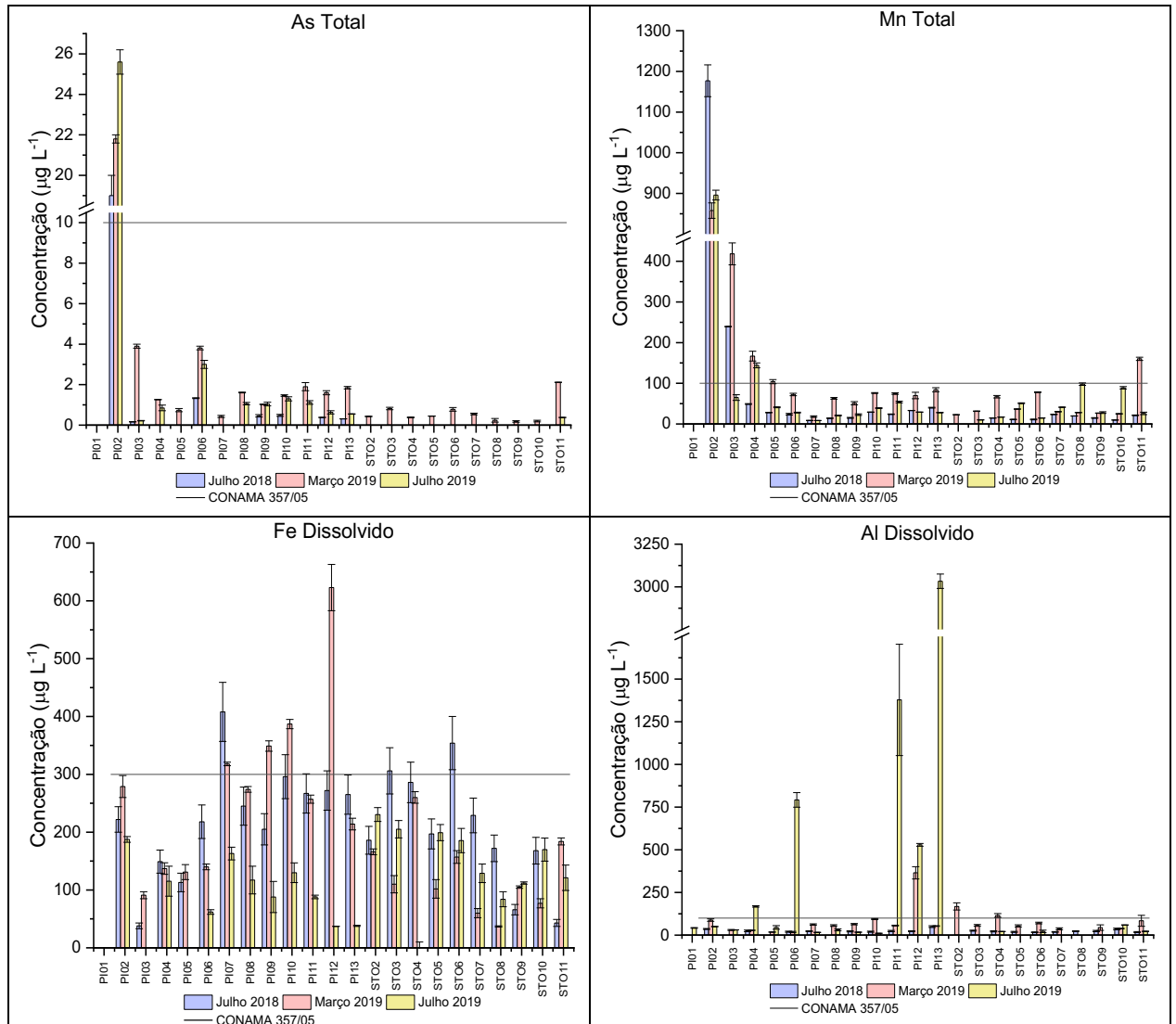


Figura 22: Concentração de As e Mn totais nas sub-bacias do Rio Piranga e Santo Antônio nos períodos de seca e chuva

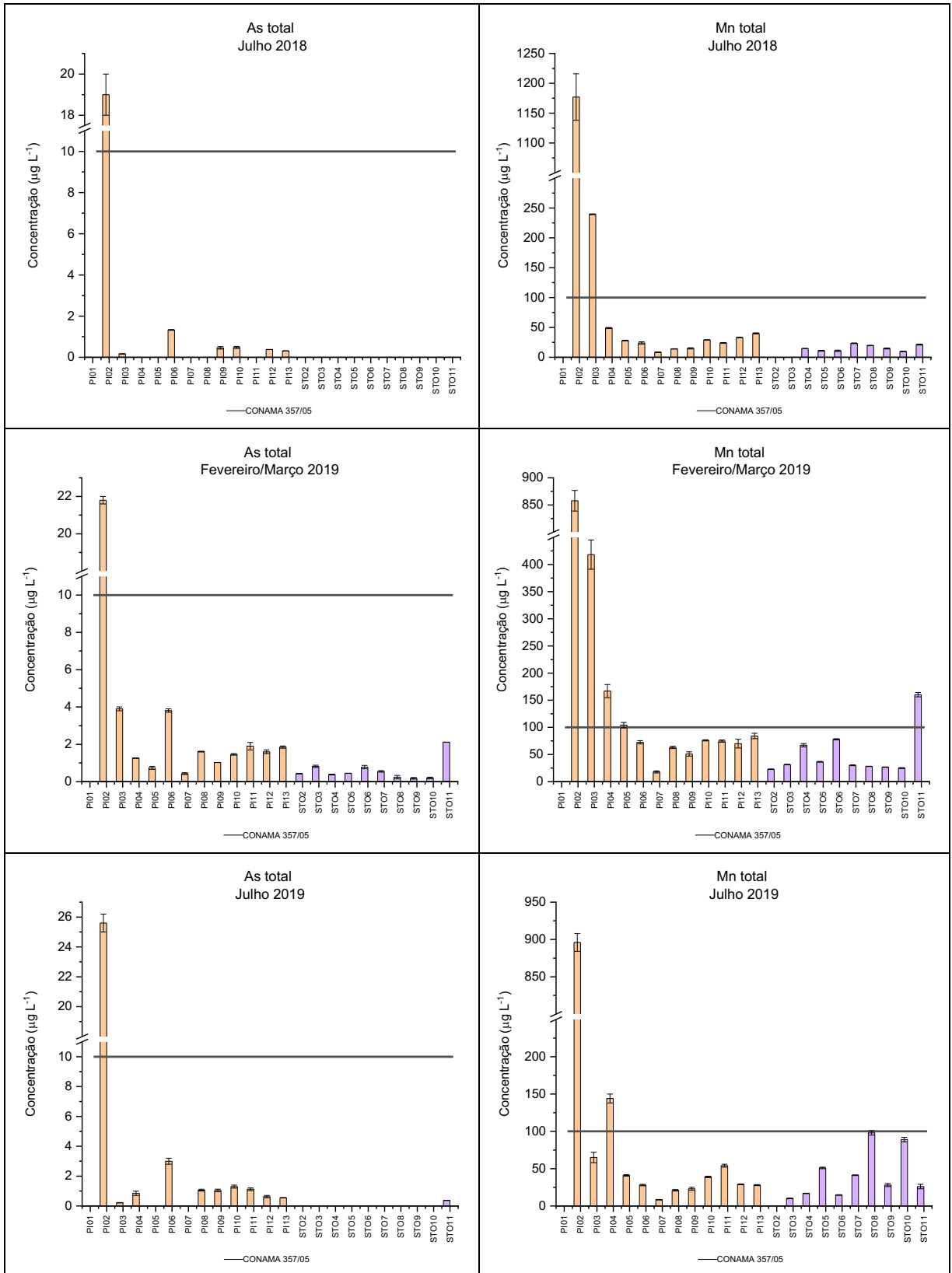
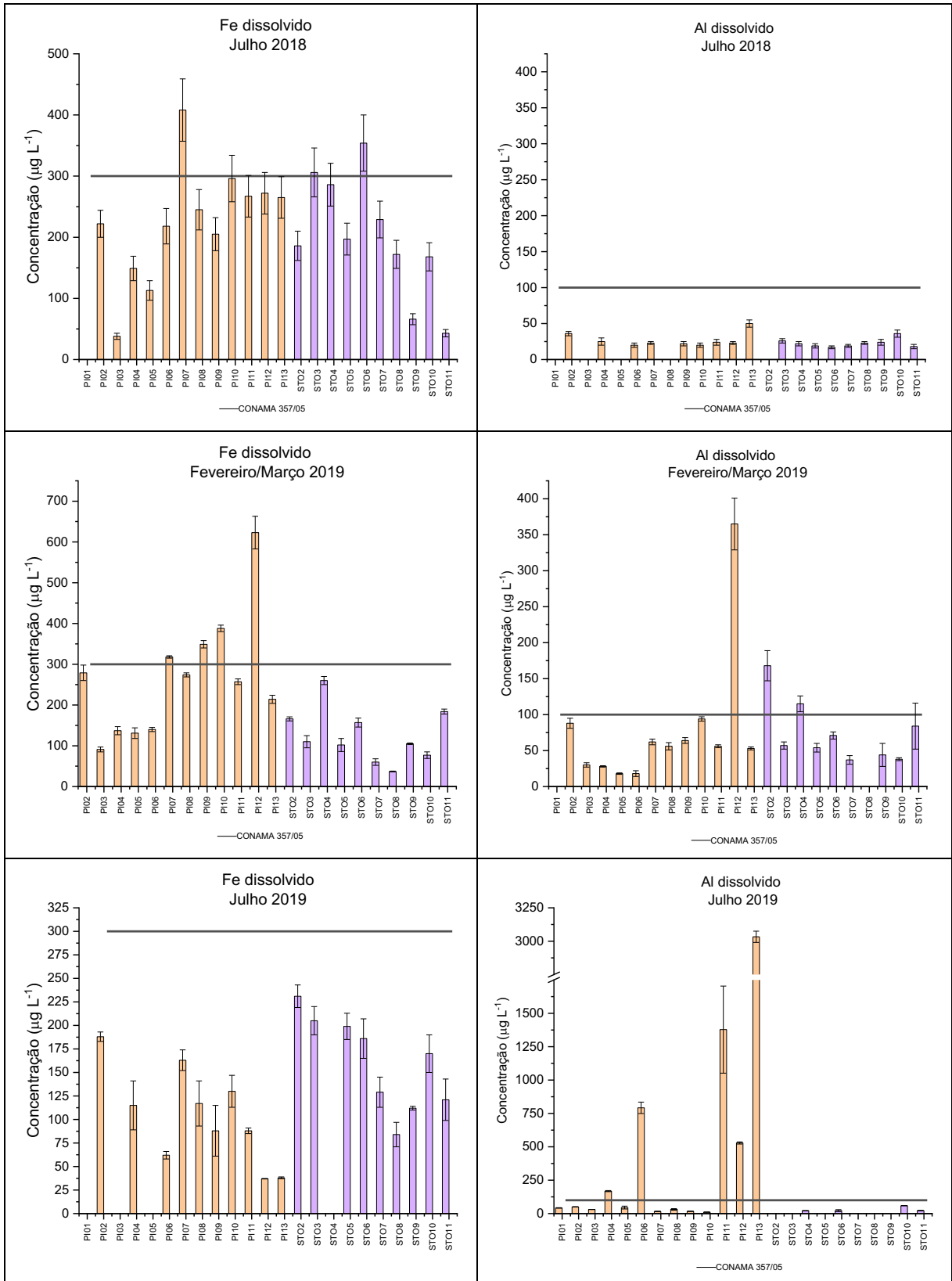


Figura 23: Concentração de Fe e Al dissolvidos nas sub-bacias do Rio Piranga e Santo Antônio nos períodos de seca e chuva



A Resolução CONAMA 357/05 estabelece dois limites para concentração de As em água doce de Classe 2, os valores de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$. Este valor mais restritivo é aplicado a corpos d'água que tenham atividade de pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo. O LQ para arsênio está acima deste valor ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), portanto para os pontos que tiveram resultados abaixo do LQ não é possível afirmar violações. Por outro lado, todos os pontos que foram encontradas concentrações acima do LQ violaram este valor mais restritivo da legislação, portanto estes rios não se enquadram para estas atividades. Sendo assim, para as discussões a seguir, será considerado o valor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ como máximo permitido.

Podemos observar um comportamento similar entre As e Mn totais na sub-bacia do Piranga durante todo o período estudado, não sendo observada essa semelhança na sub-bacia de referência. Os pontos PI02 e PI03 apresentaram as maiores concentrações de ambos os analitos nos períodos de seca e chuva. Sabe-se que estes pontos estão a montante da barragem de Fundão, não sendo afetados pela lama de rejeitos, portanto podemos relacionar estes valores encontrados com características geoquímicas da região (ROESER; ROESER, 2013; CARVALHO FILHO et al., 2011).

A região de Mariana é conhecida por intensa atividade de extração de ouro ao longo dos anos, fazendo parte até mesmo da economia do distrito (AMADE, 2006). De acordo com Roeser e Roeser (2013), o ouro nesta região está presente na forma aluvial e também em rochas quartzo-carbonáticas, estando associadas a sulfetos de ferro (pirita), de cobre (calcopirita) e arsênio (arsenopirita). O processo de oxidação natural da arsenopirita libera As em solução para as águas (BORBA; FIGUEIREDO; CAVALCANTI, 2004), podendo justificar estas concentrações mais elevadas nos pontos PI02 e PI03 em todos os períodos.

O Mn apresentou, de maneira geral, um comportamento sazonal, apontando maiores concentrações no período chuvoso, principalmente na sub-bacia do rio Piranga. O aumento das concentrações nos meses de fevereiro e março pode ser explicado de duas maneiras. A primeira seria por características geoquímicas da região, já que em estudos em amostras de solos da região do Quadrilátero Ferrífero foram identificados valores elevados de óxidos de manganês em diversas amostras analisadas (CARVALHO FILHO et al., 2011). Acredita-se então que as chuvas possam lavar os solos e levar minerais que contenham Mn para os rios, aumentando sua concentração neste período.

Por outro lado, considerando que nos pontos a jusante do local do rompimento da barragem de Fundão da sub-bacia do rio Piranga as concentrações foram superiores que da sub-bacia do rio Santo Antônio, e que manganês faz parte da composição do rejeito que extravasou da barragem, acredita-se que a lama depositada no leito dos rios seja revolvida no período

chuvoso disponibilizando Mn para a coluna d'água, o que eleva sua concentração nesse período. Este comportamento é o contrário do geralmente encontrado em períodos chuvosos, que levam ao aumento da vazão dos rios havendo diminuição na concentração dos parâmetros de qualidade das águas, incluindo metais e metaloides, causadas por diluição (CALVO, 2018; SILVA, 2017).

Sendo óxidos de ferro a principal composição da lama de rejeitos, acredita-se que pelo mesmo motivo descrito para o Mn, as concentrações de Fe dissolvido também se elevem no período chuvoso nas áreas afetadas pela lama de rejeitos (sub-bacia do Piranga), atingindo concentrações acima do VMP neste período. Em concordância com esta hipótese, temos os dados da série histórica do IGAM (2020), em que o valor da mediana desse elemento é de $128 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo cerca de duas vezes menor do que a mediana encontrada para as amostras estudadas neste trabalho no período chuvoso de 2019 ($265,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

Nas estações de amostragem da sub-bacia do rio Piranga, as concentrações de Al dissolvido variaram de $10,6 - 3033 \mu\text{g L}^{-1}$ na coleta de julho de 2019, apresentando valores de 2 a 30 vezes maiores que a legislação. Também foram observadas violações no período chuvoso em ambas as sub-bacias, onde as concentrações encontradas na sub-bacia do Rio Piranga foram cerca de 3 vezes maiores que na sub-bacia do Santo Antônio. De acordo com a série histórica do IGAM, o valor máximo deste elemento no período pré-rompimento foi superior ao VMP em todas as estações de coleta. As concentrações de Al dissolvido oscilaram ao longo dos quatro primeiros anos após o rompimento, mas mostraram maior frequência de violações para a maioria das estações de coleta, principalmente no ano de 2019, em que a maior parte das estações localizadas no rio Doce apresentaram valores máximos superiores à série histórica e, conseqüentemente, maiores que a legislação, atingindo o valor de $2037 \mu\text{g L}^{-1}$ (IGAM, 2020). Tendo as concentrações aumentadas após a passagem da lama, e sabendo que o Al é um dos seus principais constituintes, podemos observar uma relação entre os eventos.

Sabe-se que o ponto STO11 se localiza na confluência do rio Santo Antônio com o rio Doce, sofrendo então ação da lama de rejeitos. Quando comparados os resultados das amostras de ambas as sub-bacias estudadas, observa-se que o STO11 possui comportamento similar às amostras coletadas na sub-bacia do Piranga, principalmente em relação às concentrações de Mn e As totais e Fe dissolvido no período chuvoso.

A fim de avaliar a correlação entre a sub-bacia do rio Piranga e a sub-bacia do rio Santo Antônio, foram construídas três tabelas com resultados de amostras de ambas as regiões em cada período de coleta para análise estatística.

Pode-se perceber que no dendograma de observações dos períodos de seca dos anos de 2018 (Figura 24a) e 2019 (Figura 24b), não foram vistas separações entre as duas sub-bacias de

estudo, tendo as amostras, em sua maioria, apresentado grande similaridade em ambos os períodos. Este comportamento muda quando analisamos a HCA de março de 2019, período chuvoso (Figura 25).

No mês de março de 2019 observa-se também a formação de dois grandes grupos, A e B. O grupo B é composto majoritariamente de amostras da sub-bacia do rio Piranga, do ponto PI07 a PI11; este grupo já foi discutido quando analisamos essa sub-bacia separadamente. Dentro do grupo A, temos o grupo A', composto apenas por amostras da sub-bacia do rio Santo Antônio. As demais amostras coletadas neste período não foram separadas, fazendo parte de um mesmo grupamento.

Podemos observar que no mês de março, além de haver separação de alguns pontos das sub-bacias, em geral, a similaridade entre as amostras diminui. Isto se deve, principalmente, ao aumento das concentrações da maioria dos elementos estudados na sub-bacia do rio Piranga no período chuvoso, especialmente de Fe dissolvido e Mn total causados pelo revolvimento dos sedimentos e sua disponibilização para a coluna d'água.

Figura 24: Dendograma de observações para amostras das sub-bacias do rio Piranga e Santo Antônio coletadas em a) julho de 2018 e b) julho de 2019 (Ligação de Ward; Distância Euclidiana)

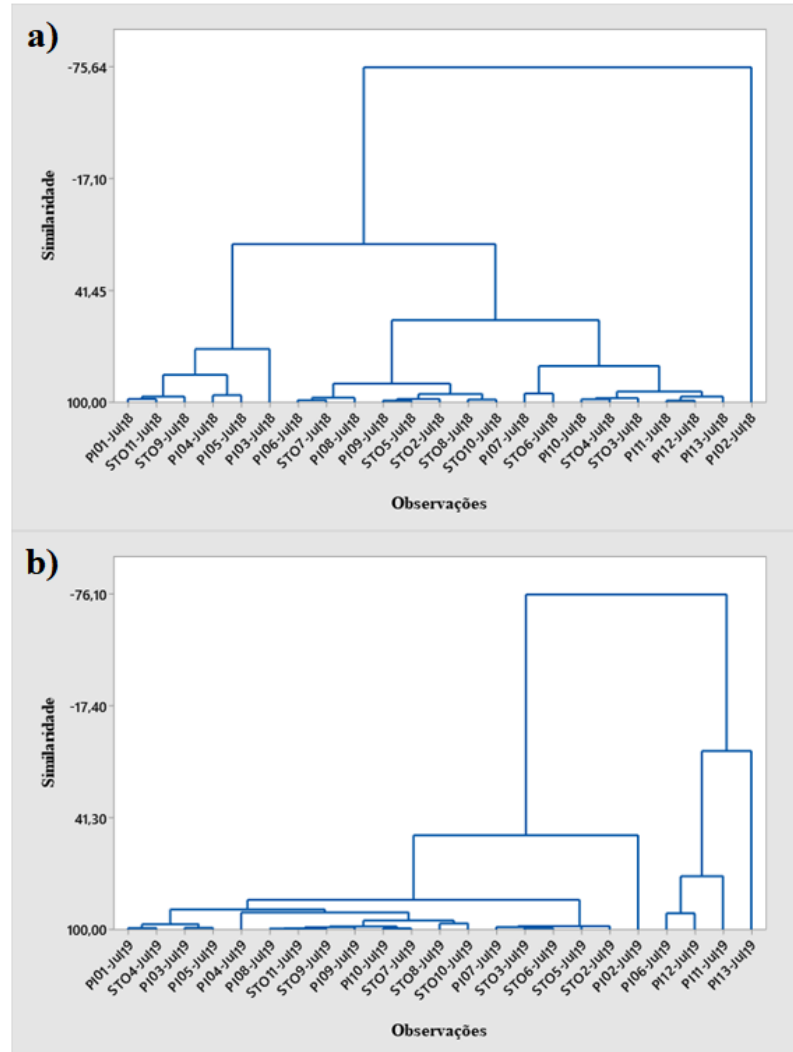
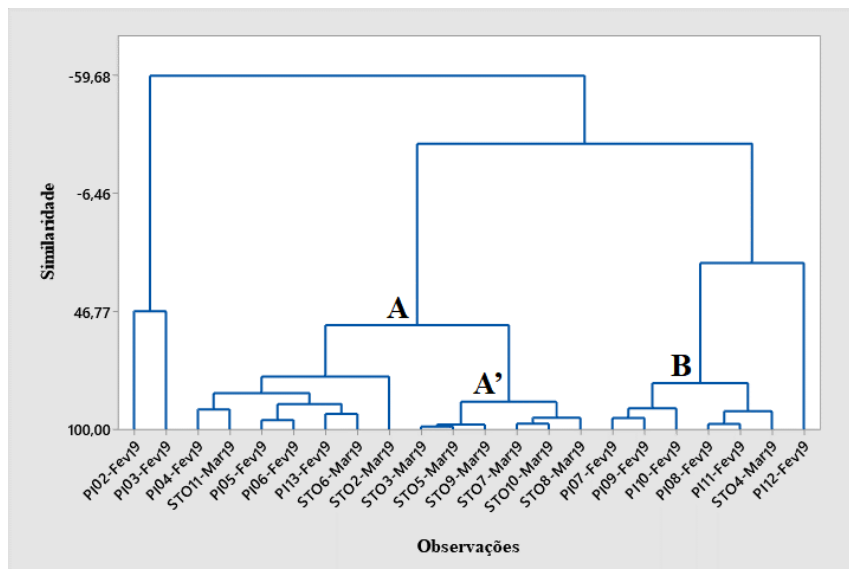


Figura 25: Dendograma de observações para amostras das sub-bacias do rio Piranga e Santo Antônio coletadas em março de 2019 (Ligação de Ward; Distância Euclidiana)



A partir dos resultados obtidos para a sub-bacia do rio Piranga, impactada pela lama de rejeitos, e pela sub-bacia do rio Santo Antônio, utilizada como sub-bacia de referência, além dos valores de série histórica divulgados pelo IGAM, foi possível perceber elevação das concentrações dos analitos estudados, possivelmente causados pelo rompimento da barragem de Fundão. Quando avaliados os dados da sub-bacia não impactada e do período pré-rompimento, percebe-se que os parâmetros que melhor evidenciam esses danos ambientais são Mn total, Fe e Al dissolvidos.

6 CONCLUSÃO

O uso de uma sub-bacia de referência de uma região próxima ao desastre ambiental foi uma estratégia interessante para avaliar os possíveis impactos ambientais nas águas superficiais causados pela lama de rejeitos decorrentes do rompimento da barragem de Fundão. As diferenças de comportamentos sazonais entre parâmetros de concentração de metais e metaloide observadas entre as duas sub-bacias são mais uma possível estratégia para avaliação da presença dos rejeitos de origem do rompimento da barragem do Fundão.

Foram observados possíveis impactos causados pela passagem da lama de rejeitos, após 4 anos do desastre, evidenciado aumento dos valores de ferro dissolvido e manganês total, principalmente no período chuvoso, e alumínio dissolvido, sendo estes os principais elementos constituintes desses rejeitos.

De maneira geral, a sub-bacia do rio Piranga, no período de seca, retornou ao seu estado de normalidade, não havendo diferenças consideráveis quando comparada com a sub-bacia do rio Santo Antônio e com a série histórica apresentada pelo programa de monitoramento do IGAM, atendendo ao limite legal de todos os elementos analisados nos pontos impactados pela lama, com algumas exceções para alumínio e ferro dissolvidos.

Os pontos da sub-bacia do rio Piranga localizados a montante do desastre apresentaram concentrações de manganês e arsênio totais acima do limite da legislação em todos os períodos estudados, ocasionados pela presença desses metais nas rochas e nos solos da região e possivelmente disponibilizados por atividades de extração de ouro.

Uma regeneração natural dos rios é percebida nesse período de quatro anos após o rompimento da barragem, que, auxiliada pelas ações tomadas pelos órgãos governamentais, tem apresentado melhores resultados de qualidade das águas da região atingida pela lama. Porém, os resultados deste trabalho apontam para a necessidade de um monitoramento ainda crítico no que se refere a identificação de fontes e possíveis comportamentos biogeoquímicos de metais e metaloides, de forma a se entender e prevenir o grau do impacto e os riscos ambientais a longo prazo.

7 REFERÊNCIAS

- A Bacia » CBH-Piranga.** 2013. Disponível em: <http://www.cbhpiranga.org.br/a-bacia>. Acesso em: 22 abr. 2021.
- A Bacia » CBH-Santo Antônio.** 2013. Disponível em: <https://www.cbhsantoantonio.org.br/a-bacia>. Acesso em: 22 abr. 2021.
- AMADE, P. **Mineração e desenvolvimento sustentável - estudo de caso : o garimpo de ouro de Monsenhor Horta em Mariana, Minas Gerais.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.
- ANA. **Panorama do Enquadramento dos Corpos d'Água - Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil.** Cadernos de Recursos Hídricos, 2007.
- ANA. Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce Rompimento da Barragem em Mariana/MG. **Cunjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil**, v. 1, p. 1–50, 2016.
- ANA; CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras.** São Paulo - BR, 2011.
- ANM. **Barragens de Mineração.** 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/barragens>. Acesso em: 6 dez. 2021.
- BORBA, Ricardo Perobelli; FIGUEIREDO, Bernardino Ribeiro; CAVALCANTI, José Adilson. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 1, p. 45–51, 2004. DOI: 10.1590/s0370-44672004000100009.
- CALVO, BRUNO DEL RIO. **Avaliação da influência antrópica na drenagem do Igarapé do Quarenta e Orla De Manaus.** 2018. Universidade Federal do Amazonas (UFAM), 2018.
- CAMARGOS, Daniel. **CSN repete erro da Vale e mantém trabalhadores abaixo de barragens.** 2019. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2019/02/csn-repete-erro-da-vale-e-deixa-trabalhadores-abaixo-de-barragens/>. Acesso em: 10 dez. 2021.
- CARVALHO FILHO, Amaury De; CURI, Nilton; MARQUES, João José Granate de Sá e Melo; SHINZATO, Edgard; FREITAS, Diego Antonio França De; JESUS, Elen Alvarenga De; MASSAHUD, Regla Toujaguez La Rosa. Óxidos de manganês em solos do quadrilátero ferrífero (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 793–804, 2011. DOI: 10.1590/s0100-06832011000300015.
- CARVALHO, Yara Maria C.; MORAES, Jener. Fernando L.; MENEZES, Luciana B.; MARTINS, Sonia S. Legislação brasileira de recursos hídricos como instrumentalização à gestão compartilhada. **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária**, p. 112–134, 2008.
- CBH-Doce » A Bacia.** 2016. Disponível em: <http://www.cbhdoce.org.br/institucional/a-bacia>. Acesso em: 21 abr. 2021.
- CNDH. 2019. **Relatório da missão emergencial a Brumadinho/MG após rompimento da barragem da Vale S/A.** Brasília: Conselho Nacional do Direitos Humanos, 2019.

COELHO, Tádzio. Mineração e Dependência no Quadrilátero ferrífero Tádzio Coelho. **Intratextos**, p. 128–146, 2012.

DE FREITAS CARVALHO, François; OLIVEIRA CARVALHO, Patrícia; ALVES CAMELO JÚNIOR, Alcemir; SEABRA ABRAHIM, Gisele. MINERAÇÃO SUSTENTÁVEL: OS DESAFIOS DE CONCILIAR A EXPLORAÇÃO DE RECURSOS NÃO-RENOVÁVEIS A UMA PRÁTICA SUSTENTÁVEL GERADORA DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO. *In: XXIV ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO 2009*, Salvador, BA, Brasil. **Anais [...]**. Salvador, BA, Brasil p. 10.

DINIZ, Caroline Ferreira Saldanha. **Determinação multielementar em amostras de água da bacia do rio doce após o acidente da barragem de fundão**. 2018. Dissertação – Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química, Belo Horizonte, 2018.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. **Mapa - Cadastro Nacional de Barragens de Mineração**. 2022. Disponível em: <https://app.anm.gov.br/SIGBM/Publico/Mapa>. Acesso em: 7 abr. 2021.

DOS REIS, Deyse Almeida; FONGARO, Gislaine; DA SILVA LANNA, Maria Célia; DIAS, Livia Cristina Pinto; SANTIAGO, Aníbal da Fonseca. The Relationship Between Human Adenovirus and Metals and Semimetals in the Waters of the Rio Doce, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 77, n. 1, p. 144–153, 2019. DOI: 10.1007/s00244-019-00625-w. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00625-w>.

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 - Relatório Final**. Consórcio ECOPLAN-LUME, v. I, p. 1–472, 2010.

ELMER, P. The 30-minute Guide to ICP-MS. **Perkin Elmer, Shelton CT**, p. 1–8, 2001. DOI: 10.1016/j.pnucene.2012.01.005.

EMERICH, Danilo. **Omissão de mineradora causou rompimento de barragem em Itabirito | O TEMPO**. 2015. Disponível em: <https://www.otempo.com.br/cidades/omissao-de-mineradora-causou-rompimento-de-barragem-em-itabirito-1.1193280>. Acesso em: 10 dez. 2021.

FARIAS, Carlos Eugênio Gomes. **Mineração e Meio Ambiente no Brasil**. CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2002.

FLECK, Marcelo P. A.; BOURDEL, Marie C. Método de simulação e escolha de fatores na análise dos principais componentes. **Revista de Saúde Pública**, v. 32, n. 3, p. 267–272, 1998. DOI: 10.1590/s0034-89101998000300010.

FOESCH, Meri Diana Strauss; FRANCELINO, Marcio Rocha; ROCHA, Pablo Azevedo; GOMES, Adalberto Rodrigues Lira. River water contamination resulting from the Mariana disaster, Brazil. **Floresta e Ambiente**, v. 27, n. 4, p. 1–10, 2020. DOI: 10.1590/2179-8087.013218.

FONGARO, Gislaine; VIANCELLI, Aline; DOS REIS, Deyse A.; SANTIAGO, Aníbal F.; HERNÁNDEZ, Marta; MICHELLON, Willian; DA SILVA LANNA, Maria Célia;

TREICHEL, Helen; RODRÍGUEZ-LÁZARO, David. Mineral waste containing high levels of iron from an environmental disaster (Bento Rodrigues, Mariana, Brazil) is associated with higher titers of enteric viruses. **Food and Environmental Virology**, v. 11, n. 2, p. 178–183, 2019. DOI: 10.1007/s12560-019-09373-5. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12560-019-09373-5>.

FUNDAÇÃO RENOVA. **Download de Dados**. 2019. Disponível em: <https://portal-de-monitoramento-rio-doce-fundacaorenova.hub.arcgis.com/pages/pa-download>. Acesso em: 25 jan. 2022.

G1. **MG multa empresa em R\$ 75 Mi por vazamento de lama**. 2007. Disponível em: <http://g1.globo.com/Noticias/Brasil/0,,AA1417661-5598,00-MG+MULTA+EMPRESA+EM+R+MI+POR+VAZAMENTO+DE+LAMA.html>. Acesso em: 10 dez. 2021.

GERAIS, Tribunal de Justiça do Estado de Minas. **Tribunal de Justiça de Minas Gerais TJ-MG : 101880100286480011 MG 1.0188.01.002864-8/001**. [s.d.]. Disponível em: <https://tj-mg.jusbrasil.com.br/jurisprudencia/5970101/101880100286480011-mg-1018801002864-8-001-1/inteiro-teor-12106389>. Acesso em: 10 dez. 2021.

GRANATO, Daniel; SANTOS, Jânio S.; ESCHER, Graziela B.; FERREIRA, Bruno L.; MAGGIO, Rubén M. Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. **Trends in Food Science and Technology**, v. 72, n. October 2017, p. 83–90, 2018. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.12.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.12.006>.

HORA, Aline Marchesi; DIAS, Carlos Alberto; GUEDES, Gilvan Ramalho. Bacia Hidrográfica do Rio Doce: do processo de territorialização à atual importância econômica no cenário estadual. In: XV SEMINÁRIO SOBRE ECONOMIA MINEIRA 2012, Diamantina, MG. **Anais [...]**. Diamantina, MG p. 0–16. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fdiamantina.cedeplar.ufmg.br%2Fportal%2Fdownload%2Fdiamantina-2012%2Fbacia_hidrografica_do_rio_doce.pdf&cflen=195349.

IBAMA. Relatório Acidentes ambientais. **Ministerio de Medio Ambiente**, p. 20–21, 2008.

IBAMA. **Laudo Técnico Preliminar - Impactos ambientais decorrentes da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais**. 2015. Disponível em: http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo_tecnico_preliminar_ibama.pdf

IBAMA. **Rompimento da Barragem de Fundão: Documentos relacionados ao desastre da Samarco em Mariana/MG**. 2020. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/cites-e-comercio-exterior/cites?id=117>. Acesso em: 10 dez. 2021.

IBGE. **Mariana (MG) | Cidades e Estados | IBGE**. 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/mg/mariana.html>. Acesso em: 30 dez. 2021.

IBRAM. **Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração/Instituto Brasileiro de Mineração**. organizador, Instituto Brasileiro de Mineração. 1.ed. - Brasília: IBRAM, 2016.

IGAM. **Acompanhamento da qualidade das águas do Rio Doce após o rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana/MG**. 2015. Disponível em: <http://www.igam.mg.gov.br/monitoramento-da-qualidade-das-aguas2/monitoramento-da-qualidade-das-aguas-superficiais-do-rio-doce-no-estado-de-minas-gerais>. Acesso em: 25 jan. 2022.

IGAM. **Série Histórica - Bacia do Rio Doce 2000-2019**. 2019. Disponível em: <http://www.igam.mg.gov.br/component/content/article/16-duvidas/2493--tabelas-de-resultados>. Acesso em: 25 jan. 2022.

IGAM. **Encarte especial: Qualidade das águas do Rio Doce após 5 anos do rompimento da Barragem De Fundão -2015/2020**. Belo Horizonte - MG. Disponível em: <http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/sala-de-situacao/rio-doce/documentos-relacionados/encarte-qualidade-da-gua-do-rio-doce-dois-anos-apos-rompimento-de-barragem-de-fundao-1.pdf>.

IGAM. **Avaliação da qualidade das águas e dos sedimentos do rio Paraopeba**. Belo Horizonte - MG. DOI: 10.15343/0104-7809.20143801075085.

IGAM. **Boletim informativo do cidadão - Qualidade da Água no Rio Paraopeba**. 2021. Disponível em: http://www.feam.br/images/stories/2021/RECUPERACAO_PARAOPEBA/Boletim_do_Cidadao_Nº_22_FINAL.pdf. Acesso em 25 jan. 2022

INMETRO. **Orinetação sobre validação de métodos analíticos: DOQ-CGCRE-008**, 2020.

IBRAM. **Panorama da mineração em Minas Gerais**. Instituto Brasileiro de Mineração, Sindicato Nacional da Indústria da Extração do Ferro de Metais. Brasília, 2015

JÚNIOR, Ronalde Baptista de Lima; PAIVA, Cláudia Francisca Escobar De. Aspectos geotécnicos fundamentais na avaliação da estabilidade de barragens de rejeitos : Estudo de caso da barragem de Fundão em Mariana, MG. *In: 16º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA E AMBIENTAL 2018*, São Paulo - BR. **Anais [...]**. São Paulo - BR p. 1–10. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmninnnigpcjbjpcglefindmkaj/viewer.html?pdfurl=http%3A%2F%2Fwww.schenautomacao.com.br%2Fcbge%2Fenvio%2Ffiles%2Ftrabalho_62.pdf&cLen=552474&chunk=true. Acesso em: 27 de jan. 2022

LIMA, Sarah Ramos de Sousa. **Caracterização e análise dos acidentes com barragens de rejeito de mineração no Estado de Minas Gerais**. 2016. Universidade Feredal do Pará - UFPA, 2016.

LUZ, Adão Benvindo Da; LINS, Fernando A. Freitas. Introdução ao Tratamento de Minérios. *In: LUZ, Adão B. Da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina A. (org.). Tratamento de Miérios*. 5ª ed. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2010. p. 20.

MAIA, Fábio Fernandes. **Elementos traços em sedimentos e qualidade da água de rios afetados pelo rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, MG**. 2017.

MILANEZ, BRUNO; WANDERLEY, LUIZ; MANSUR, MAÍRA; PINTO, RAQUEL; GONÇALVES, RICARDO; SANTOS, RODRIGO; COELHO, Tárdzio. **A QUESTÃO MINERAL NO BRASIL VOL. 2 ANTES FOSSE MAIS LEVE A CARGA: Reflexões**

sobre o desastre da Samarco/Vale/BHP Billiton. Marabá-PA: Editorial iGuana, 2016.

MMA, Ministério do Meio Ambiente; CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 357, de 17/03/2005**. Brasil, 2005.

NOVÁK, Márton; PALYA, Dóra; BODAI, Zsolt; NYIRI, Zoltán; MAGYAR, Norbert; KOVÁCS, József; EKE, Zsuzsanna. Combined cluster and discriminant analysis: An efficient chemometric approach in diesel fuel characterization. **Forensic Science International**, v. 270, p. 61–69, 2017. DOI: 10.1016/j.forsciint.2016.11.025.

PREFEITURA DE MARIANA. **Prefeitura Municipal de Mariana - MG : Histórico**. 2021. Disponível em: <http://www.mariana.mg.gov.br/historico>. Acesso em: 30 dez. 2021.

RICHARD, Eduardo da Cunha; DUARTE, Helvecio de Aguiar; ESTRADA, Gustavo Calderucio Duque; BECHTOLD, Jean Philippe; MAIOLI, Brigida Gusso; DE FREITAS, Antonio Henrique Araujo; WARNER, Kara Elizabeth; FIGUEIREDO, Luis Henrique Melges. Influence of Fundão Tailings Dam Breach on Water Quality in the Doce River Watershed. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 16, n. 5, p. 583–595, 2020. DOI: 10.1002/ieam.4311.

ROESER, Hubert Matthias Peter; ROESER, Patricia Angelika. O Quadrilátero Ferrífero - Mg, Brasil: Aspectos Sobre Sua História, Seus Recursos Minerais E Problemas Ambientais Relacionados. **Geonomos**, v. 18, n. 1, p. 33–37, 2013. DOI: 10.18285/geonomos.v18i1.67.

RUCHKYS, Úrsula Azevedo; MACHADO, Maria Márcia Magela. Patrimônio geológico e mineiro do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais - Caracterização e iniciativas de uso para educação e geoturismo. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 70, n. 70, p. 120–136, 2013. DOI: 10.5380/geo.v70i0.31541.

SÁ, Paula Barrigosse De. **Percepção da população acerca dos impactos socioambientais do acidente da Mineração Pomba-Cataguases no município de Laje do Muriaé, RJ**. 2007. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2007. Disponível em: <https://www.yumpu.com/pt/document/read/30030564/percepcao-da-populacao-acerca-dos-impactos-socioambientais>. Acesso em: 10 dez. 2021.

SÁ, Fabian; LONGHINI, Cybelle Menolli; COSTA, Eduardo Schettini; DA SILVA, Cesar Alexandro; CAGNIN, Renata Caiado; GOMES, Luiz Eduardo de Oliveira; LIMA, Ana Teresa; BERNARDINO, Angelo Fraga; NETO, Renato Rodrigues. Time-sequence development of metal(loid)s following the 2015 dam failure in the Doce river estuary, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 769, p. 144532, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144532. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144532>.

SALIBA, Aloysio Portugal Maia. **Relatório Final - Comissão externa do rompimento de barragem na região de Mariana - MG (CEXBARRA)**. Câmara do Deputados, 2016.

SAMARCO. **Relatório Bial 2015-2016**. Samarco, 2016.

SAMARCO. **Da mina ao porto - Samarco Mineração**. 2021. Disponível em: <https://www.samarco.com/da-mina-ao-porto/>. Acesso em: 29 dez. 2021.

SANTANA, Felipe C.; FRANCELINO, Márcio R.; SCHAEFER, Carlos E. G. R.; VELOSO,

Gustavo V.; FERNANDES-FILHO, Elpídio I.; SANTANA, Adalgisa de J. P.; TIMO, Lucas B.; ROSA, André P. Water quality of the Gualaxo do Norte and Carmo rivers after the Fundão dam collapse, Mariana, MG. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 4, p. 1–12, 2021.

SCHEMBRI, Gisele Pereira da Rocha. Análise do potencial de risco e classificação das barragens de rejeito da mineração no estado de Minas Gerais. **Revista Científica Semana Acadêmica**, 2016. Disponível em: <https://semanaacademica.org.br/artigo/analise-do-potencial-de-risco-e-classificacao-das-barragens-de-rejeito-da-mineracao-no-estado>. Acesso em: 31 mar. 2021.

SILVA, Gabriel Figueiredo Pantuzza. **Contribuições para diagnóstico ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Manhuaçu**. 2017. Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), 2017.

SMEWW. **3030 PRELIMINARY TREATMENT OF SAMPLES - Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. 2017b. Disponível em: <https://www.standardmethods.org/action/showCitFormats?doi=10.2105%2FSMWW.2882.041>. Acesso em: 6 dez. 2021.

VALE. **Conheça as principais ações de recuperação realizadas pela Samarco**. 2016. Disponível em: <http://www.vale.com/hotsite/PT/acoes-recuperacao-acidente-samarco/Paginas/conheca-as-principais-acoes-de-reparacao-realizadas-pela-samarco.aspx>. Acesso em: 23 fev. 2022.

VALE. **Processamento a Seco**. 2021. Disponível em: http://www.vale.com/brasil/pt/aboutvale/servicos-para-comunidade/minas-gerais/atualizacoes_brumadinho/paginas/processamento-a-seco.aspx. Acesso em: 29 dez. 2021.

VERGILIO, Cristiane dos Santos et al. Immediate and long-term impacts of one of the worst mining tailing dam failure worldwide (Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 756, p. 143697, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143697. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143697>.

VICINI, Lorena. **Análise multivariada da teoria à prática**. 2005. Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, CCNE, 2005.