

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CAMILA VIDAL ALVES SANTOLIN

**QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA CONTAMINAÇÃO POR
METAIS E ARSÊNIO EM SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO DOCE - MG**

BELO HORIZONTE

2015

UFMG – ICEx/DQ 1117^a

T. 503^a

CAMILA VIDAL ALVES SANTOLIN

**QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA CONTAMINAÇÃO POR
METAIS E ARSÊNIO EM SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO DOCE - MG**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

BELO HORIZONTE

2015

043
S194q
2015
T

SANTOLIN, Camila Vidal Alves
Quantificação e Avaliação Ambiental por Metais e
Arsênio em Sedimentos da Bacia do Rio Doce
[manuscrito] /Camila Vidal Alves Santolin. 2016.
xii, 157 f. : il.

Orientadora: Claudia Carvalhinho Windmöller.

Tese(doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1.Doce,Rio,Bacia(MG e ES)- Teses. 2. Metais
pesados - Teses 3. Arsênio - Teses I. Windmöller,
Claudia Carvalhinho Orientadora II. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
E-MAIL: ppq@quimica@qui.ufmg.br

UFMG

**"Quantificação e Avaliação Ambiental da Contaminação por Metais e Arsênio
em Sedimentos da Bacia do Rio Doce - MG"**

Camila Vidal Alves Santolin

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Cláudia Carvalhinho Windmüller - Orientadora
UFMG

Prof. Marcelo Martins de Sena
UFMG

Prof. Fernando Barboza Egreja Filho
UFMG

Prof. Roberta Eliane Santos Froes -Silva
UFOP

Prof. Wanderlene Ferreira Nacif
SISEMA/SEMAD-MG

Belo Horizonte, 26 de outubro de 2015.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.

Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”

(Marthin Luther King)

AGRADECIMENTOS

À UFMG, em especial ao DQ pela oportunidade;

À CAPES pelo apoio financeiro;

À Prof^a Dr^a Cláudia Carvalhinho Windmöller pela orientação, compreensão e incentivo.

À Prof^a Dr^a Clésia Cristina Nascentes pela co-orientação, disponibilidade e paciência.

Aos professores externos e internos por aceitarem participar da banca avaliadora, assim como pelas valiosíssimas contribuições ao trabalho.

À Prof^a Virgínia Ciminelli pela disponibilização de sua infra-estrutura para a realização de parte deste trabalho.

Ao Instituto Minerio de Agropecuária (IMA), na pessoa da Dr^a Heulla Vieira, pelo suporte e disponibilização de infra-estrutura para as análises de As.

Ao técnico Gustavo pelas incontáveis determinações de elementos realizadas ao longo deste trabalho.

Às amigas Liliane, Louise e Silvéria pelo apoio durante toda essa jornada, dividir experiências com vocês tornou tudo mais fácil.

Aos colegas de Laboratório: Elisângela, Deyse, Leonel e Patrícia pela convivência, tão importante, e a todos os colegas de Leaquaa.

Aos IC's Matheus e Paulo pelo peneiramento das amostras e Lucas pela ajuda nas análises.

A todos os meus familiares, em especial a minha mãe Roseane, meu pai Márcio, meus irmãos Leandro e Mateus, minhas cunhadas e cunhado, meus sogros e aos meus sobrinhos Gabriel e Luísa.

Acima de tudo, gostaria de agradecer ao meu marido Aldo, que por um tempo abdicou de seus sonhos para a realização desta etapa; não tenho como estar mais feliz por você fazer parte da minha vida.

A todos vocês, peças importantes e fundamentais neste quebra-cabeça, meu agradecimento sincero.

RESUMO

A bacia hidrográfica do Rio Doce (BHRD) situa-se na região sudeste do Brasil, e várias atividades econômicas são desenvolvidas em toda sua extensão, como mineração, agropecuária e indústria alimentícia. A atividade de mineração engloba a exploração de vários minerais, além de atividades de garimpo de ouro, nas quais se utiliza mercúrio para aumentar a eficiência de extração. A qualidade das águas na bacia é monitorada desde 1997 pelo órgão estadual de controle ambiental. No entanto, existem poucas publicações relatando análise de metais e As nos sedimentos da bacia. Neste trabalho foram investigados 8 metais e As nos sedimentos de 19 pontos da BHRD, em três diferentes períodos de coleta. O estudo foi dividido em cinco etapas para a melhor avaliação ambiental da bacia. Na primeira etapa foi realizada a caracterização físico-química dos sedimentos, identificando os mesmos como de característica arenosa e mineral, ricos em aluminossilicatos e oxi-hidróxidos de Fe e Mn, apresentando baixa capacidade de troca catiônica. Na segunda etapa foram determinadas as concentrações totais dos elementos Al, As, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni e Zn, além de parâmetros físico-químicos como pH, matéria orgânica e % fração < 63 μm . Observou-se que 47% do total de amostras coletadas encontraram-se acima dos limites de qualidade para sedimentos estabelecidos pela Resolução CONAMA nº344/2004, com destaque para o elemento Cr, de forma generalizada na bacia. A extração parcial com HCl 1 mol L⁻¹ a frio foi realizada na 3ª etapa, para identificação da disponibilidade ambiental dos elementos investigados, tendo os metais Cu, Mn e Zn apresentado as maiores labilidades nos pontos da BHRD. A quarta etapa envolveu a avaliação ambiental da BHRD, através de parâmetros geoquímicos e análises quimiométricas dos dados. Os parâmetros geoquímicos de qualidade de sedimentos índice de geoacumulação (Igeo) e fator de enriquecimento (FE) foram calculados, identificando Cr, Cu, Ni e Zn como possivelmente provenientes de fontes antropogênicas de contaminação, de uma forma geral na BHRD, e As em pontos localizados. As análises estatísticas de Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) identificaram o Zn como proveniente de despejos de efluentes nos rios da bacia, As e Hg associados a oxi-hidróxidos de Fe e Mn e Ni, Cr e Cu a argilominerais contendo Al. Por fim, na quinta etapa a especiação qualitativa por termodesorção acoplada a absorção atômica (TDAAS) e quantitativa por Analisador Direto de Mercúrio (DMA) foi realizada, sendo verificada a predominância de espécies oxidadas de Hg na BHRD, com alguns pontos contendo relevante quantidade de espécies reduzidas, indicando contaminação recente por Hg elementar. De maneira geral, os sedimentos da BHRD são impactados por Cr, Cu, Ni e Zn, além de As e Hg de forma localizada. Através do estudo pode-se identificar que dez pontos, dentre os 19 pontos selecionados, foram considerados os mais impactados da BHRD, devido aos elementos investigados, em diferentes combinações e proporções.

Palavras-chave: sedimentos, Bacia do Rio Doce, metais, arsênio.

ABSTRACT

Quantification and environmental evaluation of metals and arsenic contamination of sediments in Doce River Basin - MG

The Doce River Basin (DRB) is located in southeastern Brazil, and several economic activities are performed along its entire length, including mining, agriculture and food industry. The mining activity involves the exploration of a range of minerals, in addition to gold mining in which mercury is used to increase the extraction efficiency. The quality of water in the basin has been monitored since 1997 by the state agency for environmental control. However, there are few publications about metals in sediments of this basin. This work investigated 8 metals and As in sediments from 19 points of DRB in three different sampling periods. The study was divided into five steps for better environmental assessment of the basin. In the first stage, it was carried out physico-chemical characterization of the sediments, identifying them as sandy mineral, rich in aluminosilicate and oxy-hydroxides of Fe and Mn, with low cation exchange capacity. In the second step, it was determined the total concentrations of the elements Al, As, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni and Zn, and physical and chemical parameters. It was observed that 47% of determinations are above the acceptance limits for sediment established by national Resolution CONAMA nº 344/2004, especially for Cr, across all basin. The partial cold extraction with 1 mol L⁻¹ HCl in the Step 3 was performed to identify the availability of environmental factors investigated, with the metals Cu, Mn and Zn appear larger in liabilities of DRB points. The fourth step involved the environmental assessment of DRB through geochemical parameters and chemometric data analysis. The geochemical parameters quality, geoaccumulation index (I_{geo}) and enrichment factor (EF), were calculated identifying Cr, Cu, Ni and Zn as possibly from anthropogenic sources of contamination, generally in DRB, and As in localized points. Statistical analysis using PCA and HCA identified Zn from waste dumps in the basin rivers, As and Hg associated with oxy-hydroxides of Mn and Fe, and Ni, Cr and Cu in clay containing Al. Finally, in the fifth step the qualitative and quantitative speciation of Hg was performed by TDAAS and DMA, verifying the predominant species in the oxidized form in DRB, with a few spots containing relevant amount of reduced species, indicating contamination by recent elementary Hg. In general, DRB are impacted by Cr, Cu, Ni and Zn, and As and Hg localized. Through this study, ten points of the basin were considered the most affected by the investigated elements, in different combinations and ratios.

Key-words: sediments, Doce River Basin, metals, arsenic.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: HIDROGRAFIA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE (FONTE: HTTP://WWW.CPRM.GOV.BR/ALERTA/SITE/MUNICIPIOS.HTML)	3
FIGURA 2: DIAGRAMA DA DISPONIBILIDADE AMBIENTAL, MODIFICADO DE SMITH E HUYCK (1999) <i>APUD</i> GUIMARÃES-SILVA (2007)	6
FIGURA 3: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE (MODIFICADO DE IGAM, 2010A)	33
FIGURA 4: FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REALIZADAS NO ESTUDO DOS SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE... 36	
FIGURA 5: ESQUEMA DO GERADOR DE HIDRETOS USADO DA DETERMINAÇÃO DE AS (MODIFICADO DE BRODIE <i>ET AL</i> (1983))	40
FIGURA 6: DESENHO ESQUEMÁTICO DA TERMODESSORÇÃO ACOPLADA À ABSORÇÃO ATÔMICA – TDAAS (MODIFICADO DE (WINDMÖLLER, 1996)	42
FIGURA 7: PERFIS DE PADRÕES DE Hg PARA TDAAS ((WINDMÖLLER, 1996) (A) E BIESTER E SCHOLZ, 1997 (B))	43
FIGURA 8: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DESCRITIVA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO, INTERMEDIÁRIO E SECO.....	49
FIGURA 9: VALORES DE PH DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3)	50
FIGURA 10: PORCENTAGEM DE MATÉRIA ORGÂNICA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3)	52
FIGURA 11: GRÁFICO BOX-PLOT PARA MATÉRIA ORGÂNICA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3)	52
FIGURA 12: PORCENTAGEM DE ELEMENTOS MAIORES DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1)	54
FIGURA 13: CORRELAÇÃO ENTRE OS ELEMENTOS MAIORES DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1), SELECIONADOS EM TERMOS DE SEUS ÓXIDOS – Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MnO e SiO ₂	55
FIGURA 14: DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3)	58
FIGURA 15: GRÁFICO BOX-PLOT PARA MERCÚRIO TOTAL DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3)	59
FIGURA 16: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS COM ALTOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE Hg NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE	59
FIGURA 17: DISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO TOTAL DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3)	62
FIGURA 18: GRÁFICO BOX-PLOT PARA ARSÊNIO TOTAL DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3)	62

FIGURA 19: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS COM ALTOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE AS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE.....	63
FIGURA 20: DISTRIBUIÇÃO DE CROMO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO TOTAL DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	68
FIGURA 21: GRÁFICO BOX-PLOT PARA CROMO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO TOTAL DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	69
FIGURA 22: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS COM ALTOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE CU NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE.....	70
FIGURA 23: LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS COM ALTOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE NI DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE.....	70
FIGURA 24: DISTRIBUIÇÃO DE ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS TOTAL DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	73
FIGURA 25: GRÁFICO BOX-PLOT PARA ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS TOTAL DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	74
FIGURA 26: GRÁFICO BOX-PLOT PARA OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DA EXTRAÇÃO COM HCL 1MOL L ⁻¹ , POR ELEMENTO ANALISADO NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE	78
FIGURA 27: GRÁFICO BOX-PLOT PARA OS VALORES DE PORCENTAGEM DA EXTRAÇÃO COM HCL MOL L ⁻¹ , POR ELEMENTO ANALISADO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE	79
FIGURA 28: GRÁFICO BOX-PLOT PARA OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO NA EXTRAÇÃO COM HCL 1MOL L ⁻¹ , PARA AL, AS, CR E CU, NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	81
FIGURA 29: GRÁFICO BOX-PLOT PARA OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO NA EXTRAÇÃO COM HCL 1MOL L ⁻¹ , PARA FE, MN, NI E ZN, NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	82
FIGURA 30: GRÁFICO BOX-PLOT PARA OS VALORES DE ÍGEO, POR ELEMENTO ANALISADO, NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE.....	87
FIGURA 31: DENDOGRAMA DAS VARIÁVEIS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE	93
FIGURA 32: DENDOGRAMA DAS AMOSTRAS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE.....	93
FIGURA 33: PROJEÇÃO DOS ESCORES DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, PARA CP1 E CP2.....	96
FIGURA 34: PROJEÇÃO DOS PESOS DAS VARIÁVEIS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, PARA CP1 E CP2	96
FIGURA 35: PROJEÇÃO DOS ESCORES DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, PARA CP3 E CP4.....	97
FIGURA 36: PROJEÇÃO DOS PESOS DAS VARIÁVEIS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, PARA CP3 E CP4	97
FIGURA 37: TERMOGRAMAS OBTIDOS POR TDAAS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1)	100

FIGURA 38: TERMODESSORÇÃO DE Hg POR DMA PARA AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1); AMOSTRAS RD001 A RD025.....	103
FIGURA 39: TERMODESSORÇÃO DE Hg POR DMA PARA AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1); AMOSTRAS RD026 A RD053.....	104
FIGURA 40: DENDOGRAMA DAS VARIÁVEIS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1).....	107
FIGURA 41: PROJEÇÃO DOS PESOS DAS VARIÁVEIS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1)	108
FIGURA 42: PROJEÇÃO PARA OS ESCORES PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1).....	108
FIGURA 43: PROJEÇÃO DOS PESOS DAS VARIÁVEIS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1); PARA CP3 E CP4	109
FIGURA 44: PROJEÇÃO PARA OS ESCORES PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1); PARA CP3 E CP4	109

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DOS COMPONENTES DOS SEDIMENTOS, DE ACORDO COM SUA ORIGEM. (POLETO, 2008).....	5
TABELA 2: CLASSIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS COM BASE NOS EFEITOS À BIOTA (FERGUSON, 1982); (POLETO, 2008).....	11
TABELA 3: REAGENTES COMUMENTE UTILIZADOS EM EXTRAÇÕES SIMPLES, PARCIAIS E SEQUENCIAIS EM SEDIMENTOS (RAURET, 1998; SAHUQUILLO ET AL., 2003; (RAO, SAHUQUILLO E SANCHEZ, 2008).....	18
TABELA 4: APLICAÇÃO DE EXTRAÇÃO PARCIAL COM HCL EM SEDIMENTOS	19
TABELA 5: VALORES GUIA DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS PARA ALGUNS METAIS TRAÇO ESTABELECIDOS PELO CCME E PELA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 344/2004.....	23
TABELA 6: ESTUDOS DE GEOQUÍMICA DE METAIS TRAÇO, UTILIZANDO PADRÕES GEOQUÍMICOS NO BRASIL E NO MUNDO	24
TABELA 7: COMPARAÇÃO ENTRE VALORES DE “BACKGROUND” GEOQUÍMICO PARA METAIS EM SEDIMENTOS. VALORES EM ($\mu\text{g g}^{-1}$), EXCETO PARA AL	26
TABELA 8: CLASSIFICAÇÃO DO ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO, DE ACORDO COM MÜLLER (1979).....	26
TABELA 9: CARACTERIZAÇÃO DAS UNIDADES DE PLANEJAMENTO E GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE (IGAM, 2010B; C; D; E; F; G)	32
TABELA 10: DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE E DATAS DE COLETA (IGAM, 2010A).....	34
TABELA 11: PROGRAMA DE DIGESTÃO EM FORNO MICRO-ONDAS PARA AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	37
TABELA 12: PROGRAMA DE AQUECIMENTO EM DMA PARA AMOSTRAS DE SEDIMENTO	39
TABELA 13: CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS DE OPERAÇÃO DO HG AAS PARA DETERMINAÇÃO DE AS EM SEDIMENTOS.....	40
TABELA 14: CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS DE OPERAÇÃO DO FS FAAS PARA OS ELEMENTOS SELECIONADOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	41
TABELA 15: CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA TDAAS PARA ESPECIAÇÃO DE HG EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	42
TABELA 16: ESPÉCIES DE HG LIBERADAS DE ACORDO COM O PROGRAMA DE AQUECIMENTO, NA ESPECIAÇÃO POR DMA	44
TABELA 17: CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS DE OPERAÇÃO DO FS FAAS, PARA DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS SELECIONADOS PARA EXTRAÇÃO A FRIO COM HCL 1 MOL L^{-1} EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	45
TABELA 18: VALORES DE BACKGROUND PARA SEDIMENTOS DA SUB-BACIA RIO GUALAXO DO NORTE (COSTA <i>ET AL.</i> , 2003).....	46
TABELA 19: COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS MAIORES DETERMINADOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1; $P < 0,05$ E $N = 19$)	56
TABELA 20: LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA HG, DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	56
TABELA 21: LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA AS, NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	60
TABELA 22: CONCENTRAÇÕES E RECUPERAÇÕES DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS SRM NIST 2711 (MONTANA SOIL), SRM NIST 2709 (SAN JOAQUIN SOIL) E GBW 08301 (RIVER SEDIMENT), EM FS FAAS, NAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE.....	65
TABELA 23: LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO, EQUAÇÃO DE REGRESSÃO E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA CADA ELEMENTO DETERMINADO (INMETRO, 2010)	65

TABELA 24: COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS POR OUTRAS PESQUISAS, PARA METAIS ANALISADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE.....	75
TABELA 25: LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO, EQUAÇÃO DE REGRESSÃO E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA CADA ELEMENTO DETERMINADO NA EXTRAÇÃO A FRIO COM HCL.....	77
TABELA 26: INDICAÇÃO EM CORES DA CLASSIFICAÇÃO DO ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO, DE ACORDO COM MÜLLER (1979)	83
TABELA 27: CLASSIFICAÇÃO REFERENTE AOS VALORES DE ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO E “BACKGROUND”, PARA AS, CR E CU, PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	84
TABELA 28: CLASSIFICAÇÃO REFERENTE AOS VALORES DE ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO E “BACKGROUND”, PARA HG, NI E ZN, PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	86
TABELA 29: CLASSIFICAÇÃO REFERENTE AOS VALORES DE ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO E “BACKGROUND”, PARA AL, FE E MN, PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3).....	87
TABELA 30: CLASSIFICAÇÃO REFERENTE AOS VALORES DE FATOR DE ENRIQUECIMENTO, COM RESPECTIVOS VALORES DE “BACKGROUND” PARA AS, CR, CU, HG E FE, PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3)	89
TABELA 31: CLASSIFICAÇÃO REFERENTE AOS VALORES DE FATOR DE ENRIQUECIMENTO, COM RESPECTIVOS VALORES DE “BACKGROUND” PARA MN, NI, PB E ZN, PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NOS PERÍODOS CHUVOSO (LOTE 1), INTERMEDIÁRIO (LOTE 2) E SECO (LOTE 3)	90
TABELA 32: RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA PARÂMETROS GEOQUÍMICOS E ECOTOXICOLÓGICOS DETERMINADOS PARA OS 3 LOTES DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO COLETADAS (PONTOS ONDE HOUVE VIOLAÇÃO DE PARÂMETROS E LIMITES ESTABELECIDOS)	91
TABELA 33: VALORES DE PESOS PARA 4 COMPONENTES PRINCIPAIS, PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE.....	94
TABELA 34: COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE CONSTITUINTES INORGÂNICOS E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE ($p < 0,05$ E $N=19$).....	98
TABELA 35: LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO, CONCENTRAÇÕES E RECUPERAÇÕES DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO GBW 08301 (RIVER SEDIMENT) PARA HG NA ESPECIAÇÃO POR DMA.....	101
TABELA 36: CONCENTRAÇÕES, DESVIO PADRÃO RELATIVO (DPR) E PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DETERMINADOS PARA HG, NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1).....	102
TABELA 37: PORCENTAGENS DAS ESPÉCIES DE HG NA ESPECIAÇÃO POR DMA, PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1).....	105
TABELA 38: COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE ESPÉCIES DE HG, CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDOS E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE ($p < 0,05$ E $N=19$)	110

LISTA DE ACRÔNIMOS

ABS	Absorbância
BHRD	Bacia Hidrográfica do Rio Doce
CCME	Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME – “Canadian Council of Minister of the Environment”)
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
CP	Componente Principal
CT	Contaminação por tóxicos
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
CV AAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Vapor Frio (CV AAS – “Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry”)
DMA	Analisador Direto de Mercúrio (DMA – “Direct Analyser Mercury”)
DPR	Desvio Padrão Relativo
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por chama (FAAS – “Flame Atomic Absorption Spectrometry”)
FE	Fator de Enriquecimento
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
FSA	Fração Silte-Argila
FS FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama Sequencial (FS FAAS – “Fast Sequential Flame Atomic Absorption”)
HG AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos (HG AAS – “Hydride Generation Atomic Absorption”)
HCA	Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA – “Hierarchical Cluster Analysis”)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	Espectrometria de Massas Induzida por Plasma (ICP-MS – “Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry”)

ICP OES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – “Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”)
IGAM	Instituto Mineiro de Gestão das Águas
Igeo	Índice de Geoacumulação
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MCR	Material Certificado de Referência
MO	Matéria Orgânica
PCA	Análise de Componentes Principais (PCA – “Principal Component Analysis”)
PCZ	Ponto de Carga Zero
PEL	Nível de efeito provável (PEL – “Probable Effect Level”)
PPC	Perda por Calcinação
TDAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Termodesorção (TDAAS - “Thermodesorption Atomic Absorption Spectrometry”)
TEL	Nível de efeito limiar (TEL – “Threshold Effect Level”)
UPGRH	Unidade de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US EPA – “United States Environmental Protection Agency”)
USGS	Serviço Geológico dos EUA (USGS – “United States Geological Services”)
VGQS	Valores Guia de Qualidade de Sedimentos

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE ACRÔNIMOS	IX
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 SEDIMENTOS.....	4
2.1.1 <i>Disponibilidade Ambiental dos Elementos</i>	6
2.1.2 <i>Importância do estudo de sedimentos na bacia</i>	8
2.2 CONTAMINAÇÃO DE SEDIMENTOS POR METAIS.....	9
2.2.1 <i>Metais Traço</i>	11
2.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS	16
2.3.1 <i>Preparo de amostras</i>	16
2.3.2 <i>Determinação e Quantificação de Elementos</i>	19
2.3.3 <i>Especiação de mercúrio</i>	20
2.4 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS	22
2.4.1 <i>Parâmetros Ecotoxicológicos</i>	22
2.4.2 <i>Parâmetros Geoquímicos</i>	23
Índice de Geoacumulação	25
Fator de Enriquecimento.....	27
2.5 ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS	28
3 - RELEVÂNCIA DO TRABALHO E OBJETIVOS	31
OBJETIVO GERAL	31
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 METODOLOGIA DE SELEÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	32
4.2 METODOLOGIA DE PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	35
4.2.1 <i>Materiais, Reagentes e Soluções</i>	35
4.2.2 <i>Caracterização das amostras e determinação dos constituintes inorgânicos</i>	35

4.2.2.1 <i>Digestão por forno Micro-ondas</i>	36
4.3 METODOLOGIAS DE ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	37
4.3.1 <i>Caracterização Físico-Química</i>	37
4.3.1.1 <i>Análise Granulométrica</i>	37
4.3.1.2 <i>Determinação do pH</i>	38
4.3.1.3 <i>Determinação do Teor de Matéria Orgânica</i>	38
4.3.2 <i>Análises Quantitativas</i>	38
4.3.2.1 <i>Determinação de Elementos Maiores por Fluorescência de Raio-X</i>	38
4.3.2.2 <i>Determinação de Hg por DMA</i>	39
4.3.2.3 <i>Determinação de As total por HG-AAS</i>	39
4.3.2.4 <i>Determinação das Concentrações Totais de Metais em Sedimento</i>	40
4.3.3 <i>Especiação de Mercúrio</i>	41
4.3.3.1 <i>Especiação Qualitativa de Hg por TDAAS</i>	41
4.3.3.2 <i>Especiação quantitativa de Hg por DMA</i>	43
4.3.4 <i>Parâmetros de Mérito – Limites de Detecção e Quantificação</i>	44
4.4 METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO A FRIO COM HCL 1 MOL L ⁻¹	45
4.5 METODOLOGIAS GEOQUÍMICAS PARA ANÁLISE DE CONTAMINAÇÃO	45
4.5.1 <i>Índice de Geoacumulação</i>	45
4.5.2 <i>Fator de Enriquecimento</i>	46
4.6 METODOLOGIAS QUIMIOMÉTRICAS	47
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	48
5.1.1 <i>Análise Granulométrica</i>	48
5.1.2 <i>Determinação do pH</i>	49
5.1.3 <i>Determinação do Teor de Matéria Orgânica</i>	51
5.2 ANÁLISES QUANTITATIVAS	53
5.2.1 <i>Elementos Maiores</i>	53
5.2.2 <i>Determinação de Hg por DMA</i>	56
5.2.3 <i>Determinação de As por HG FAAS</i>	60
5.2.4 <i>Determinação das Concentrações Totais de Metais</i>	64
5.2.5 <i>Comparação dos valores obtidos de metais maiores e traços com os valores obtidos para águas coletadas no mesmo período e disponibilizados no site do IGAM</i>	76
5.3 DISPONIBILIDADE AMBIENTAL: EXTRAÇÃO COM HCL 1MOL L ⁻¹	77
5.4 APLICAÇÃO DE ÍNDICES GEOQUÍMICOS PARA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO	83
5.4.1 <i>Índice Geoacumulação</i>	83
5.4.2 <i>Fator de Enriquecimento</i>	88
5.5 ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS	92
5.6 ESPECIAÇÃO DE MERCÚRIO	98

5.6.1 Especificação de Hg por TDAAS	99
5.6.2 Especificação de Hg por DMA.....	101
5.6.3 Análises Quimiométricas.....	106
6 – CONCLUSÕES.....	111
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
ANEXO A - PADRÕES DE HG PARA DIFERENTES ESPÉCIES QUÍMICAS EM TERMODESORÇÃO POR DMA	123
ANEXO B – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS	124
ANEXO C - TERMOGRAMAS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE, NO PERÍODO CHUVOSO (LOTE 1), POR TDAAS	141

1 - INTRODUÇÃO

A bacia Hidrográfica do Rio Doce (BHRD) apresenta uma significativa extensão territorial, cerca de 83.400 km², dos quais 86% pertencem ao Estado de Minas Gerais e o restante ao Estado do Espírito Santo. Ela abrange áreas de 228 municípios, sendo 202 em Minas Gerais e 26 no Espírito Santo e abriga uma população total da ordem de 3,1 milhões de habitantes (BRASIL, 2011).

O rio Doce, com uma extensão de 853 km, tem como formadores os rios Piranga e Carmo, cujas nascentes estão situadas nas encostas das serras da Mantiqueira e Espinhaço, onde as altitudes atingem cerca de 1.200m (BRASIL, 2011) (Figura 1).

Várias atividades econômicas são desenvolvidas em toda extensão da bacia, sendo as principais relacionadas à mineração, agropecuária, suinocultura e indústria alimentícia. A atividade de mineração inclui a exploração de ferro, alumínio, berilo, crisoberilo, mica e feldspato, além de atividades de garimpo de ouro. Indústrias metalúrgicas são encontradas na bacia, assim como atividades de silvicultura (IGAM, 2010a; b).

O uso do solo e das águas subterrâneas e superficiais com pouco ou nenhum controle tem causado diversos danos ao meio ambiente. A contaminação dos solos devido às atividades de mineração, aplicação de fertilizantes e aterros industriais e sanitários, associada ao lançamento de efluentes industriais e sanitários nas águas tem causado grandes impactos negativos à BHRD, sendo um dos principais a introdução de metais pesados no meio aquático. Essa introdução de metais é frequentemente verificada através das ações de monitoramento da qualidade das águas promovidas por instituições governamentais da esfera estadual em Minas Gerais. Assumindo-se que a qualidade da água é um fator limitante para o desenvolvimento econômico e social, torna-se clara a necessidade de uma quantificação do aporte de metais na BHRD, aliado a uma avaliação ambiental baseada em comparação com valores naturais desses metais, além de possíveis efeitos ecotoxicológicos. Estudos científicos que elucidem os ciclos geoquímicos dos principais poluentes são essenciais para se prever algum dano ao meio ambiente.

A preservação ambiental é uma das preocupações recentes da sociedade moderna, sendo a qualidade das águas um dos seus principais focos de interesse. O estabelecimento de leis ambientais busca manter ou resgatar a qualidade dos recursos naturais, sendo os instrumentos normativos nacionais mais importantes para a gestão de recursos hídricos as resoluções CONAMA nº 396/2008 e nº 430/2011. A primeira trata da classificação e diretrizes para o enquadramento dos corpos d'água, estabelecendo condições e padrões de lançamento de efluentes; a segunda estabelece classificação e diretrizes para o enquadramento das águas subterrâneas, com limites máximos permitidos de contaminantes em cada classe (CONAMA, 2008; 2011). Em Minas Gerais, os limites definidos nas classes de enquadramento dos corpos de água pelo Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM e Conselho Estadual de Recursos Hídricos - CERH, na Deliberação Normativa Conjunta nº 01/08, são utilizados como referência. A resolução CONAMA nº 344/2004 é a única no país a tratar de sedimentos, porém, estabelece as diretrizes e os procedimentos mínimos do material a ser dragado dos rios, sendo que a definição de limites de metais pesados e arsênio no material dragado baseia-se em publicações oficiais de valores guia de qualidade canadense e norte-americana (CCME, 1999a; CONAMA, 2004).

O "Projeto Águas de Minas", implantado em 1997 pela FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente), coordenado pelo IGAM (Instituto Mineiro de Gestão das Águas) tem contribuído enormemente com informações sobre a qualidade dos recursos hídricos no estado mineiro. Esse programa gerou um banco de dados com mais de 50 parâmetros de qualidade da água em vários pontos de todas as bacias hidrográficas do estado, tendo como uma de suas finalidades avaliar a presença de contaminantes microbiológicos, orgânicos e inorgânicos em água e sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Doce. O relatório anual de 2014 do IGAM mostrou que 22% das ocorrências de contaminantes tóxicos (CT) de média e alta intensidade foram devidas a As, em diversas bacias do estado de Minas Gerais, incluindo a do Rio Doce. Mesmo fato pode ser verificado para Pb e Zn, com 5% das ocorrências de CT média/alta, e Hg, com 1% (Igam, 2015). Porém, dados sobre a determinação de contaminantes em sedimentos na BHRD ainda são muito escassos. Alguns trabalhos em regiões e sub-bacias pertencentes a BHRD, envolvendo água e sedimentos são encontrados (Jordão *et al.*, 1996; Costa *et al.*, 2003; Jordão *et al.*,

2007; Varejão *et al.*, 2011), porém, estudos que englobem toda, ou grande parte, da BHRD são escassos. O último diagnóstico consolidado emitido pelo Ministério do Meio Ambiente revela os principais estudos desenvolvidos na Bacia Hidrográfica do Rio Doce, que abrangem geomorfologia, geologia e solos, não incluindo o estudo de sedimentos (BRASIL, 2005).

Figura 1: Hidrografia da Bacia Hidrográfica do Rio Doce (Fonte: <http://www.cprm.gov.br/alerta/site/municipios.html>)



2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Sedimentos

Sedimentos compõem o terceiro maior grupo de sólidos presentes na crosta terrestre, depois de rochas e solos. Muitos dos processos químicos e físicos que ocorrem em sedimentos são similares aos descritos para solos, porém com algumas diferenças. Uma razão para a diferença observada entre solos e sedimentos é o envolvimento íntimo desse último com a água, salgada ou doce. Essa água pode ser considerada como intersticial, contendo altas concentrações de íons metálicos, em comparação com as soluções de solo (Fergusson, 1982).

A formação de sedimentos envolve vários fenômenos diferentes, resultando em uma mistura variada de material sólido de origem natural e antropogênica, com espécies químicas representativas da mineralogia da bacia hidrográfica, atividades econômicas e urbanização (Poletto, 2008) (Tabela 1). Sedimentos provenientes de intemperismos de rochas e solos são basicamente compostos por argila, silte, areia, matéria orgânica e outras substâncias, em menores proporções, sendo depositados no fundo dos oceanos, rios, lagos e estuários. As partículas menores, como argilas, podem permanecer em suspensão por meses, dependendo das condições de corrente e turbulência da água. Elas são mais rapidamente depositadas em águas salgadas do que doces, devido a fenômenos de superfície. As partículas de argila podem estar negativamente carregadas na superfície, o que mantém outras partículas afastadas. Em águas salgadas, em presença de íons dissolvidos, cátions são adsorvidos na superfície das argilas, neutralizando a carga da partícula. Há então a desestabilização do colóide, permitindo sua coagulação (Fergusson, 1982).

As pesquisas que priorizam as investigações sobre metais presentes em sedimentos os consideram como um compartimento aquático ativo e determinante na redistribuição dessas espécies nesse meio (Cotta, Rezende e Piovani, 2006). Por não possuírem um caráter de biodegradação, os metais permanecem em ciclos biogeoquímicos globais, sendo as águas seus principais carreadores, podendo ocorrer acumulação em algum compartimento ambiental e desta forma oferecer danos a organismos vivos. Como se apresentam de diversas formas nos sistemas aquáticos (solúveis, complexados pela

matéria orgânica, associados a particulados em suspensão ou precipitados), os metais podem migrar de um compartimento a outro, através de processos de adsorção, complexação, precipitação e ainda assimilação biológica. A adsorção é geralmente o processo predominante, resultando na acumulação de metais nos sedimentos de fundo (Lima, 2008). No entanto, a capacidade dos sedimentos de adsorver e reter contaminantes depende de sua composição (Tabela 1). Para metais, a capacidade de adsorção está intimamente ligada à área superficial e propriedades das partículas (Figueiras, Lavilla e Bendicho, 2004).

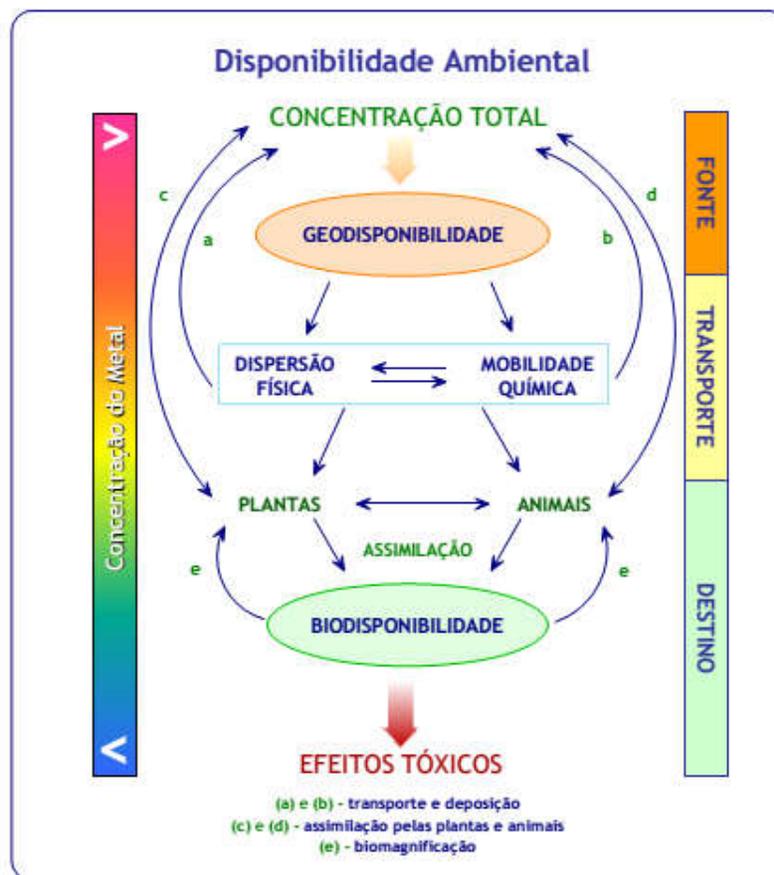
Tabela 1: Classificação dos componentes dos sedimentos, de acordo com sua origem. (Poletto, 2008)

Classificação	Características	Material formado	Fórmula química
Litogênico ou terrigênico	Com formação continental, é inerte na coluna d'água, formando deposições denominadas detríticas Partículas superficiais podem constituir importante sítio de adsorção de matéria orgânica e elementos traço	Quartzo e minerais argilosos	SiO_2 , $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, K_2Al_4 , $(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Hidrogênico	Formado na coluna d'água, quando o Kps do elemento é superado e ocorre precipitação	Minerais de Fe e Mn	$\text{FeO}(\text{OH})$, MnO_2 , FeS_2
Biogênico	Formado através da fixação de minerais pela biota	Calcita, aragonita, matéria orgânica entre outros	CaCO_3 , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ácidos húmicos e fúlvicos
Antropogênico	Formado a partir de processos produtivos industriais e agrícolas, lançamento de esgotos, entre outros	Minerais variados, argilas, areias, matéria orgânica, entre outros.	Compostos variados de acordo com ocupação e economia local

2.1.1 Disponibilidade Ambiental dos Elementos

Em ambiente aquáticos, por não apresentarem um único tipo de associação com a matriz do sedimento, os metais podem apresentar diferentes tipos de disponibilidade, conceito extremamente importante em uma avaliação ambiental. São três os tipos principais de disponibilidade ambiental: geodisponibilidade, mobilidade e biodisponibilidade; suas definições auxiliam no entendimento das possíveis influências físicas, químicas e biológicas em sistemas que envolvem sedimentos (Figura 2).

Figura 2: Diagrama da disponibilidade ambiental, modificado de Smith e Huyck (1999) *apud* Guimarães-Silva (2007)



A porção da concentração total de um elemento que pode ser liberada a partir de um material geológico para o ambiente é denominada geodisponibilidade. Sua ocorrência depende da suscetibilidade da rocha original ao intemperismo, assim como do tipo de mineral que a compõe. Tal suscetibilidade é uma função direta de propriedades dos minerais componentes, estruturas das rochas e geoquímicas das águas (Smith e Huyck,

1999). Dispersão física e mobilidade química são os processos que envolvem o transporte dos elementos geodisponíveis. A mobilidade química engloba a capacidade de movimento das espécies químicas após sua solubilização, devido às interações químicas com a superfície dos sedimentos. Essa mobilidade está diretamente ligada aos possíveis efeitos tóxicos dos elementos à biota.

A biodisponibilidade pode ser definida como a quantidade de determinada espécie química que se apresenta disponível para assimilação pela biota. Tal quantidade pode causar efeitos adversos, constituindo um pré-requisito para a toxicidade de um elemento específico (Newman e Jagoe, 1992; Smith e Huyck, 1999). A biodisponibilidade é controlada por três fatores: geoquímicos, como geodisponibilidade; químicos, como propriedades da matriz, especiação dos elementos, composição das águas; e biológicos, como assimilação por organismos vivos e tempo de exposição.

Os metais biodisponíveis encontram-se solubilizados, sendo esse fato favorecido principalmente por alterações de pH das águas na interface sedimento/água. Baixos valores de pH aumentam a solubilidade de metais complexados aos hidróxidos, assim como uma maior dureza da água (íons Ca^{2+} e Mg^{2+}) pode resultar em maior solubilização de metais. No entanto, se a salinidade for mais alta, as concentrações de metais solúveis são reduzidas devido à floculação da matéria orgânica particulada, associada ao efeito “salting-out” (precipitação de moléculas orgânicas complexas devido à alteração da força iônica do meio). Valores mais elevados de pH favorecem a partição de metais, através da precipitação de sedimentos de fundo ou formação de particulados em suspensão (Lima, 2008). Em resumo, a biodisponibilidade dos metais está associada aos processos de adsorção a partículas finas e ao comportamento de partição desses metais com a matéria orgânica.

Diversas pesquisas têm por objetivo o estudo de sedimentos para identificação de disponibilidade, distribuição e mobilidade de metais nos ambientes aquáticos. Filguerias e colaboradores (2004) verificaram o comportamento dos elementos Cd, Cr, Cu, Ni e Pb em sedimentos superficiais do Rio Louro, na Espanha, identificando as prováveis fontes de poluição para cada metal. A bacia de Brunette, no Canadá, foi alvo de estudo por Li e colaboradores (2009), por se tratar de uma região extremamente urbanizada, com impactos verificados para metais como Cu, Fe, Mn, Pb e Ni. Um grupo de pesquisadores

argentinos investigou a concentração de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn nos sedimentos do estuário de Bahia Blanca, empregando extração em fase única e técnicas quimiométricas para identificar o comportamento dos metais no compartimento. Os pesquisadores concluíram que o uso de extração em fase única aliada a quimiometria foi capaz de fornecer informações sobre a distribuição e disponibilidade desses metais em amostras ambientais na Bahia Blanca (Alvarez, M. B. *et al.*, 2011). Na Índia, a bacia Mahanadi foi pesquisada para determinação do risco ecológico associado a Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Pb e Cd, identificando alto risco ambiental para os quatro últimos (Sundaray *et al.*, 2011).

2.1.2 Importância do estudo de sedimentos na bacia

A investigação de águas e sedimentos em uma bacia hidrográfica constitui uma ferramenta fundamental para o controle da qualidade ambiental. Através de processos sistemáticos de estudo, pode-se realizar estimativas de concentrações pontuais e difusas de poluentes dispersos na bacia, levando em consideração variações espaciais e temporais (Poletto, 2008). No entanto, os dados obtidos de amostras de água são limitados, já que representam somente o momento da amostragem. Por essa razão, os dados obtidos por estudos de sedimentos são mais realistas, pois os contaminantes são muitas vezes retidos no compartimento, sofrendo menos variação ao longo do tempo, em comparação com a água.

A série histórica de dados divulgada pelo IGAM nos relatórios anuais de 2009 e 2010 mostrou que constantemente, desde 1999, a ocorrência de contaminação por tóxicos (CT) em águas superficiais da BHRD é afetada por metais pesados. Parâmetros como Pb, Cd, As, Hg e Cr influenciaram a frequência de ocorrência de CT média e alta na BHRD, sendo que em 2009, o As foi responsável por 14% e o Pb por 76% dessa frequência. De acordo com o relatório, algumas fontes desses compostos em Minas Gerais são, além das naturais de arsênio, as explorações de minério de ferro, ouro e gemas, as atividades agrícolas, sobretudo pelo uso de agroquímicos, e atividades industriais (como siderúrgica, têxtil e automobilística, dentre outras) (IGAM, 2010a; h). Fica clara assim a importância de se determinar a concentração de metais não apenas nas águas, mas também nos diversos compartimentos do meio aquático, em especial os sedimentos.

Vale ressaltar que a informação de concentração total de metais em sedimentos é bastante limitada quando se pretende avaliar ecotoxicidade e perigos à saúde humana. Para isso, são necessárias informações de espécies em que os metais se encontram ou ainda a disponibilidade deles em diferentes meios. Isso também torna possível a proposição de modelos de mobilidade e transformações destes nos diversos compartimentos do meio ambiente.

2.2 Contaminação de sedimentos por metais

Os metais em sedimentos são provenientes de intemperismos de rochas e solos, deposições atmosféricas e despejos de origem antropogênica. Através de sua capacidade de filtração, eles são acumulados no sedimento e remobilizados através de sistemas cíclicos complexos que envolvem fatores químicos, biológicos e hidrodinâmicos (Ramiro Pastorinho *et al.*, 2012). Os metais traço comumente encontrados incluem quantidades significativas de Cr, Cd, Cu, Mo, Ni, Co, Mn e Fe, dependendo da geologia associada ao local. Estes ocorrem geralmente adsorvidos às argilas e óxidos de Mn/Fe, ou ainda como complexos orgânicos de baixa solubilidade (Fergusson, 1982). O decréscimo de suas concentrações com a profundidade em perfil pode indicar processos de deposição recentes com contaminações, já que a profundidade está relacionada com a idade geológica do sedimento. Assim sendo, tem-se uma camada superficial que apresenta elevada porosidade, onde os sedimentos foram recentemente depositados e camadas mais consolidadas, com propriedades constantes ao longo do tempo (Fergusson, 1982; Poleto, 2008).

Os metais traço possuem a capacidade de se perpetuarem nos ambientes aquáticos, na forma adsorvida ou mesmo precipitados, ocasionando diversos impactos devido à cronicidade de efeitos adversos gerada por sua exposição prolongada, mesmo quando em baixas concentrações (Poleto, 2008), podendo afetar diretamente a biota. Tal classe de compostos persistentes no ambiente são de extrema importância no sistema sedimento, já que sofrem e promovem reações físico-químicas e biológicas. Quando em excesso no ambiente, esses metais traço operam efeitos adversos à biota, dependendo principalmente da espécie química na qual estão presentes, pH e potencial redox do meio, além da presença de ligantes (Poleto, 2008).

A análise de metais traço e suas formas químicas em sedimentos é de suma importância por três motivos básicos. Em primeiro lugar, partículas finas e matéria orgânica são os acumuladores naturais de elementos traço e suas formas orgânicas em sistemas hídricos. Uma grande fração da massa total destes elementos está associada aos sedimentos, principalmente nas frações granulométricas mais finas. Conseqüentemente, mesmo que a água contenha apenas pequenas quantidades desses elementos, materiais em suspensão e sedimentos podem conter concentrações altas (Filgueiras, Lavilla e Bendicho, 2004). Em segundo lugar, contribuição de fontes não pontuais, relacionadas a eventos intermitentes, podem ajudar na acumulação desses elementos no sedimento. Como resultado, os contaminantes podem não ser detectados em amostragens simples ou até mesmo periódicas, de águas superficiais. Sedimentos em ambientes deposicionais da bacia podem fornecer uma visão ampla do deslocamento da matéria particulada transportada pela corrente hídrica. Finalmente, quando combinada com análises de tecidos biológicos, a concentração de elementos traço em sedimentos fornece uma medida poderosa do potencial de bioacumulação em uma região específica.

Além de acumulados nas frações finas e matéria orgânica, os metais podem estar adsorvidos nos hidróxidos ou óxidos de ferro e manganês, ou ainda precipitados como carbonatos, sulfetos e hidróxidos. Esses metais adsorvidos não se encontram imediatamente disponíveis para o ambiente aquático; sua remobilização pode ser provocada por variações das características da água, como pH, potencial redox e salinidade, entre outros. Como resultado, em certas condições ambientais, os sedimentos tornam-se importantes fontes de poluição (Santos, Santos e Oliveira, 2008).

A capacidade dos sedimentos de reterem e adsorverem contaminantes depende de sua composição. Para metais, essa capacidade está relacionada com a área superficial e propriedades de partículas. Assim sendo, torna-se imprescindível conhecer não somente o conteúdo total dos metais no sedimento, mas também a disponibilidade deste metal para o meio aquático. Para tanto, a determinação de metais totais e disponíveis pode ser levada a cabo através de metodologias de extrações sequenciais, totais ou parciais.

A extração de metais do sedimento pode ser realizada para determinações tanto de teores totais quanto disponíveis, sendo ainda utilizadas em processos de especiação de constituintes de interesse (Arain *et al.*, 2008). A especiação é caracterizada pela determinação das diferentes espécies químicas em que um elemento pode ocorrer em uma matriz. A soma de todas essas espécies, inorgânicas e orgânicas, constitui a concentração total do elemento na amostra (Barra *et al.*, 2000).

Devido à complexidade da química ambiental associada a metais traço, as propriedades de seus compostos, de origem natural ou antropogênica, devem ser investigadas. Como a biodisponibilidade e os efeitos fisiológicos/toxicológicos dos metais traço dependem de sua forma química, o conhecimento de sua especiação e transformação no meio ambiente torna-se muito importante, necessitando de métodos adequados para a separação e determinação dos mesmos.

2.2.1 Metais Traço

Espécies inorgânicas estão intimamente ligadas à biosfera, através dos ciclos biogeoquímicos. Com algumas exceções (Ca, N, P, K e Na), a maioria das espécies inorgânicas estão presentes em níveis traço em solos e sedimentos (Fergusson, 1982). Os elementos podem ser divididos em essenciais e tóxicos, sendo que a toxicidade pode variar de acordo com a biota (Fergusson, 1982; Poleto, 2008) (Tabela 2).

Tabela 2: Classificação dos elementos químicos com base nos efeitos à biota (Fergusson, 1982); (Poleto, 2008)

Elementos essenciais		Elementos tóxicos
Macronutrientes	Micronutrientes	
C, Ca, K, N, Na, Mg, O, P, S	B, Co, Cr ³⁺ , Cu, Fe, I, Mn, Mo, Ni, Se, Zn	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cr ⁶⁺ , Hg, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, V.

Alumínio

O alumínio é um dos quatro elementos mais comuns em solos, sendo responsável, juntamente com o silício, pela estrutura cristalina dos seus minerais. Devido à sua alta reatividade, ele ocorre em solos quase exclusivamente na forma trivalente, Al³⁺, podendo estar complexado em substâncias orgânicas, como nos ácidos húmicos e

fúlvicos (Frankowski e Ziola-Frankowska, 2014). O alumínio apresenta fitotoxicidade moderada e baixa toxicidade para mamíferos (Mcbride, 1994).

Arsênio

Arsênio é o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre; um não-metal tóxico naturalmente presente em ambientes aquáticos e terrestres. Ele pode ser encontrado nas formas orgânica e inorgânica, sendo distribuído em diversas espécies químicas e podendo ser transformado pela ação de microorganismos, mudanças de condições geoquímicas ou ação em outros equilíbrios químicos afetados pela presença de outros íons (Fe^{3+} e S^{2-}) e compostos, como óxi-hidroxidos de Fe e Mn (Rezende, Costa e Windmüller, 2015).

O elemento está presente em mais de 200 minerais, formando arsenatos, arsenossulfetos, arsenitos, arsenetos, óxidos e arsênio elementar (Mandal e Suzuki, 2002). O valor médio reportado em sedimentos é inferior a 10 mg kg^{-1} , sendo as atividades antropogênicas a principal causa de contaminação de arsênio no ambiente (Larios *et al.*, 2012). Atividades mineradoras, fabricação de pesticidas e vidro e seu uso como conservante na indústria de madeira e couro são as principais fontes antropogênicas de contaminação por As, porém não são as únicas; atividades vulcânicas e volatilização do elemento constituem fontes naturais de introdução do mesmo no ambiente (Rezende, 2013).

Cobre

O cobre é um dos mais importantes micronutrientes essenciais para plantas e animais. Ele é um metal de transição, pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, cujo estado de oxidação mais comum é Cu^{II} . Extensa lista de minerais são formados com Cu, incluindo sulfetos, sulfatos, sulfossais, carbonatos e outros compostos, podendo ocorrer em ambientes redutores como Cu^0 (Alloway, 1990).

Por ser classificado como elemento essencial, ele possui toxicidade baixa, mas em altas concentrações pode adquirir propriedades tóxicas mais elevadas. Ele tem como fontes antropogênicas tintas especiais, fertilizantes em geral, algicidas, pigmentos, anodização de alumínio e indústrias de cerâmica (Poletto, 2008).

Chumbo

Pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, o Pb possui dois estados de oxidação estáveis, Pb^{II} e Pb^{IV} , com predominância ambiental do primeiro. O raio iônico do íon Pb^{2+} , de 124pm, o possibilita substituir íons K^+ (133 pm) em silicatos e Ca^{2+} (106 pm) em carbonatos e apatitas. Ele possui grande afinidade por S, sendo o principal mineral associado à galena (PbS) (Alloway, 1990).

O chumbo é classificado como um metal de alta toxicidade, sem efeitos benéficos à biota, possuindo efeito cumulativo nos organismos. Sua origem antropogênica é atribuída a soldas, baterias, tintas, gasolina, encanamentos, agrotóxicos e queima de combustíveis fósseis (Poletto, 2008).

Cromo

Metal de transição do grupo 6 da tabela periódica, o cromo ocorre em dois estados de oxidação mais comuns no ambiente, Cr^{III} mais estável, e Cr^{VI} . O cromo possui larga utilização em indústria, sendo produzido a partir do mineral cromita, um óxido misto de fórmula geral $FeO.Cr_2O_3$, contendo quantidades variadas de Mg e Al (Alloway, 1990). Ele é muito utilizado em indústrias metalúrgicas, de produtos químicos, ligas, chapeamento de veículos e curtume (Poletto, 2008).

A espécie trivalente é um micronutriente essencial para animais, provocando disfunções fisiológicas tanto em excesso quanto em deficiência, sendo considerada de baixa toxicidade. Em oposição, a espécie hexavalente é extremamente tóxica à biota, devido a seu alto poder de oxidação e sua alta mobilidade através das membranas celulares. Em seres humanos apresenta efeitos cumulativos, podendo provocar câncer. A galvanoplastia, indústria madeireira, tintas e os curtumes são as principais fontes antropogênicas de cromo.

Ferro

O ferro é essencial a todos os organismos, atuando como cofator em numerosas enzimas e compondo as hemoproteínas, apresentando baixa toxicidade para mamíferos e fitotoxicidade (Mcbride, 1994). Ele é um dos principais constituintes da crosta terrestre, sendo encontrado em muitos tipos de rochas, em concentrações elevadas. Seus principais minerais são a hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), siderita ($FeCO_3$), limonita

($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e pirita (FeS_2). Inúmeros outros minerais contêm ferro, sendo os mais expressivos e importantes para a química dos sedimentos os oxi-hidróxidos.

Manganês

Todas as rochas da crosta terrestre contêm manganês (ígneas, metamórficas e sedimentares), em concentrações muito maiores quando comparado a outros micronutrientes, com exceção do Fe. Ele pode apresentar vários estados de oxidação, de Mn^{II} a Mn^{VII} , mas os estados Mn^{II} , Mn^{III} e Mn^{IV} ocorrem em minerais através de combinações com oxigênio, carbonatos e sílica. Exemplos desses minerais são a pirolusita (MnO_2), rodocrosita (MnCO_3) e a rodonita (MnSiO_3), além de diversos outros óxidos e óxi-hidróxidos (Alloway, 1990).

O manganês é um elemento muito importante na civilização industrial, e também para a manutenção da vida. Seus minérios são extraídos em larga escala, sendo aplicados principalmente nas indústrias siderúrgicas e de materiais elétricos. Ele apresenta de baixa a moderada fitotoxicidade e moderada toxicidade a mamíferos (Mcbride, 1994).

Mercúrio

O Hg é um elemento do grupo 12 da tabela periódica, apresentando-se como líquido à temperatura ambiente, que pode ser encontrado nas formas inorgânica e orgânica, sendo os compostos organomercuriais de cadeia curta os mais tóxicos. Três estados de oxidação principais, Hg^0 , Hg_2^{II} e Hg^{II} , são verificados no ambiente, com ocorrência deste último mais comum em solos e sedimentos.

Embora mais de 20 minerais principais de Hg sejam conhecidos, a produção comercial é praticamente derivada do cinábrio, HgS . O Hg pode ocorrer naturalmente ainda formando sulfetos complexos com Zn, Fe e outros metais, em menor extensão. O cinábrio é um mineral resistente aos processos de oxidação e intemperismo naturais, sendo extremamente insolúvel em água. Essa característica faz com que ele seja disponibilizado para o ambiente principalmente por degradação mecânica de material particulado (Alloway, 1990).

No último século o Hg foi utilizado em diversas áreas, com grande declínio de atividades depois da descoberta de sua toxicidade, para formas orgânicas e inorgânicas. Agricultura, indústrias de cloro/soda, preparações dentárias, tintas e baterias são

algumas das áreas que estão abandonando sua utilização como matéria prima. Usos em lâmpadas fluorescentes e equipamentos de medição, como termômetros e eletrodos ainda são encontrados. Atualmente, a emissão antropogênica de Hg está centrada nas atividades de mineração de Hg, Au, Zn e Cu, queima de combustíveis fósseis, indústria de cloro/soda, lâmpadas fluorescentes e incineração de resíduos sólidos, praticada em alguns países (Alloway, 1990).

Níquel

Em ambientes naturais, o elemento níquel geralmente está presente em sua forma divalente, em variadas espécies químicas orgânicas e inorgânicas, dependendo das condições ambientais. Seus principais minerais englobam a millerite (NiS), minério vermelho de níquel (por exemplo o NiAs), e a pentlandita ((Ni,Fe)₉S₈) (CCME, 1999b). Por ser um metal muito utilizado em atividades humanas, suas fontes de contaminação antropogênica são diversas, incluindo indústrias químicas e de alimentos, materiais elétricos, mineração e siderurgia, entre outros, sendo um elemento altamente fitotóxico e moderadamente tóxico para mamíferos (Mcbride, 1994).

Zinco

O zinco é considerado um elemento traço essencial para homens, animais e plantas, aparecendo como componente de várias enzimas e cofatores (Alloway, 1990). Pertencente ao grupo 12 da tabela periódica, é um metal de transição, com estado de oxidação mais comum sendo o cátion Zn²⁺. Os minerais mais abundantes de Zn são os sulfetos spharelita e wurtzita, seguidos por carbonatos (smithsonita), silicatos (willemita), óxidos de Fe (zincita e franklinita), sulfatos (zincosita) e fosfatos (hopeita) (Alloway, 1990). Ele apresenta toxicidade média a baixa, tendo como fontes antropogênicas de contaminação as tintas especiais, materiais galvanizados, abrasão de veículos, óleos lubrificantes, fluidos hidráulicos e desgaste de pneus (Poletto, 2008).

2.3 Metodologias analíticas para determinação de metais traço em sedimentos

2.3.1 Preparo de amostras

Considerando os aspectos ambientais anteriormente descritos, torna-se de extrema importância a escolha e utilização de metodologias analíticas adequadas, que ofereçam amparo à avaliação da disponibilidade ambiental de elementos nos sedimentos da BHRD. A investigação analítica envolve uma série de etapas, sendo as principais a escolha das técnicas e métodos, amostragem, preparo da amostra, determinação do analito, avaliação e interpretação dos resultados (Krug, 2010). Todas as etapas são importantes para a garantia da qualidade do resultado final.

A amostragem é definida como uma retirada de determinada quantidade de material, que contenha o analito de interesse. Para amostras ambientais, essa quantidade corresponde a uma pequena porção do todo, passando a representá-lo. Esta constitui uma etapa crítica da investigação analítica, já que se for executada de forma errada, o resultado analítico não é justificável nem representativo, tornando-se incoerente (Leite, 2008). Com o desenvolvimento dos métodos de determinação, que permitem a utilização de massas de amostras menores, a amostragem passa a contribuir mais veementemente com a incerteza dos resultados, tornando-se uma etapa crítica (Krug, 2010).

Para que se possa determinar o analito na amostra, é necessário prepará-la de forma adequada, minimizando ao máximo possíveis contaminações. Amostras de sedimentos geralmente são secas, destorroadas e peneiradas, sendo em seguida, de acordo com a exigência da técnica de determinação, tratadas para que se realize a extração dos analitos de interesse da matriz. Nesse caso, os procedimentos de extração promovem a transformação das espécies inacessíveis na matriz original em espécies acessíveis para determinação por métodos analíticos convencionais ou instrumentais. A maioria das técnicas espectroanalíticas requer que a amostra se encontre na forma de solução, tornando necessária a etapa de decomposição. Dois procedimentos distintos podem ser empregados, dependendo do objetivo: a decomposição completa, com utilização de

ácidos agressivos, e a extração de frações específicas, geralmente mais branda (Guimarães-Silva, 2012). Para o estudo ambiental, deve-se lembrar que somente parte da concentração total, obtida através da decomposição completa, estará biodisponível.

A energia de micro-ondas tem sido utilizada com sucesso para a aceleração do processo de preparação de amostras, sendo eficiente devido ao aumento da temperatura na amostra (Krug, 2010). A digestão por micro-ondas constitui uma extração simples, que quando empregada, elimina as etapas de lavagem após cada extração, como as utilizadas nos métodos tradicionais de extração sequencial, reduzindo o tempo de bancada (Arain *et al.*, 2008). De acordo com alguns autores (Arain *et al.*, 2008; Alvarez, Monica B. *et al.*, 2011), o uso de extrações simples, como o micro-ondas, permite avaliar os constituintes inorgânicos em amostras de sedimentos com eficiência, sendo capaz de produzir respostas mais rápidas sobre a mobilidade e biodisponibilidade destes constituintes no meio ambiente. A legislação nacional também faz menção à utilização micro-ondas para extração de metais em amostras de sedimento, através de ataque com ácido nítrico concentrado. A metodologia proposta pela Resolução CONAMA nº344/2004 é correspondente ao método 3051 A da Agência de Proteção Ambiental norte-americana (USEPA).

As extrações podem ser realizadas com água, ácidos ou por fusão, de acordo com o analito de interesse (Leite, 2008). A extração sequencial envolve o tratamento de amostras de sedimentos com uma série de reagentes com o objetivo de liberar os constituintes de interesse da matriz. Sua principal vantagem é a especificidade de cada fase de extração, porém, a duração das análises pode variar de 18 a 51h (Rao, Sahuquillo e Sanchez, 2008). Nos últimos anos, estudos comparando extrações sequenciais e diversos tipos de extrações parciais, em sedimentos, tornaram-se recorrentes (Alvarez *et al.*, 2011; Arain *et al.*, 2008). Todos eles têm por objetivo provar que extrações parciais obtêm a mesma recuperação de constituintes de interesse nas amostras de sedimentos, em alguns casos sendo até melhores.

Extrações parciais em sedimentos são geralmente realizadas em uma única etapa, constituindo, portanto, procedimentos simples e seguros (Choi, Kim e Chon, 2012). Essas extrações são normalmente relacionadas à fração disponível de metais no sedimento

(Sahuquillo, Rigol e Rauret, 2003). Diversos reagentes podem ser utilizados, sendo os mais comuns o ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido acético e EDTA, em variadas concentrações, (geralmente baixas, menores que 1 mol L^{-1}), tempo de análise e temperatura (Tabela 3).

Tabela 3: Reagentes comumente utilizados em extrações simples, parciais e sequenciais em sedimentos (Rauret, 1998; Sahuquillo et al., 2003; (Rao, Sahuquillo e Sanchez, 2008)

Fração	Tipo de associação	Solução Extratora	Comentários
Solúvel em água		H_2O	Baixa capacidade tampão
Trocável	Espécies associadas por interação eletrostática fraca	Soluções de nitratos $0,1 - 1 \text{ mol L}^{-1}$ (NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) Soluções de cloretos $0,01 - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (AlCl_3 , BaCl_2 , MgCl_2) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 mol L^{-1} (pH7)	Capacidade tamponante dependente do pH do solo ou sedimento
Sensível a processos de acidificação	Espécies associadas a carbonatos	HNO_3 $0,43 - 2 \text{ mol L}^{-1}$ HCl $0,1 - 1 \text{ mol L}^{-1}$ CH_3COOH $0,1 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 1 mol L^{-1} (pH 5)	Soluções ácidas diluídas, inadequadas a solos e sedimentos com altos teores de carbonatos
Sensível a processos de complexação	Espécies associadas a fases não-silicáticas (trocáveis e matéria orgânica)	EDTA $0,01 - 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$	Soluções diluídas de agentes complexantes de sódio ou potássio
Redutível	Espécies associadas a oxí-hidróxidos de Fe e Mn	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ $0, 1 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,5; HNO_3) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Soluções de reagentes capazes de diminuir o potencial de redução
Oxidáveis	Espécies associadas à matéria orgânica e sulfetos	H_2O_2 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 2; HNO_3) NaClO $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,5)	Soluções de reagentes capazes de aumentar o potencial de redução

A extração parcial com HCl diluído é bastante utilizada para investigação de amostras ambientais, incluindo os sedimentos. Esse tipo de extração foi desenvolvido para ser capaz de extrair elementos da fração não-residual dos sedimentos, envolvendo metodologias que utilizam soluções diluídas de HCl em contato com amostras à temperatura ambiente (Duzgoren-Aydin *et al.*, 2011). Parâmetros experimentais da extração a frio com solução de HCl foram desenvolvidos com o passar dos anos, sendo em geral, concentrações entre 0,5 e 1 mol L⁻¹ as mais utilizadas em pesquisas ambientais envolvendo sedimentos (Tabela 4). Alguns pesquisadores acreditam que tal metodologia é capaz de extrair frações geoquímica e ambientalmente relevantes (Sutherland e Tack, 2008; Devesa-Rey, Díaz-Fierros e Barral, 2010), assim como apresentar melhor sensibilidade para realizar a distinção entre locais com baixas ou moderadas contaminações por metais (Larner *et al.*, 2008). Snape e colaboradores (2004) afirmam em seu estudo que a utilização da extração com HCl diluído pode não ser capaz de refletir a real biodisponibilidade dos metais em sedimentos, mas fornecer uma aproximação considerável.

Tabela 4: Aplicação de extração parcial com HCl em sedimentos

Solução extratora	Metais analisados	Referência
HCl 1:20 m/v	Sb, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Ag, Sn e Zn	Snape et al, 2004
HCl 0,5 mol L ⁻¹	Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn	Cook e Parker, 2006
HCl 0,5 mol L ⁻¹	Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	Sutherland e Tack, 2008
HCl 1N	Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	Devesa-Rey, 2010
HNO ₃ + HCl (4:1) HNO ₃ + HCl + HF (10:3:2) HCl 1 mol L ⁻¹ HCl 0,5 mol L ⁻¹	As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn	Duzgoren-Aydin et al, 2011
HCl 1 mol L ⁻¹	Cd, Cr, Cu, Pb e Zn	Choi, Kim and Chon, 2012

2.3.2 Determinação e Quantificação de Elementos

A determinação de metais e metaloides nas mais diversas matrizes tem sido realizada por diversas técnicas, como Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS),

Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), Espectrometria de Massas com Plasma Induzido (ICP-MS) e, exclusivamente para a análise de Hg, Espectrometria de Absorção Atômica por Vapor Frio (CV AAS) e a Análise Direta de Mercúrio (DMA).

A FAAS pode ser aplicada a 68 elementos em uma variedade de matrizes, sendo capaz de determinar concentrações na ordem de mg L^{-1} . A técnica apresenta elevada robustez, seletividade e baixos custos de análise quando comparada a outras técnicas atômicas (Projahn, 2004). Sua sensibilidade para determinações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ é limitada, o que levou ao surgimento de vários arranjos com o intuito de aumentá-la (Matusiewicz, 1997). Nesta ótica, a Espectrometria de Absorção Atômica em Chama Sequencial (FS FAAS) foi desenvolvida, mantendo-se as vantagens da FAAS, aumentando sua sensibilidade e introduzindo a determinação multi-elementar, diminuindo o tempo de análise e o consumo de amostra (Projahn, 2004). A técnica de FS FAAS é ideal para determinação de elementos na faixa de concentração de mg L^{-1} e pode ser empregada para a amostragem direta por suspensão, o que simplifica a etapa de pré-tratamento da amostra, diminui o tempo de análise, os riscos de contaminação e de perda dos analitos (Welz e Sperling, 1999); (Sneddon, Farah e Farah, 1993); (Miranda e Pereira, 2009).

2.3.3 Especificação de mercúrio

O elemento mercúrio vem sendo estudado ao longo dos anos devido à sua elevada toxicidade, tanto nas formas orgânicas quanto nas inorgânicas. Até o momento nenhuma função essencial ao organismo humano, em qualquer concentração, é conhecida para esse metal. As espécies inorgânicas de mercúrio compreendem o Hg elementar (Hg^0), íons como Hg_2^{2+} , e Hg^{2+} . Já as espécies orgânicas de cadeia curta apresentam maior toxicidade, sendo a principal o metil-mercúrio, CH_3Hg^+ . Essas espécies de cadeia curta, como metil, etil e propil-Hg, possuem uma maior mobilidade através das membranas celulares, razão pela qual possuem elevada toxicidade. Tal mobilidade permite que essas espécies sofram bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, representando uma ameaça real para a biota e os seres humanos (Lázaro et al, 2013; Carrasco et al, 2011).

A mobilidade e reatividade do mercúrio são diretamente dependentes da forma como o elemento é encontrado no ambiente. Fatores como pH, temperatura, teores de matéria orgânica, concentrações de Fe, Mn, S, P e C podem afetar a sua distribuição, principalmente em solos e sedimentos (Selin, 2009). Sendo assim, o conhecimento das espécies de mercúrio presentes nos sedimentos é de extrema importância, permitindo explicar seu comportamento quanto a sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade.

A baixa concentração naturalmente encontrada nas matrizes ambientais e a alta toxicidade do Hg impulsionou o desenvolvimento de técnicas sensíveis para sua determinação (Soares, 2015). Tradicionalmente, a quantificação de Hg total vem sendo feita por geração de hidretos ou vapor frio e detecção por espectrometria de Absorção Atômica. Quando são necessários menores limites de detecção (análise de águas por exemplo), a espectrometria por fluorescência atômica é a técnica de detecção mais utilizada, muitas vezes com uma etapa de amalgamação como pré-concentração antes da detecção.

A técnica de termodessorção acoplada à espectrometria de absorção atômica, TDAAS, foi usada inicialmente para prospecções geoquímicas e determinações quantitativas do metal, e há algum tempo vem sendo também utilizada para especificação do Hg em amostras sólidas (Biester e Scholz, 1997; Sladeck e Gustin, 2003; Shuvaeva, Gustaytis e Anoshin, 2008), devido às diferentes temperaturas em que as espécies são liberadas da matriz (Windmoller et al, 1996). A quantificação nesta técnica, embora possível, apresenta dificuldades principalmente relacionadas à construção de uma curva analítica. Estudo recentemente publicado demonstrou a utilização da TDAAS para quantificação de Hg em solos tropicais (Soares *et al*, 2015). Equipamentos que utilizam o princípio da termodessorção para quantificação têm sido encontrados comercialmente, como o DMA-80 (do inglês *Direct Mercury Analyser*) e o Analizador de Mercúrio da AMA-254 da LECO. A técnica baseia-se na decomposição térmica da amostra para liberação do Hg, seguida de etapas de amalgamação, termodessorção e quantificação por absorção atômica. O DMA é muito utilizado para determinação do Hg total, mas estudos recentes começam a utilizá-lo na especificação das formas organo-mercuriais (Maggia *et al.*, 2009; Fernandez-Martinez e Rucandio, 2013), tornando possível a quantificação dessas espécies.

2.4 Avaliação da Qualidade de Sedimentos

2.4.1 Parâmetros Ecotoxicológicos

Características físico-químicas das substâncias, assim como sua quantidade e tempo de exposição, são responsáveis pela capacidade de produzir um efeito adverso sobre um organismo vivo. Aspectos relativos à particularidade e individualidade inter e intra-espécies das substâncias também devem ser considerados (Poletto, 2008).

Valores guia de qualidade de sedimentos (VGQS) são importantes ferramentas para predição de contaminação nessa matriz. Embora não sejam valores definitivos de toxicidade, sendo associados a muitos requisitos, estes podem ser utilizados para identificar áreas que possam apresentar potenciais efeitos adversos à biota (Hübner, Astin e Hebert, 2009).

Vários países e províncias, no intuito de estabelecer valores que fossem condizentes com as realidades regionais, determinaram VGQS, como EUA, Austrália/Nova Zelândia, Hong Kong, Noruega, Holanda e Canadá. No Brasil, a Resolução CONAMA nº344/2004 estabeleceu critérios e VGQS para sedimentos a serem dragados e dispostos em águas nacionais, baseando-se principalmente nas normas canadense e americana (Tabela 5).

A norma canadense instituída pelo *Canadian Council of Minister of the Environment* (CCME) estipula dois valores de referência principais: TEL (“threshold effect level”) é definido como o limiar abaixo do qual provavelmente não se observa efeito adverso à biota, correspondente ao Nível 1 da legislação nacional, e PEL (“probable effect level”) o valor acima do qual provavelmente será observado efeito adverso à biota, correspondendo ao Nível 2 (CCME, 1999a; Hübner, Astin e Hebert, 2009; Almeida, 2010). Concentrações observadas entre TEL e PEL são interpretadas como efeitos adversos ocasionais. Em uma escala internacional, os VGQS do tipo TEL/PEL são os mais utilizados, principalmente os estabelecidos pelo CCME (Hübner, Astin e Hebert, 2009).

Os valores de TEL e PEL foram estabelecidos através de observações empíricas transformadas em séries históricas, formando um banco de dados sobre níveis de contaminação em sedimentos e respostas biológicas. Foram considerados ainda os valores de “background” de metais em sedimentos, testes de toxicidade com adições de metais aos sedimentos e critérios de qualidade para matrizes como água, tecidos de

organismos vivos, solos e comunidades bentônicas. Por apresentarem incertezas em relação à biodisponibilidade dos contaminantes nos sedimentos e possíveis efeitos de misturas de poluentes, os VGQS devem ser utilizados com cuidado (Basílio, 2005).

Tabela 5: Valores Guia de Qualidade de Sedimentos para alguns metais traço estabelecidos pelo CCME e pela Resolução CONAMA nº 344/2004

Elemento	TEL ou Nível 1 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	PEL ou Nível 2 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	--	--
As	5,9	17
Cd	0,6	3,5
Cr	37,3	90
Cu	35,7	197
Fe	--	--
Hg	0,17	0,486
Mn	--	--
Ni	18	35,9
Pb	35	91,3
Zn	123	315

2.4.2 Parâmetros Geoquímicos

Por se tratar de um compartimento ambiental onde o enriquecimento por metais traço pode ocasionar riscos à biota, o estabelecimento de padrões comparativos para sedimentos, em termos de concentrações relativas é necessário (Lima, 2008). Dessa maneira, os padrões geoquímicos que relacionam as concentrações de contaminantes e valores de “background” natural do local podem ser estabelecidos.

Diversos índices e fatores foram desenvolvidos ao longo de décadas de pesquisa na área geoquímica, que se destinam a estudar, na maioria das vezes, sedimentos e solos. A geoquímica de metais traço em sistemas hídricos nacionais e internacionais tem sido estudada a vários anos, sendo os padrões geoquímicos mais comumente utilizados o Índice de Geoacumulação e Fator de Enriquecimento (Tabela 6).

Tabela 6: Estudos de geoquímica de metais traço, utilizando padrões geoquímicos no Brasil e no mundo

Área de Estudo	Metais Quantificados	Padrões Geoquímicos calculados	Referência
Estuários Chineses	Cu, Co, Ni, Pb, Zn, Cd, K, Na, Fe, Mn, Al, Ca, Mg	Fator de enriquecimento (FE)	(Zhang e Liu, 2002)
Lago Paranoá, Brasil	Zn, Ti, Ni, Cr, Be, Cu, Y, Ba, V, Sr	Índice de geoacumulação (Igeo), Índice de Enriquecimento do Sedimento (IES)	(Moreira e Boaventura, 2003)
Estuário do Rio Yangtze, China	Al, Cu, Pb e Zn	FE	(Feng <i>et al.</i> , 2004)
Golfo de Taranto, Itália	Al, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn	Igeo	(Buccolieri <i>et al.</i> , 2006)
Estuário Tamaki, Nova Zelândia	Cu, Pb, Zn e Cd	FE, Igeo, Grau de contaminação modificado (mC _d)	(Abrahim e Parker, 2008)
Estuário Santos-São Vicente, Brasil	Cd, Co, Hg, Ni, Pb, Zn, Fe, Al, Cr	FE	(Hortellani <i>et al.</i> , 2008)
Rio Kaoping, Taiwan	Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V, Zn	FE	(Chen e Selvaraj, 2008)
Rio Tisza, sudeste europeu	Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Fe, Mn	FE	(Sakan <i>et al.</i> , 2009)
Rio Haraz, Irã	Cu, Zn, As, Cd, Pb, Fe, Ni, Cr, Co, Sr	Igeo, FE, Índice de poluição (I _{poll})	(Nasrabadi <i>et al.</i> , 2010)
Estuário do Rio Pearl, China	Al, Fe, Ca, K, Li, Mg, Mn, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	FE	(Qi <i>et al.</i> , 2010)
Rios e estuários da Baixada Santista, Brasil	As, Br, co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sb, Ta, Th, U, Zn e alguns elementos terras raras	FE	(Silva <i>et al.</i> , 2011)
Rio Anllóns, Espanha	K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, cu, Na, As, Zr	FE	(Devesa-Rey, Diaz-Fierros e Barral, 2011)
Bacia do Rio Seversky Donets, Ucrânia	Ag, As, cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn,	FE	(Vystavna <i>et al.</i> , 2012)
Lagoa costeira Ria de Aveiro, Portugal	Cd, Pb, Cr, Cu, Zn	Igeo, FE	(Ramiro Pastorinho <i>et al.</i> , 2012)
Bacia do Rio Paracatu, Brasil	Al, Fe, Mn, K, Mg, Ca, Ba, Cu, Cr, Co, Zn, Hg e Pb	Igeo	(Mulholland, Boaventura e Araujo, 2012)
Bacia do Rio Sergipe, Brasil	Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Fe, Al	Igeo, FE	(Silva <i>et al.</i> , 2012)
Estuário do Rio Minho, Portugal	Al, As, Cr, Cu, Hg, Li, Pn, Sn e Zn	FE	(Mil-Homens <i>et al.</i> , 2013b)

Índice de Geoacumulação

A acumulação de espécies químicas nas superfícies de partículas, acentuada nas frações detríticas, é denominada geoacumulação (Lima, 2008). Diversas pesquisas na área ambiental, (Buccolieri *et al.*, 2006; Mulholland, Boaventura e Araujo, 2012; Ramiro Pastorinho *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2012) nas quais sedimentos são estudados, utilizam o Índice de Geoacumulação - Igeo, definido inicialmente por Müller (1979). O índice estabelece uma razão entre as concentrações locais de metais contidos nos sedimentos e um valor de referência tomado como padrão, ou valor de “background” (Equação 1), originalmente definidos para rochas pelo trabalho de Turekian e Wedepohl (1961):

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_m}{1,5 \times C_{bg}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

C_m = concentração medida do metal m no sedimento;

C_{bg} = concentração assumida como “background”, para o metal m.

1,5 = fator que minimiza as possíveis variações dos valores de background para determinado metal no ambiente, assim como pequenas influências antropogênicas

Diversos organismos de proteção ambiental estabeleceram valores limites de metais traço a serem encontrados nos compartimentos aquáticos, incluindo sedimentos. O valor de “background” é considerado aquele que corresponde à abundância natural do elemento, sem ter sofrido influência de origem antropogênica. As denominações limiar (“threshold”) e nível de base, ou “baseline”, são também utilizadas; o primeiro está associado ao valor superior da variação de concentração, em relação ao background, quando já se verificam tipos de risco à biota. O segundo refere-se a uma escala local, na qual o “baseline” é a menor concentração do elemento encontrada em uma região específica (Lima, 2008). Os valores de “background” são obtidos a partir de sedimentos isentos ou com poluição negligenciável; amostras de perfis de fundo, preferencialmente alcançando o período pré-industrial podem ser utilizadas. Vários trabalhos foram desenvolvidos no intuito de estabelecer valores de “background” para sedimentos, sendo alguns valores estabelecidos, principalmente para sedimentos marinhos (Turekian e Wdepohl, 1961; Costa *et al.*, 2003; Moreira e Boaventura, 2003; Buccolieri

et al., 2006; Mulholland, Boaventura e Araujo, 2012; Zhao *et al.*, 2012). A diferença entre os valores é acentuada em alguns casos (Tabela 7).

Tabela 7: Comparação entre valores de “background” geoquímico para metais em sedimentos. Valores em ($\mu\text{g g}^{-1}$), exceto para Al

Autores	Al (%)	Cr*	Co*	Cu*	Hg*	Mn*	Pb*	Zn*
(Zhao <i>et al.</i> , 2012)	--	--	--	25	--	600	20	71
(Mulholland, Boaventura e Araujo, 2012)	5,0	53	--	26	106	500	22	57
(Buccolieri <i>et al.</i> , 2006)	3,7	81	--	47	0,07	1528	59	97
(Moreira e Boaventura, 2003)	--	81	--	40,25	--	--	--	48,7
(Costa <i>et al.</i> , 2003)	1,8	28	2,1	8,0	0,19	1290	5,2	15
(Turekian e Wdephol, 1961) ^a	8,0	90	19	45	0,4	850	20	95

* Valores em ($\mu\text{g g}^{-1}$)

^a rochas sedimentares, camada “Shales”

A utilização de valores de “background” determinados para cada região de estudo é uma alternativa para a utilização de valores médios mundiais, e vem sendo pesquisada nos últimos anos (Costa *et al.*, 2003; Mil-Homens *et al.*, 2013b). Esses valores levam em consideração a variabilidade geoquímica natural da região, de acordo com diferentes formas e características de rochas e sedimentos. O uso de “backgrounds” mundiais pode resultar em interpretação equivocada de dados de padrões geoquímicos de qualidade para dada localidade (Silva *et al.*, 2012).

Sete classes compõem o índice de geoacumulação (Tabela 8), variando do não poluído ao extremamente poluído, que corresponde a um enriquecimento de 100 vezes em relação ao valor de “background” postulado.

Tabela 8: Classificação do índice de geoacumulação, de acordo com Müller (1979)

Valor do índice	Classe	Qualidade do sedimento
≤ 0	0	Não poluído
0 – 1	1	Não poluído a moderadamente poluído
1 – 2	2	Moderadamente poluído
2 – 3	3	Moderadamente a fortemente poluído
3 – 4	4	Fortemente poluído
4 – 5	5	Fortemente a extremamente poluído
> 5	6	Extremamente poluído

Fator de Enriquecimento

O cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) de metais traço em sedimentos constitui uma importante ferramenta para a verificação da qualidade dos sedimentos, através da quantificação do impacto antropogênico no meio aquático. Geralmente, ele é dividido em duas faixas de valores; a menor relaciona diretamente o metal analisado como sendo de origem natural e a superior estabelece o metal como oriundo de outras fontes, incluindo as antropogênicas.

Assim como observado para o Igeo, o FE é calculado através de uma razão entre a concentração do elemento no sedimento e seu “background” natural (Zhang e Liu, 2002; Feng *et al.*, 2004) (Equação 2). No caso do FE, um elemento de referência, tratado como normalizador é inserido no cálculo, no intuito de balancear as variações mineralógicas dos sedimentos (Qi *et al.*, 2010).

$$FE = \frac{M_{sed}}{R_{sed}} / \frac{M_{bg}}{R_{bg}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

M_{sed} = concentração medida do metal M no sedimento;

R_{sed} = concentração do elemento normalizador R no sedimento;

M_{bg} = concentração assumida como “background”, para o metal M;

R_{bg} = concentração assumida como “background” do elemento normalizador R.

A técnica de normalização é utilizada para separar os metais de variabilidade natural dos metais que estão associados à acumulação nos sedimentos por atividades modernas da humanidade. A normalização de sedimentos para metais traço utiliza a concentração de elementos como Al, Fe, Li, Y, entre outros, além de parâmetros como matéria orgânica e granulometria (Chen e Selvaraj, 2008).

Relações metal/Fe e metal/Al são muito constantes em materiais crustais, particularmente em rochas associadas às bacias hidrográficas, permitindo a identificação de despejos metálicos antropogênicos. Apesar das semelhanças, o uso do Al como elemento normalizador possui vantagens sobre o Fe. A fração aluminossilicato tem papel dominante nas fases ligantes do sedimento (argilas), enquanto que frações contendo Fe frequentemente podem conter sulfetos e óxidos de Fe de origem

antropogênica. O Al é um elemento conservativo largamente utilizado para compensar tanto variações granulométricas como em composição, e sua acumulação nos sedimentos através de ação antropogênica é um fenômeno raramente observado (Chen e Selvaraj, 2008).

2.5 Análises Quimiométricas

A disponibilidade e mobilidade de elementos traço, em matrizes como os sedimentos, podem ser investigadas através de extrações totais, parciais ou sequenciais, que fornecem informações valiosas somente se forem planejadas e executadas primorosamente, com resultados interpretados de maneira adequada. Em estudos ambientais, a quantidade de dados gerada torna necessária a aplicação de técnicas estatísticas capazes de transformá-los em informação mais acessível (Neto, Scarminio e Bruns, 2003). A essa aplicação dá-se o nome de quimiometria.

A utilização das ferramentas quimiométricas incluem dois objetivos principais: selecionar e/ou definir as melhores condições para as medidas experimentais, e facilitar a interpretação dos dados químicos visando a obtenção do máximo de informação possível (Miller e Miller, 1993). Nesse contexto, três tipos principais de técnicas podem ser explicitadas: planejamento e otimização de experimentos; reconhecimento de padrões através de métodos de análise exploratória e classificação; e calibração multivariada (Neto, Scarminio e Bruns, 2006).

Uma das principais preocupações no estudo de sedimentos é a identificação das fontes dos elementos traço, em particular a diferenciação entre antropogênicas e naturais. Existem várias técnicas quimiométricas que objetivam contribuir com a visualização e interpretação dos dados experimentais, como a determinação do coeficiente de correlação, PCA, análise de fator e métodos "N-way". Essa última é ainda pouco utilizada em análises de sedimentos, mas apresenta um futuro promissor (Abollino *et al.*, 2011; Giacomino *et al.*, 2011).

Semelhanças e diferenças entre amostras podem ser explicitadas através da utilização de métodos quimiométricos, com o intuito de agrupá-las e classificá-las, que podem ser divididos em dois grupos principais: os métodos supervisionados e não supervisionados de reconhecimento de padrões (Ferreira, 2015). Este último grupo também é conhecido

como método de análise exploratória de dados, compreendendo a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA, do inglês Hierarchical Cluster Analysis) e a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis).

Com a finalidade de classificar amostras quanto às suas similaridades é utilizada a HCA, com o intuito de maximizar a homogeneidade interna dentro dos grupos de amostras e maximizar a heterogeneidade entre os grupos de amostras. Nesta análise, a similaridade entre as amostras é verificada através do cálculo das distâncias métricas entre elas em um espaço multidimensional, sendo a distância Euclidiana uma das mais utilizadas (Ferreira, 2015). Para a elucidação completa dos agrupamentos de amostras de acordo com sua similaridade, torna-se necessária a definição de um método hierárquico, ou critério de agrupamento. Os mais comumente utilizados são o método simples ou KNN (do inglês K^{th} Nearest Neighbor), método completo, método da média, método centróide ou K_{means} e método de Ward, sendo este último o mais utilizado. Os resultados fornecidos pela análise de HCA são denominados dendogramas, expressando graficamente a distância (similaridade) entre as amostras.

A PCA constitui um método de análise de dados multivariados poderosa e versátil, podendo ser utilizada para revelar relações entre amostras e variáveis, detectar valores anômalos (“outliers”), identificar e quantificar padrões, entre outros (Bro e Smilde, 2014). É um método que possibilita projetar dados multivariados em um espaço de menor dimensão, sem que as relações entre eles sejam afetadas, reduzindo a dimensionalidade do espaço original, sendo fundamentado no conceito de correlação entre as variáveis (Ferreira, 2015). Havendo correlações significativas entre as variáveis de um conjunto de dados, um número menor de novas variáveis será capaz de descrever a informação original. Essas novas variáveis são obtidas através de combinações lineares das variáveis originais, denominadas componentes principais (CP's) ou autovetores.

A análise de PCA pode ser dividida em 4 partes: os dados originais, os escores, os “loadings” e os resíduos. A visualização e interpretação da análise é dependente do tipo de dados e do campo de aplicação dos mesmos (Bro e Smilde, 2014). Matematicamente, a PCA pode ser descrita como a decomposição da matriz de dados originais em duas matrizes, uma de escores e uma matriz ortogonal de “loadings”, ou pesos. Os escores

expressam as relações entre as amostras, enquanto os pesos as relações entre as variáveis.

De uma forma geral, a PCA pode ser vista como uma transformação dos dados, sendo necessário o pré-processamento dos mesmos. O método de centrar os dados na média e o escalamento pelo desvio-padrão são os tipos de pré-processamento mais comuns, e quando aplicados juntos correspondem ao autoescalamento dos dados. Existem diversos métodos de pré-processamento sendo sua utilização dependente da natureza do conjunto de dados estudado (Bro e Smilde, 2014).

3 - Relevância do Trabalho e Objetivos

O presente estudo tem por finalidade contribuir com informações sobre concentrações dos elementos Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nos sedimentos coletados em diferentes pontos da Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Os dados obtidos serão relacionados quanto a parâmetros de qualidade de sedimentos, na tentativa de contribuir com a avaliação ambiental, associada aos metais determinados.

Diante dessas considerações, descreve-se como objetivos geral e específicos deste trabalho:

Objetivo Geral

- Avaliar características físicas e químicas de sedimentos de rios da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, procurando identificar possíveis contaminantes inorgânicos, assim como suas fontes.

Objetivos Específicos

- Caracterizar os diferentes sedimentos coletados por análises de pH, teor de matéria orgânica, análise granulométrica e fluorescência de raios-x;
- Determinar as concentrações totais dos metais selecionados através de técnicas de FS FAAS, HG AAS para As e DMA para Hg;
- Avaliar a disponibilidade ambiental dos constituintes inorgânicos selecionados através de extração parcial com HCl 1 mol L⁻¹;
- Avaliar a contaminação dos sedimentos da BHRD por metais e As, utilizando parâmetros geoquímicos de classificação quanto à qualidade;
- Aplicar técnicas quimiométricas para estabelecer correlações entre a concentração dos metais no sedimento, buscando verificar possíveis fontes e possibilidades de acúmulo nos mesmos;
- Analisar os sedimentos da BHRD para especiação de Hg por TDAAS e DMA.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Metodologia de Seleção dos pontos de Amostragem

A Bacia Hidrográfica do Rio Doce possui 6 unidades de planejamento e gestão de recursos hídricos – UPGRH, estabelecidas e padronizadas através da Deliberação Normativa DN nº 06/2002 e DN nº 36/2010 (Cerh, 2002; 2010). Cada UPGRH apresenta uma identidade regional caracterizada por aspectos físicos, econômicos e políticos (Tabela 9).

Tabela 9: Caracterização das unidades de planejamento e gestão de recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Doce (Igam, 2010b; c; d; e; f; g)

Designação da UPGRH	Quantidade de municípios	População aproximada (habitantes)	Área de drenagem (km ²)	Principais Atividades
DO1 – Rio Piranga	69	700.000	17.571,37	Pecuária extensiva (principalmente bovina) Agricultura – Café e hortifrutí Atividades Minerais
DO2 – Rio Piracicaba	21	733.000	5.681,51	Siderurgia Celulose Mineração de Fe Monocultura de eucalipto
DO3 – Rio Santo Antônio	29	182.000	10756,89	Pecuária extensiva (principalmente bovina) Silvicultura
DO4 – Rio Suaçuí Grande	48	591.000	21.555,32	Pecuária Agricultura – cana de açúcar e milho
DO5 – Rio Caratinga	29	283.000	6.677,62	Agricultura – Café e hortifrutigranjeiros Pecuária
DO6 – Rio Manhuaçu	32	306.000	9.189,06	Pecuária Agricultura – Café

As unidades DO1, DO2 e DO4 foram selecionadas para o desenvolvimento deste trabalho, de acordo com a diversidade de atividades antropogênicas existentes. Essas unidades compreendem um total de 19 rios monitorados pelo IGAM, com 46 pontos de amostragem. Desses 46 pontos, foram selecionados 19 para coleta de sedimentos de acordo com dados de monitoramento da qualidade de águas do IGAM, ou seja, pontos

Tabela 10: Descrição dos pontos de amostragem de sedimento na Bacia Hidrográfica do Rio Doce e datas de coleta (Igam, 2010a)

UPGRH	Código	Descrição do ponto de amostragem	Latitude	Longitude	Data da coleta		
					Lote 1	Lote 2	Lote 3
DO1	RD001	Rio Piranga na cidade de Piranga	S 20°41'18,00"	W 43°18'08,00"	03/10/2011	02/04/2012	02/07/2012
	RD004	Rio Xopotó próximo a sua foz no Rio Piranga	S 20°47'07,00"	W 43°06'57,00"	03/10/2011	02/04/2012	02/07/2012
	RD007	Rio Piranga na cidade de Porto Firme	S 20°40'18,00"	W 43°05'30,00"	03/10/2011	02/04/2012	02/07/2012
	RD009	Rio do Carmo em Monsenhor Horta	S 20°20'60,00"	W 43°19'05,00"	05/10/2011	03/04/2012	11/07/2012
	RD013	Rio Piranga a jusante de Ponte Nova	S 20°22'59,00"	W 42°54'08,00"	05/10/2011	04/04/2012	04/07/2012
	RD018	Rio Casca no distrito de Águas Férreas	S 20°05'53,00"	W 42°37'47,00"	05/10/2011	04/04/2012	04/07/2012
	RD019	Rio Doce a montante da foz do Rio Casca	S 20°01'18,00"	W 42°45'08,00"	05/10/2011	04/04/2012	04/07/2012
	RD021	Rio Matipó a jusante da cidade de Raul Soares	S 20°04'35,00"	W 42°27'58,00"	05/10/2011	04/04/2012	04/07/2012
	RD023	Rio Doce a montante da comunidade de Cachoeira dos Óculos	S 19°45'35,00"	W 42°29'06,00"	07/10/2011	06/04/2012	06/07/2012
DO2	RD025	Rio Piracicaba na cidade de Rio Piracicaba	S 19°56'21,00"	W 43°10'48,00"	06/10/2011	04/04/2012	06/07/2012
	RD026	Rio Piracicaba a jusante da cidade de João Monlevade	S 19°50'04,00"	W 43°07'38,00"	06/10/2011	05/04/2012	06/07/2012
	RD027	Rio Santa Bárbara na localidade de Santa Rita das Pacas	S 19°48'36,00"	W 43°14'00,00"	06/10/2011	05/04/2012	06/07/2012
	RD029	Rio Piracicaba a jusante do Rio Santa Bárbara em Nova Era	S 19°46'00,00"	W 43°02'39,00"	06/10/2011	05/04/2012	06/07/2012
	RD031	Rio Piracicaba em Timóteo, a montante da ETA ACESITA	S 19°31'33,00"	W 42°39'28,00"	07/10/2011	06/04/2012	06/07/2012
	RD034	Rio Piracicaba a jusante de Coronel Fabriciano	S 19°31'48,00"	W 42°36'09,00"	07/10/2011	06/04/2012	06/07/2012
DO4	RD035	Rio Doce a jusante de Coronel Fabriciano	S 19°29'19,00"	W 42°19'39,00"	07/10/2011	06/04/2012	06/07/2012
	RD040	Rio Corrente Grande próximo de sua foz no Rio Doce	S 19°01'14,00"	W 42°09'45,00"	13/10/2011	12/04/2012	12/07/2012
	RD045	Rio Doce a jusante da cidade de Governador Valadares	S 18°51'36,00"	W 41°50'01,00"	13/10/2011	12/04/2012	12/07/2012
	RD053	Rio Doce a jusante do Rio Suaçuí Grande, em Turmiritinga	S 18°58'10,00"	W 41°38'49,00"	17/10/2011	16/04/2012	16/07/2012

Para amostragem de sedimentos foram escolhidas áreas de remanso, onde a menor energia do sistema fluvial favorece o depósito de material mais fino e, portanto, de maior interesse para avaliação ambiental do comportamento dos elementos químicos. Um total de três coletas foram realizadas: outubro de 2011 (estação chuvosa), abril (estação chuvosa/seca) e julho (estação seca) de 2012, compreendendo períodos de cheia e seca dos rios da bacia. Todas as coletas foram realizadas pelo IGAM. Cerca de 1kg de amostras de sedimentos superficiais foram coletadas em cada segmento fluvial, de acordo com as recomendações do USGS (Shelton e Capel, 1994), utilizando um amostrador tipo concha manufaturado no laboratório, e sendo acondicionadas em frascos plásticos. As amostras de sedimento foram encaminhadas para o laboratório, logo após a coleta, sendo mantidas refrigeradas a 4°C até o momento da análise.

4.2 Metodologia de Preparo das Amostras de Sedimento

4.2.1 Materiais, Reagentes e Soluções

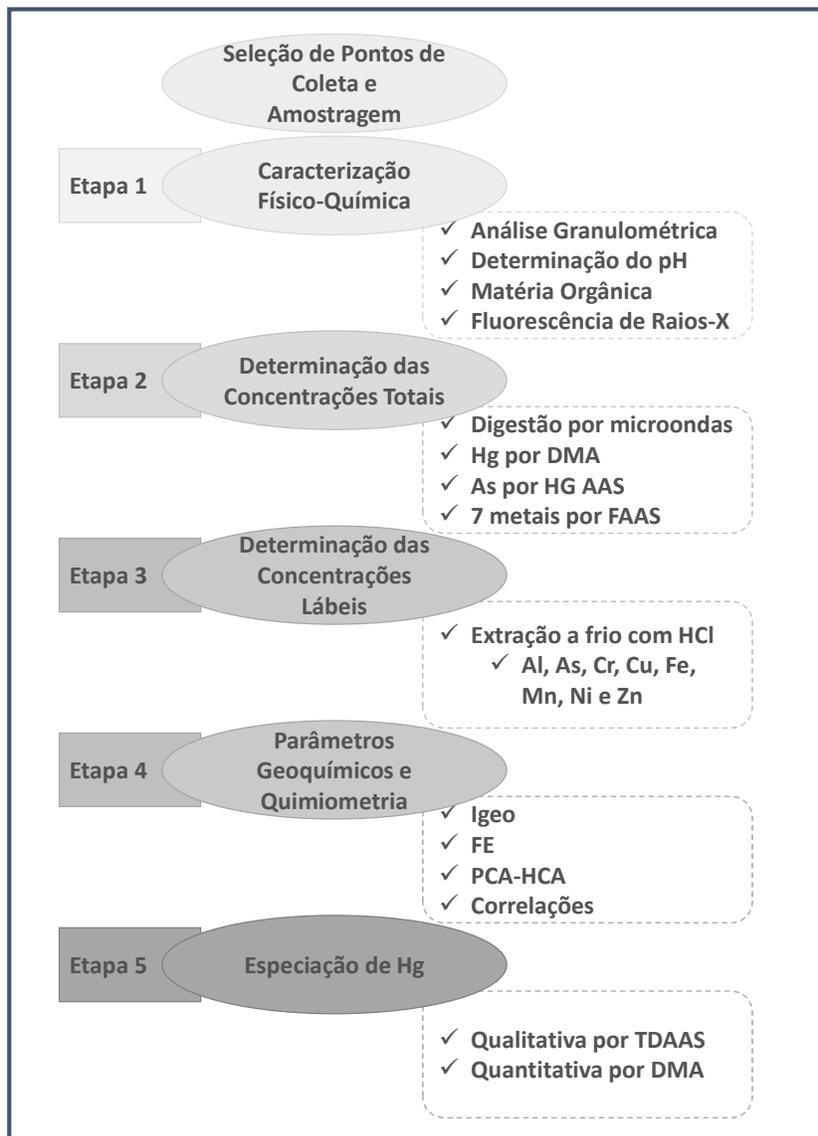
Todas as vidrarias e materiais plásticos utilizados ao longo do trabalho foram previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 10% v/v por no mínimo 24 horas, sendo posteriormente lavadas com água destilada e deionizada. Todos os reagentes utilizados para preparação de soluções foram de alto grau analítico; também foi utilizada água purificada em sistema Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩcm, Millipore Direct-Q3, Molsheim, França). As curvas analíticas para a quantificação dos elementos foram preparadas após diluição de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de cada analito. Três materiais de referência certificados, SRM NIST 2711 (Montana Soil), SRM NIST 2709 (San Joaquin Soil) e GBW 08301 (River Sediment), foram analisados para avaliação da exatidão dos procedimentos.

4.2.2 Caracterização das amostras e determinação dos constituintes inorgânicos

A caracterização e determinação dos constituintes inorgânicos nas amostras de sedimento coletadas na BHRD foi dividida em cinco etapas, sendo elas: (1) caracterização físico-química, (2) determinação das concentrações totais dos constituintes inorgânicos, (3) determinação das concentrações lábeis dos constituintes

inorgânicos, (4) análises geoquímicas e quimiométricas dos dados obtidos da etapa 2 e (5) especiação qualitativa e quantitativa de mercúrio (Figura 4).

Figura 4: Fluxograma das etapas realizadas no estudo dos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Doce



4.2.2.1 Digestão por forno Micro-ondas

A metodologia de digestão das amostras de sedimento baseou-se em trabalhos da literatura (Vieira *et al.*, 2005; Rezende, 2013) utilizando um forno micro-ondas fechado com cavidade da Milestone, modelo ETHOS 1. No frasco de Teflon® foram pesados 200 mg de amostra, sendo adicionados em seguida 6,0 mL de água régia. Após um repouso

de 30 minutos, adicionaram-se 2,0 mL de peróxido de hidrogênio ao frasco, seguido de 2,0 mL de HF, fechou-se e submeteu-se ao processo de digestão (Tabela 11).

Tabela 11: Programa de digestão em forno micro-ondas para amostras de sedimento

Etapas	Potência (W)	Pressão (Pa)	Rampa (min)	T (°C)	Patamar (min)
1	800	30	10	120	5
2	800	30	8	200	15
Ventilação					30

Encerrado o programa de digestão, os frascos foram deixados em repouso até alcançarem a temperatura ambiente, sendo então abertos, com as soluções transferidas para frascos de polietileno previamente descontaminados. Adicionou-se 1,0 g de ácido bórico, seguido de repouso por 30 minutos para completa solubilização. Em seguida, os frascos foram avolumados para 50 mL. As amostras foram analisadas em triplicata, juntamente com os três materiais de referência certificados. A fração < 63 µm foi submetida à determinação de concentrações totais de constituintes inorgânicos, já que esta fração contém os principais carreadores geoquímicos naturais e antropogênicos, acumulando as maiores concentrações de metais.

4.3 Metodologias de Análise das Amostras de Sedimentos

4.3.1 Caracterização Físico-Química

4.3.1.1 Análise Granulométrica

Assim que chegaram ao laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente em bandejas plásticas previamente descontaminadas, para posterior análise granulométrica. Nesta etapa, cerca de 500 g das amostras foram peneiradas em dois diferentes tamanhos de partículas (< 2,0 mm, fração areia, e fração < 63 µm) em peneirador elétrico Bertel e peneiras A Bronzinox, até que a massa de cada fração fosse constante. Foram assim calculados os percentuais de cada fração para uma avaliação granulométrica.

4.3.1.2 Determinação do pH

A determinação de pH das amostras de sedimento foi efetuada segundo Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) em água e solução de KCl, em uma proporção de 10 g de sedimento para 25 mL de solução (Embrapa, 1997). As medidas de pH foram determinadas com pHmetro digital Marte, modelo MB-10, e eletrodo de vidro combinado EPC-70, calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. As estimativas de ponto de carga zero (PCZ) e capacidade de troca catiônica (CTC) foram calculadas para as amostras, conforme proposto por (Keng e Uehara, 1974).

4.3.1.3 Determinação do Teor de Matéria Orgânica

O carbono orgânico foi determinado por equipamento Perkin Elmer, modelo Analisador Elementar CHNS/O 2400 Série II. Aproximadamente 2,0 mg da amostra de sedimento na fração < 63 µm foi submetida à combustão em atmosfera de O₂, sendo reduzida a CO₂, H₂O e N₂. Em seguida, os gases foram separados por coluna cromatográfica e assim detectados por detector de condutividade térmica. A porcentagem de matéria orgânica foi obtida através da multiplicação do resultado de carbono orgânico por um fator de 1,724. Este valor é utilizado admitindo-se que, na composição média do húmus, o carbono participe com 58% (Embrapa, 1997).

4.3.2 Análises Quantitativas

4.3.2.1 Determinação de Elementos Maiores por Fluorescência de Raio-X

As amostras de sedimento na fração < 2 mm secas foram trituradas e encaminhadas para o laboratório de fluorescência de raios-x do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, onde o equipamento Philips – PANalytical Modelo MagiX com amostrador automático PW 2540 e tubo de Rh 2,4 kW foi utilizado. Para a preparação das pastilhas utilizou-se 1 g da amostra, 6 g do fundente (tetraborato de lítio e metaborato de lítio 1:1) e 0,090 g de brometo de lítio. Foram determinadas as porcentagens dos elementos Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na, K e P, em função de seus respectivos óxidos representativos.

4.3.2.2 Determinação de Hg por DMA

A determinação de Hg total foi realizada utilizando-se um analisador direto de mercúrio, DMA-80, da Milestone. O instrumento não requer nenhum pré-tratamento da amostra, é igualmente utilizado para materiais líquidos ou sólidos e possui limite de detecção na ordem de ppb. O princípio de funcionamento baseia-se na queima da amostra, retenção do Hg em um amalgamador de ouro, termodessorção da amálgama e detecção por espectrometria de Absorção Atômica.

As amostras foram analisadas em triplicata, sendo pesadas em recipientes de Ni, com variação de massa de 80 a 200 mg, e submetidas ao programa de aquecimento (Tabela 12). A curva de calibração foi obtida em meio aquoso, em soluções padrão de Hg em HNO₃ 2% (v/v), a partir de uma solução estoque 1000 µg L⁻¹ Merck (Darmstadt, Alemanha) com medidas de absorção realizadas a 257 nm. Para avaliação da exatidão das medidas, um material de referência, o GBW-08301 (River Sediment), foi analisado.

Tabela 12: Programa de aquecimento em DMA para amostras de sedimento

Etapa	Rampa (s)	Patamar (s)	Temperatura (°C)
Secagem	30	--	200
Decomposição Térmica	30	120	750

4.3.2.3 Determinação de As total por HG-AAS

Um espectrômetro de absorção atômica em chama acoplado a um gerador de hidretos (HG AAS), Varian SpectrAA 220FS (Figura 5), foi utilizado para determinação de As, sendo as melhores condições de operação do equipamento ajustadas (Tabela 13). Usando como referência o método analítico para determinação de As em águas, foram realizadas modificações, tais como aumento da concentração de NaBH₄ e redução da concentração de HCl, com a finalidade de tornar o método adequado para amostras de sedimentos.

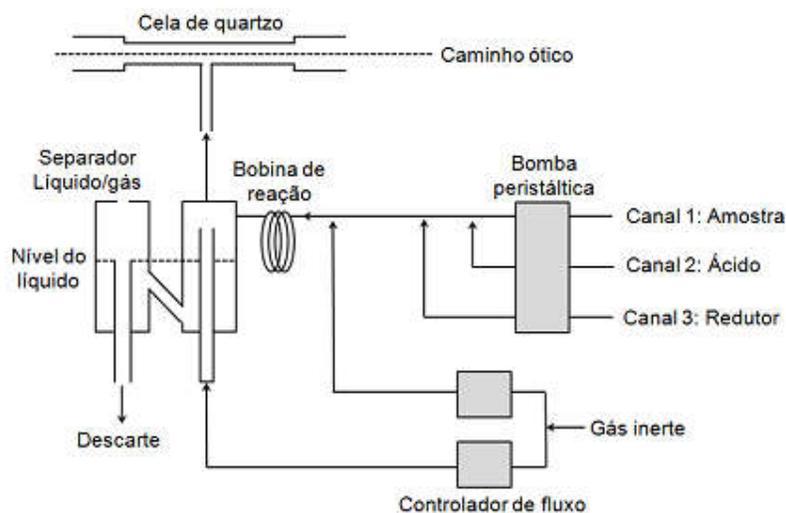
O extrato obtido na digestão ácida foi submetido a uma etapa de pré-redução, na qual adicionou-se à amostra uma alíquota de solução de tiouréia preparada em HCl pH 2, resultando em uma concentração final de tiouréia igual a 0,10% m/v. Esta solução foi deixada em contato, por mínimo de 1 hora, até o momento da análise. As condições

instrumentais aplicadas foram: solução de NaBH_4 2% m/v em NaOH 0,5% m/v como agente redutor; solução HCl 50% v/v como ácido carreador e Argônio como gás carreador. As determinações foram realizadas em triplicata da digestão, juntamente com os três materiais de referência certificados.

Tabela 13: Condições instrumentais de operação do HG AAS para determinação de As em sedimentos

Elemento	λ (nm)	Chama (L min^{-1})	Fenda (nm)	Corrente (mA)	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)
As	193,7	Ar/Acetileno 12,90/1,80	0,5	10,0	0-50,00

Figura 5: Esquema do gerador de hidretos usado da determinação de As (modificado de Brodie *et al* (1983))



A curva analítica foi obtida através de diluições sucessivas de solução padrão de As em HNO_3 5% (v/v), a partir de uma solução estoque $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ Merck (Darmstadt, Alemanha), sendo reproduzidas as condições de pré-redução (adição de solução de tiouréia), para minimização de efeito de matriz.

4.3.2.4 Determinação das Concentrações Totais de Metais em Sedimento

Foram investigados 7 constituintes inorgânicos no sedimento coletado, no que se refere a determinações totais: Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn. As determinações foram procedidas

empregando um espectrômetro de absorção atômica em chama sequencial (FS FAAS) Varian AA240FS. As melhores condições instrumentais foram ajustadas para cada elemento determinado (Tabela 14). As determinações foram realizadas em triplicata da digestão, juntamente com os três materiais de referência certificados. As curvas analíticas para FS FAAS foram obtidas através de diluições sucessivas de soluções padrão, em HNO₃ 5% (v/v).

Tabela 14: Condições instrumentais de operação do FS FAAS para os elementos selecionados para determinação das concentrações totais em amostras de sedimentos

Elemento	λ (nm)	Chama (L min ⁻¹)	Fenda (nm)	Corrente (mA)	Faixa Linear (mg L ⁻¹)
Al	309,3	N ₂ O/Acetileno 11,00/7,55	0,5	7,5	0-160,00
Cr	357,9	N ₂ O/Acetileno 10,30/7,13	0,2	6,0	0-4,00
Cu	324,8	Ar/Acetileno 13,50/2,00	0,5	5,0	0-4,00
Fe	248,3	Ar/Acetileno 13,50/2,00	0,2	10,0	0-100,00
Mn	279,5	Ar/Acetileno 13,50/2,00	0,2	5,0	0-4,00
Ni	232,0	Ar/Acetileno 13,30/2,10	0,2	5,0	0-4,00
Zn	213,9	Ar/Acetileno 13,50/2,00	1,0	5,0	0-1,00

4.3.3 Especificação de Mercúrio

4.3.3.1 Especificação Qualitativa de Hg por TDAAS

As amostras da fração < 63 μ m foram submetidas à análise por termodessorção acoplada a absorção atômica por chama, TDAAS, com condições de operação específicas para a especificação (Tabela 15). O princípio da técnica baseia-se no aquecimento da amostra em um forno, a uma razão de 33°C por minuto, atingindo 550 a 600°C, partindo da temperatura ambiente. As diferentes espécies de mercúrio que possam estar presentes em uma amostra são vaporizadas em diferentes temperaturas, sendo cada uma detectada separadamente. Os vapores são carregados por uma corrente de N₂, a uma vazão de 200 mL min⁻¹ e conduzidos a uma cela de um detector por absorção atômica (Windmöller, 1996; Valle *et al.*, 2005; Durão Júnior, 2010). Foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica CG Analytical, modelo GBC 932 AA, acoplado a um

forno de termodessorção (Figura 6). As massas de amostras analisadas variaram de 0,5 a 2,0 g, em duplicata.

Os termogramas são os registros obtidos com a aplicação da técnica, e relacionam unidades de absorvância com tempo de análise da amostra. Para a conversão dos termogramas em curvas de ABS x Temperatura, é necessária a digitalização dos dados e integração das curvas, realizada através dos programas Digitizeit® e ORIGIN Pro version 8®, respectivamente. A diferenciação entre Hg^0 , Hg^{2+} e, eventualmente, tipos de ligação de Hg^{2+} presente nas amostras foi realizada por comparação dos perfis de termodessorção destas com perfis de padrões de mercúrio (Figura 7).

Tabela 15: Condições de operação da TDAAS para especificação de Hg em amostras de sedimentos

Parâmetro	Condição
Comprimento de Onda	253,7 nm
Largura da Fenda	0,5 nm
Corrente da Lâmpada de Catodo Oco	3,0 mA

Figura 6: Desenho esquemático da Termodessorção acoplada à absorção atômica – TDAAS (modificado de (Windmöller, 1996)

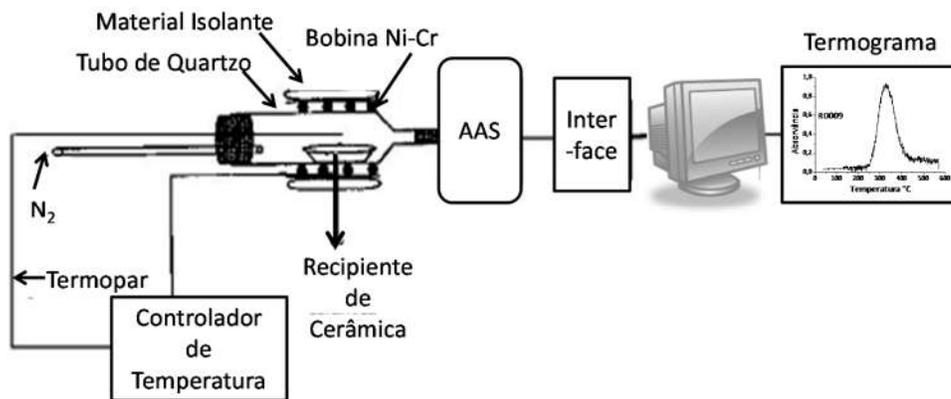
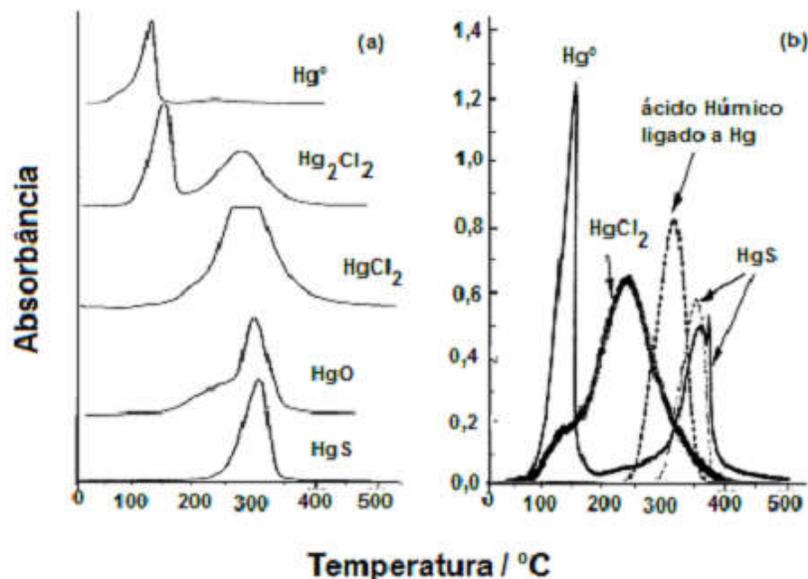


Figura 7: Perfis de padrões de Hg para TDAAS ((Windmüller, 1996) (a) e Biester e Scholz, 1997 (b))



4.3.3.2 Especificação quantitativa de Hg por DMA

A especificação de Hg por DMA baseia-se nas diferentes faixas de temperatura nas quais diversas espécies de Hg são liberadas (Windmüller, 1996). Comparando-se o resultado obtido com os valores encontrados para Hg total, pode-se inferir sobre algumas condições da espécie de Hg presente na amostra. Nove patamares de temperatura foram avaliados: 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C. Em cada faixa de temperatura, a mesma amostra era submetida ao processo de aquecimento, retenção do Hg em um amalgamador de ouro, termodessorção da amálgama e detecção por AAS, permanecendo em cada patamar de temperatura por 3 minutos. Aproximadamente 0,0300 g de cada amostra foi submetida ao programa de aquecimento, em triplicata. A curva analítica e a avaliação da veracidade foram realizadas de acordo com o descrito no item 4.3.2.2.

Trabalho anterior (Windmüller *et al.*, 2013), utilizando o mesmo equipamento, preparou e analisou amostras de padrões de mercúrio com o objetivo de verificar as faixas de temperatura de termodessorção de diferentes tipos de compostos de Hg liberados à diferentes temperaturas (Anexo A). Foram utilizados os sais $HgCl_2$, Hg_2Cl_2 , $HgSO_4$ e HgS ,

além de Hg⁰, para o preparo dos padrões, dos quais os autores obtiveram as faixas de termodessorção para cada um (Tabela 16).

Tabela 16: Espécies de Hg liberadas de acordo com o programa de aquecimento, na especiação por DMA

Faixa de temperatura	Espécie de Hg liberada
50 – 150°C	Hg ⁰ e Hg ₂ ²⁺
200 – 250°C	Hg ²⁺
Acima de 300°C	Hg ²⁺ ligado a enxofre, orgânicos e/ou inorgânicos

4.3.4 Parâmetros de Mérito – Limites de Detecção e Quantificação

Para todos os resultados obtidos por DMA, FS FAAS e HG AAS, foram calculados os limites de detecção e quantificação do método, de acordo com guia do INMETRO (2010). O limite de detecção (LD) é definido como a menor quantidade do analito presente na amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada (Equação 3). Já o limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de analito que pode ser determinada com nível aceitável de precisão e tendência (Equação 4).

$$LD = \bar{X} + t_{(n-1,1-\alpha)} \cdot S \quad \text{Equação 3}$$

$$LQ = \bar{X} + 10S \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

\bar{X} = média dos brancos analisados;

t = valor da distribuição t de Student, dependente do tamanho da amostra (n) e do grau de confiança (α);

S = desvio-padrão dos brancos analisados

Na quantificação por DMA, o branco utilizado para o cálculo de LD e LQ correspondeu à leitura dos recipientes de Ni vazios. Foram realizadas 10 leituras em sequência, porém com recipientes diferentes, garantindo a independência dos brancos.

Nas medições realizadas para FS FAAS e HG AAS foram considerados os brancos obtidos nas extrações por micro-ondas. Cada rodada de extrações das amostras de sedimento

gerava um branco de amostra, totalizando ao final de cada lote analisado 7 brancos independentes.

4.4 Metodologia de Extração a Frio com HCl 1 mol L⁻¹

A metodologia de extração a frio com solução de HCl 1 mol L⁻¹ foi baseada no procedimento descrito no trabalho de Devesa-Rey e colaboradores (2010). Em tubos de centrifuga de 50 mL previamente descontaminados foram pesados 1,0000 g de amostra de sedimento, sendo adicionados 20 mL de solução de HCl 1 mol L⁻¹. Os tubos foram acondicionados em um banho termostático translacional e submetidos à agitação durante 4 horas, a temperatura ambiente. Em seguida, os tubos contendo as amostras foram centrifugados a 3000 rpm por 20 minutos, sendo o sobrenadante recolhido e analisado para determinação dos metais Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn por FS FAAS e o metaloide As por HG AAS, tendo sido ajustadas as melhores condições instrumentais de determinação para cada elemento (Tabela 17). Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Tabela 17: Condições instrumentais de operação do FS FAAS, para determinação dos elementos selecionados para extração a frio com HCl 1 mol L⁻¹ em amostras de sedimentos

Elemento	λ (nm)	Chama (L min ⁻¹)	Fenda (nm)	Corrente (mA)	Faixa Linear (mg L ⁻¹)
Al	309,3	N ₂ O/Acetileno 10,20/7,45	0,5	7,5	0-160,00
As	193,7	Ar/Acetileno 12,90/1,80	0,5	10,0	0-50,00*
Cr	357,9	N ₂ O/Acetileno 10,30/7,13	0,2	6,0	0-4,00
Cu	324,8	Ar/Acetileno 13,50/2,00	0,5	5,0	0-4,00
Fe	248,3	Ar/Acetileno 13,30/2,20	0,2	10,0	0-16,00
Mn	279,5	Ar/Acetileno 13,50/2,00	0,2	5,0	0-4,00
Ni	232,0	Ar/Acetileno 13,30/2,10	0,2	5,0	0-4,00
Zn	213,9	Ar/Acetileno 13,50/2,00	1,0	5,0	0-1,00

*Curva preparada em $\mu\text{g L}^{-1}$

4.5 Metodologias Geoquímicas para Análise de Contaminação

4.5.1 Índice de Geoacumulação

O índice de geoacumulação constitui um dos parâmetros utilizados com o intuito de definir a contaminação por metais em sedimentos, através da comparação da

concentração atual com níveis considerados pré-industriais, ou naturais, conhecidos como “background”. Com o intuito de reduzir possíveis diferenças nos valores de “background” em escala regional, para esta pesquisa optou-se por utilizar valores estabelecidos por estudo realizado por Costa e colaboradores (2003), na sub-bacia do Rio Gualaxo do Norte (Tabela 18). O Rio Gualaxo do Norte possui sua nascente no município de Ouro Preto, com foz na Rio do Carmo, pertencente à BHRD.

Tabela 18: Valores de background para sedimentos da sub-bacia Rio Gualaxo do Norte (Costa *et al.*, 2003)

Elemento	Concentração de “Background”
Al (%)	1,8
As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8,8
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	28
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8,0
Fe (%)	9,8*
Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,19
Mn (%)	1,29
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	15

*Valor para rochas sedimentares, de acordo com (Turekian e Wdepol, 1961).

O cálculo do Igeo foi realizado através da equação:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_m}{1,5 \times C_{bg}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

C_m = concentração medida do metal m no sedimento;

C_{bg} = concentração assumida como “background”, para o metal m.

4.5.2 Fator de Enriquecimento

Para o cálculo do FE utilizou-se como elemento normalizador a concentração de Al determinada nas amostras (equação 6). Os mesmos valores de “background” utilizados no cálculo do Igeo foram considerados para a determinação de FE.

$$FE = \frac{M_{sed}}{R_{sed}} / \frac{M_{bg}}{R_{bg}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

M_{sed} = concentração medida do metal M no sedimento;

R_{sed} = concentração do elemento normalizador R no sedimento;

M_{bg} = concentração assumida como “background”, para o metal M;

R_{bg} = concentração assumida como “background” do elemento normalizador R.

4.6 Metodologias Quimiométricas

Para desenvolver o estudo das variáveis determinadas nas amostras de sedimento analisadas, aplicaram-se os procedimentos de análise hierárquica de agrupamentos (HCA) e análise de componentes principais (PCA), com o intuito de estabelecer os fatores fundamentais que governam o comportamento geral dos sedimentos da BHRD. Nos dois casos, os dados foram autoescalados e, para HCA, foi empregado o método de Ward como critério de similaridade. Realizou-se ainda a Correlação de Pearson entre as variáveis. Em todas as análises quimiométricas realizadas utilizou-se o programa Statistica 8.0®.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Físico-Química

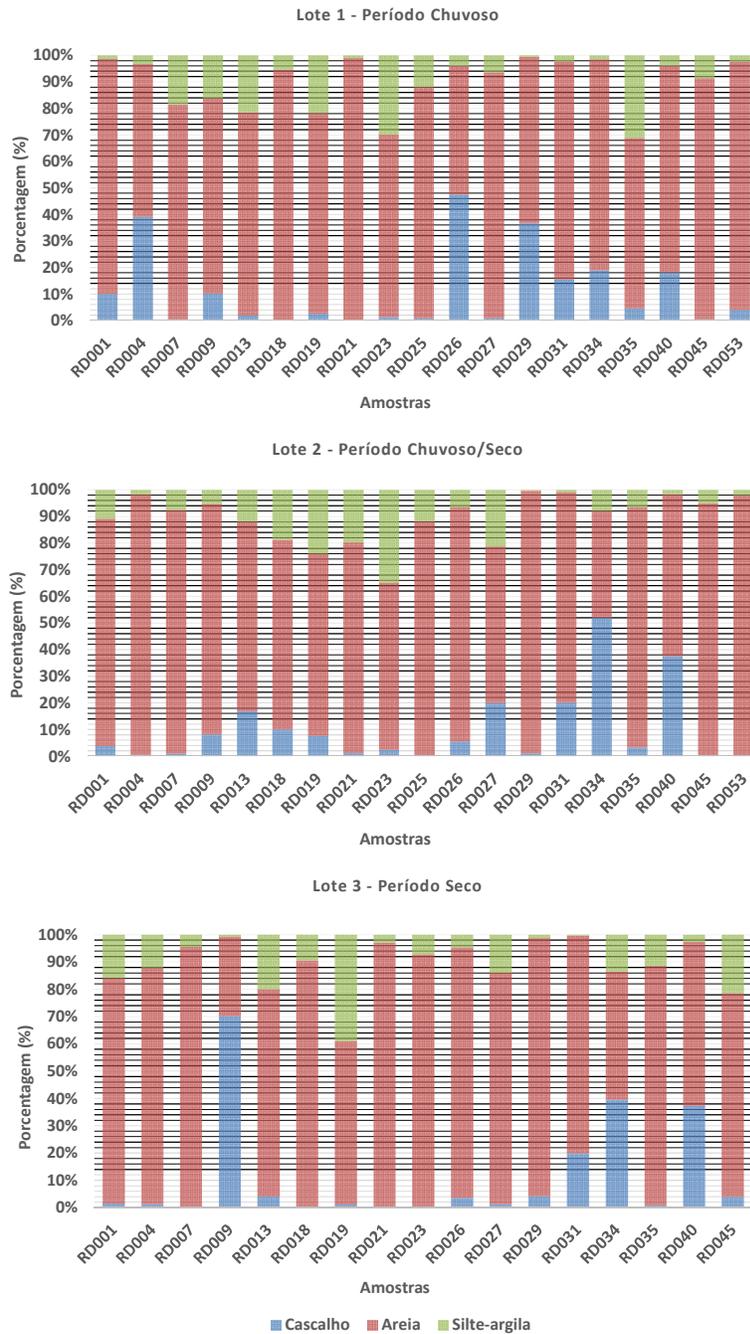
Esta caracterização foi realizada através da determinação de parâmetros físico-químicos como granulometria, pH e matéria orgânica, seguida de decomposição total e extração parcial para averiguação de frações mais lábeis de metais, avaliando assim a biodisponibilidade dos mesmos. A ferramenta estatística de Análise Exploratória de dados é utilizada aqui na forma de gráficos “Box and Wiskers”, ideal para dados ambientais, apresentando as seguintes vantagens: fornece a distribuição dos dados e sua estatística básica (locação central, assimetria e “outliers”, ou valores anômalos); constitui um método robusto de definição de “cut-off” para “outliers”; e não assume nenhum modelo particular de ajuste dos dados, evitando a necessidade de transformação dos mesmos.

5.1.1 Análise Granulométrica

Nos três períodos de coleta examinados, todas as amostras apresentaram característica arenosa, já que o percentual dessa fração foi consideravelmente maior que os outros (Figura 8; Tabela B-1, Anexo B). A fração < 63 μm , de forma geral, foi a menor obtida na classificação para as amostras dos três períodos. Pode-se verificar que para os pontos RD001, 004, 019, 029, 034 e 035, obteve maiores percentagens da fração < 63 μm no período seco.

O processo de sedimentação de partículas em um sistema aquático engloba os fenômenos de transporte e deposição. O primeiro ocorre predominantemente em períodos chuvosos, nos quais a maior vazão de água do sistema aquático é capaz de arrastar essas partículas. Já o segundo, ocorre principalmente em períodos de seca, quando a vazão diminui, favorecendo a deposição. No período de seca (Lote 3), as áreas de remanso, com material mais fino, ficaram mais expostas, sendo esse material amostrado em maior quantidade. Raciocínio análogo pode ser feito para o Lote 1 (início das chuvas), no qual maior quantidade de material de granulometria mais grosseira foi encontrado em algumas amostras.

Figura 8: Distribuição Granulométrica descritiva das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso, intermediário e seco



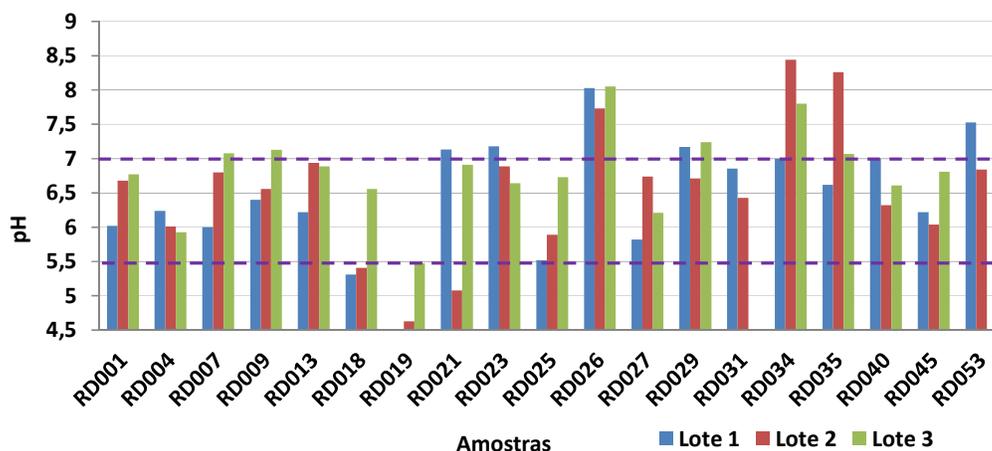
5.1.2 Determinação do pH

O pH é diretamente responsável por influenciar a mobilidade e solubilidade de metais e metaloides em solos e sedimentos, interferindo ainda em outros fatores, como a

capacidade de troca iônica (CTC), teor de argilominerais, condições de oxirredução entre outros (Meurer, 2008; Rezende, 2013).

Os valores de pH, para os três períodos de coleta analisados, foram medidos em água deionizada e em solução de KCl, calculando-se os valores de ΔpH e ponto de carga zero, PCZ (Tabela B-2, Anexo B). Para pH em água, os valores variaram de 5,31 a 7,53 para o Lote 1, 4,63 e 8,44 para o Lote 2 e 5,48 a 8,05 para o Lote 3. No caso de sedimentos, o valor de pH menor que 5,5 é considerado ácido (Meurer, 2008), fato verificado em 5 amostras do total amostrado: RD018-Lote 1, RD018, 019 e 021-Lote 2 e RD019-Lote 3. Valores acima de 7,0 são considerados comuns em regiões áridas ou semi-áridas, o que não é o caso da região amostrada, sendo observadas 16 amostras com valores acima de 7,0, em todos os 3 lotes de coleta (Figura 9).

Figura 9: Valores de pH das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)



O valor de ΔpH fornece um indicativo da CTC no sedimento; se negativo, as amostras têm predominância de adsorção de cátions, se positivo a adsorção principal é de ânions. A CTC pode ser entendida como a quantidade de cátions que pode ser retida na superfície das partículas de sedimento através de interação eletrostática. Esse tipo de interação possibilita a troca reversível e estequiométrica dos íons na superfície dos sedimentos (Meurer, 2008). Todas as amostras dos Lotes 1 e 3 apresentarem estimativas de valores negativos, que variaram de -0,37 a -1,42 e -0,41 a -1,22, respectivamente. Para o Lote 2, os resultados variaram de -1,22 a 0,12, sendo que duas

amostras atingiram o valor positivo; RD009 e RD026. Os valores estimados para todos os lotes são comparáveis aos encontrados por Windmüller e colaboradores (2007), no qual o estudo de Hg em sedimentos foi realizado nos distritos da região de Ouro Preto, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Esses valores são predominantemente altos, correspondendo a considerável CTC em alguns pontos.

O cálculo do valor estimado de PCZ também foi realizado, variando de 2,87 a 7,27 no Lote 1; 2,92 a 7,97 para o Lote 2 e 3,75 a 6,71 para o Lote 3, sendo os valores mínimos observados nos pontos RD018, RD021 e RD019, respectivamente. O PCZ corresponde ao pH no qual se verifica carga zero na superfície da partícula, ou seja, quantidade de cargas positivas e negativas iguais. A maioria das amostras apresentou valores de PCZ na faixa levemente ácida a neutra, com o ponto RD026-Lote 2 ligeiramente básico. Sedimentos contendo aluminossilicatos e matéria orgânica tendem a apresentar valores de PCZ mais baixos, podendo resultar em diminuição dos valores de ΔpH , acarretando em aumento da CTC.

5.1.3 Determinação do Teor de Matéria Orgânica

Elevados teores de matéria orgânica nos sedimentos resultam em aumento da capacidade tamponante do meio, assim como de sua reatividade. Têm-se assim um aumento da retenção de íons ou moléculas orgânicas, através de mecanismos de complexação (Meurer, 2008). Sedimentos com teores de matéria orgânica menores que 10% são denominados minerais (Esteves, 2011). Em todos os períodos de coleta verificaram-se sedimentos de característica mineral, com resultados que variaram de 1,93 a 8,15% para o Lote 1, 0,31 a 5,02% para o Lote 2 e 0,00 a 5,78% para o Lote 3 (Figura 10, Tabela B-3, Anexo B). É perfeitamente visível a variação da percentagem de matéria orgânica de acordo com os períodos de coleta (Figura 10); no período chuvoso, maiores percentagens foram observados, que decresceram no período seco.

O ponto de coleta RD040, foz do Rio Corrente Grande, foi o único que apresentou comportamento oposto em relação à percentagem de matéria orgânica de acordo com o período de coleta, quando comparado com os outros pontos (Figura 11). Neste ponto, a percentagem de matéria orgânica é maior nos períodos intermediário e seco. Este rio faz parte do Parque Estadual Rio Corrente, com ponto de coleta localizado entre as

idades de Governador Valadares e Periquito. Neste rio são identificados fatores de pressão relativos à agricultura, assoreamento, poluição por carga difusa, erosão, desmatamento e atividade pecuária, de acordo com relatório do IGAM (IGAM, 2010a)

Figura 10: Porcentagem de matéria orgânica das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

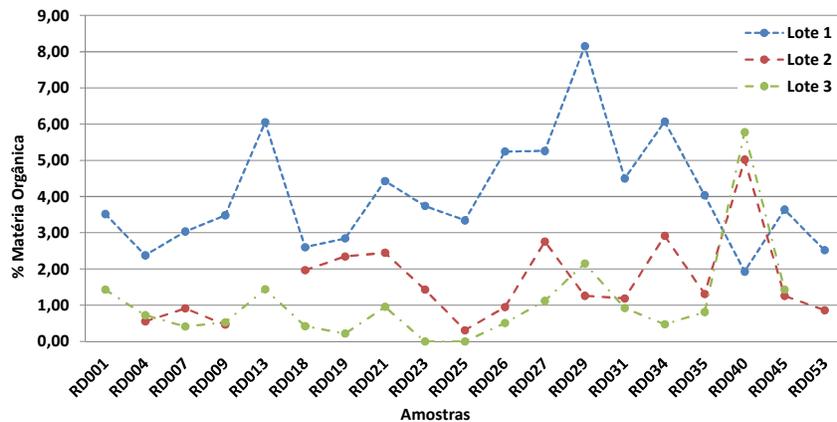
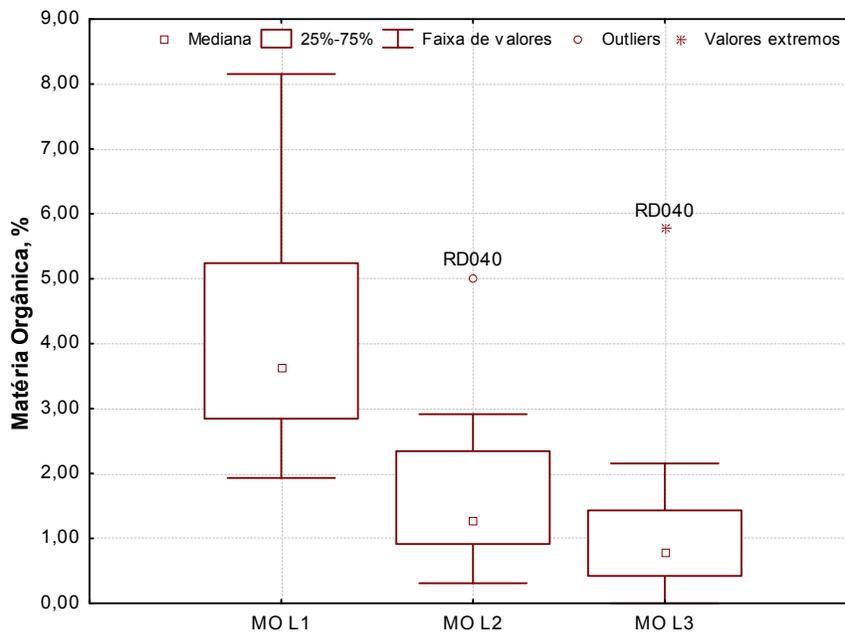


Figura 11: Gráfico Box-plot para matéria orgânica das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)



De maneira geral, os períodos de coleta apresentaram amostras com pH próximo da neutralidade, valores estimados de Δ pH negativos, valores estimados de PCZ na faixa

neutra e baixas concentrações de matéria orgânica. O conjunto dessas condições sugere que para a maioria dos pontos coletados, nos diferentes períodos de coleta, o sedimento apresenta baixa capacidade de retenção de metais por interação eletrostática ou por complexação. Resultados semelhantes foram encontrados por Rezende (2013), em estudo de sedimentos da região de Paracatu, MG.

5.2 Análises Quantitativas

5.2.1 Elementos Maiores

As amostras do Lote 1 de coleta foram submetidas à análise de Fluorescência de Raios-X, para averiguação da presença de elementos maiores, na forma de óxidos. A avaliação desses elementos permite um maior entendimento dos processos de intemperismo natural de rochas e solos das áreas próximas a cada ponto de coleta, sendo sua concentração total representativa das diferentes formações geológicas da área.

Os resultados da fluorescência mostraram que os elementos dominantes nas amostras de sedimentos da BHRD foram Si, Al, Fe, Ti, K, Mg, Ca, Mn, Na e P (Figura 12; Tabela B-4, Anexo B), em termos de seus óxidos representativos. A concentração de Si foi estimada através do cálculo da diferença entre a somatória dos óxidos e o valor de perda por calcinação, PPC, de acordo com a equação 7:

$$SiO_2\% = 100\% - (\sum(\acute{o}xidos) - PPC_{1000^\circ C}) \quad \text{Equação 7}$$

As concentrações médias dos óxidos determinados, considerando todos os pontos coletados, em g kg⁻¹, foram de 429 para SiO₂; 204 para Al₂O₃; 198 para Fe₂O₃; 16,0 para TiO₂; 11,5 para K₂O; 6,30 para MgO; 5,20 para CaO; 3,10 para MnO; 3,10 para Na₂O e 2,10 para P₂O₅. Observa-se que o silício, apesar de ter sido determinado por diferença, é dominante na fração analisada (< 63 μm), fato corroborado pela análise granulométrica, que caracterizou as amostras como arenosas; quanto maior a porcentagem de partículas mais grossas, maior a concentração de minerais silicáticos, como quartzo e feldspatos. Com o aumento da porcentagem de SiO₂ verificou-se, de

maneira geral, a diminuição de Fe_2O_3 e MnO , e o aumento dos demais constituintes (Figura 13).

Figura 12: Porcentagem de elementos maiores das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1)

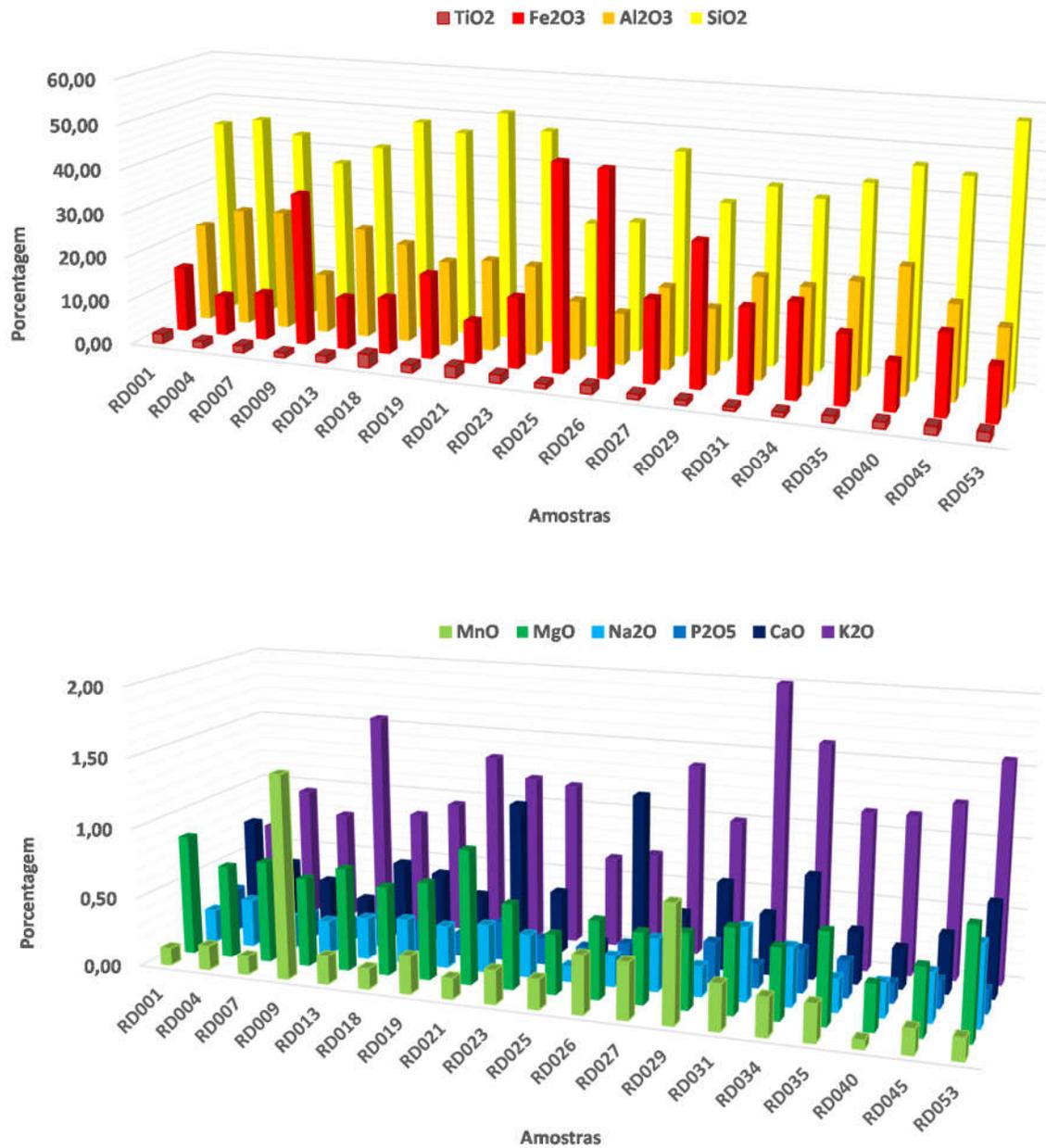
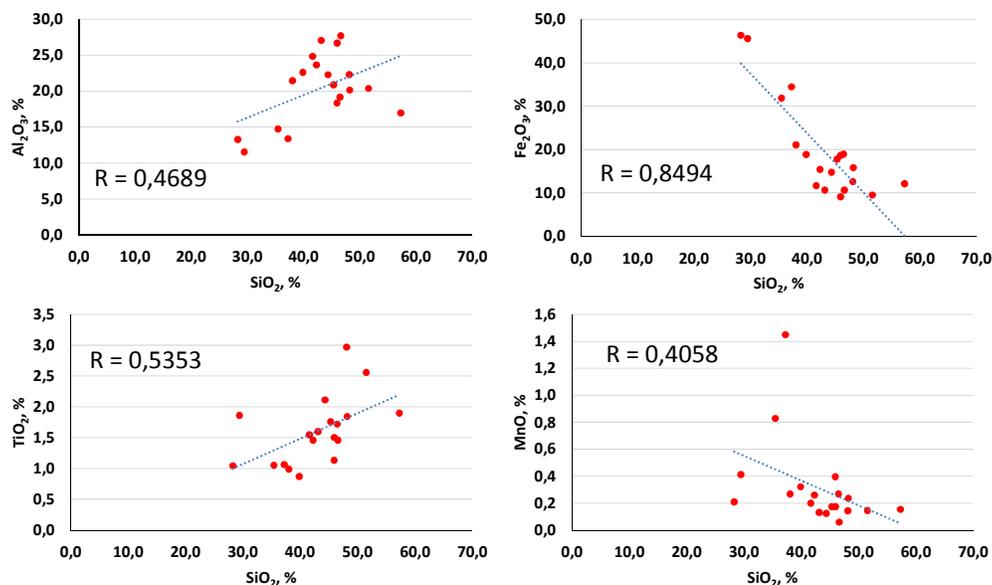


Figura 13: Correlação entre os elementos maiores das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1), selecionados em termos de seus óxidos – Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO e SiO_2



A correlação de Pearson entre as concentrações, em g kg^{-1} , dos elementos maiores forneceu um indicativo da associação dos mesmos, presentes nas amostras da BHRD (Tabela 19). Correlações positivas significativas foram verificadas para Si e Al, Si e Ti, Si e Mg e Si e Ca; esses elementos estão associados à formação de silicatos, principalmente dos grupos de argilominerais e micas. A correlação de Ca e P pode indicar presença de minerais fosfatados, do grupo da apatita, assim como Na e K podem estar associados ao grupo dos feldspatos. A correlação de Fe e Mn provavelmente indica a presença considerável de óxidos e hidróxidos dos grupos da goethita; correlação significativa negativa entre Si e Fe foi observada, o que pode estar associado a presença de minerais secundários de Fe.

As amostras foram submetidas à difração de Raios-X para confirmação dos principais minerais constituintes, porém os resultados não foram conclusivos, devido à grande quantidade de quartzo presente nas mesmas.

Tabela 19: Coeficientes de correlação de Pearson entre concentrações de elementos maiores determinados por Fluorescência de Raios-X das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1; $p < 0,05$ e $N=19$)

	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Si	1,00									
Al	0,47	1,00								
Fe	-0,85	-0,84	1,00							
Ti	0,54	0,16	-0,40	1,00						
Mn	-0,41	-0,58	0,53	-0,43	1,00					
Mg	0,46	0,12	-0,42	0,53	-0,11	1,00				
Ca	0,04	-0,21	0,03	0,43	-0,12	0,44	1,00			
Na	0,59	0,17	-0,47	0,03	-0,18	0,25	0,19	1,00		
K	0,29	-0,02	-0,18	-0,35	0,26	-0,07	-0,12	0,76	1,00	
P	-0,14	0,02	-0,05	0,17	-0,03	0,37	0,56	-0,13	-0,23	1,00

Os valores em negrito correspondem a coeficientes de correlação significativos.

5.2.2 Determinação de Hg por DMA

As análises de mercúrio foram efetuadas por DMA para os 3 períodos de coleta de amostras de sedimentos realizados (Tabela B-5, Anexo B), sendo os limites de detecção e quantificação determinados para cada lote (Tabela 20). Os valores de LD e LQ variaram com as condições instrumentais do DMA, que sofreram modificação para a quantificação do Lote 3, devido à necessidade de troca do catalisador e amalgamador do equipamento. Para averiguação da veracidade das determinações foi analisado o material de referência GBW 08301 (River Sediment), cujos resultados foram concordantes com os valores certificados (Tabela B-5, Anexo B). Todas as medidas das concentrações de Hg nos sedimentos analisados encontraram-se na faixa das curvas analíticas específicas e forneceram valores acima dos LQs respectivos.

Tabela 20: Limites de detecção e quantificação para Hg, das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

Elemento	Lotes 1 e 2		Lote 3	
	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Hg	0,31	3,1	1,6	15

A precisão, em termos de repetitividade, obtida para os 3 lotes foi adequada, com DPR variando de 0,36 a 15,2% para o Lote 1; 0,14 a 7,30% para o Lote 2 e 0,04 a 18,2% para o Lote 3. De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia, a combinação entre

veracidade e precisão é denominada exatidão, já que esta pode ser considerada como a concordância total entre valor verdadeiro e o resultado, envolvendo erros sistemáticos e aleatórios (INMETRO, 2012). Sendo assim, constatou-se boa exatidão da metodologia utilizada.

Oito amostras do Lote 1 apresentaram valores de Hg maiores que VGQS Nível 1¹, estipulado pela Resolução CONAMA nº 344/2004, de 170 µg kg⁻¹: RD009, RD034 e RD029, com valores de 364 ± 2, 320 ± 12 e 243 ± 24 µg kg⁻¹ respectivamente, seguidas por RD019, RD027, RD013, RD026 e RD035 (Figura 14). O mesmo comportamento não se repetiu no Lote 2, no qual nenhuma amostra ultrapassou o limite estabelecido. No Lote 3, somente as amostras RD009 e RD029 obtiveram resultado superior, alcançando 248 ± 29 e 173 ± 1 µg kg⁻¹, respectivamente (Figura 14). Assim como o verificado para as percentagens de matéria orgânica, a variabilidade das concentrações de Hg total decresce do Lote 1 para o Lote 3 de coleta; início do período chuvoso para período seco (Figura 15).

Os pontos RD026, RD027 e RD029 situam-se entre as cidades de João Monlevade e Nova Era; RD0034 e RD035 entre Coronel Fabriciano e Ipatinga, e incluem pontos do Rio Piracicaba (Figura 16). Estas cidades são bastante industrializadas, sendo os fatores de pressão identificados para esses pontos, de acordo com relatório do IGAM (2010a), assoreamento dos rios, desmatamento, poluição difusa, lançamento de efluentes industriais (siderurgia e material cerâmico) e sanitários, pecuária, atividades minerárias e silvicultura. Ao ponto RD009 está associada atividade garimpeira de ouro da região das cidades de Ouro Preto e Mariana, no passado e recentemente, de forma ilegal. Trabalhos anteriores já reportaram valores elevados de Hg nessa região (Costa *et al.*, 2003; Palmieri *et al.*, 2006; Windmöller *et al.*, 2007). Ainda de acordo com relatório do IGAM (2010a), fatores como assoreamento, atividades minerárias, pecuária, suinocultura, silvicultura e lançamento de efluente industrial (abatedouro e laticínios) e sanitário são relacionados ao ponto RD009.

1: Valor limiar de concentração abaixo do qual não se observa efeito adverso à biota

O ponto RD013 localiza-se a jusante da cidade de Ponte Nova, no Rio Piranga. A cidade apresenta economia baseada principalmente na área de serviços, seguida de indústria e agropecuária (Ibge, 2013). A esse ponto associa-se ainda atividades agropecuárias (incluindo suinocultura) e minerárias, silvicultura e lançamento de efluente industrial (frigorífico) e sanitário (Igam, 2010a). O ponto RD019 localiza-se no Rio Doce, tendo contribuições do Rio do Carmo e do Rio Piranga, onde pode-se inferir um possível arraste de material contendo Hg proveniente do primeiro, já que na região amostrada não há registros de garimpo de ouro, ou de industrialização. Poluição de forma difusa e atividades agropecuárias e minerárias estão associadas a esse ponto (IGAM, 2010a).

Figura 14: Distribuição de mercúrio total das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

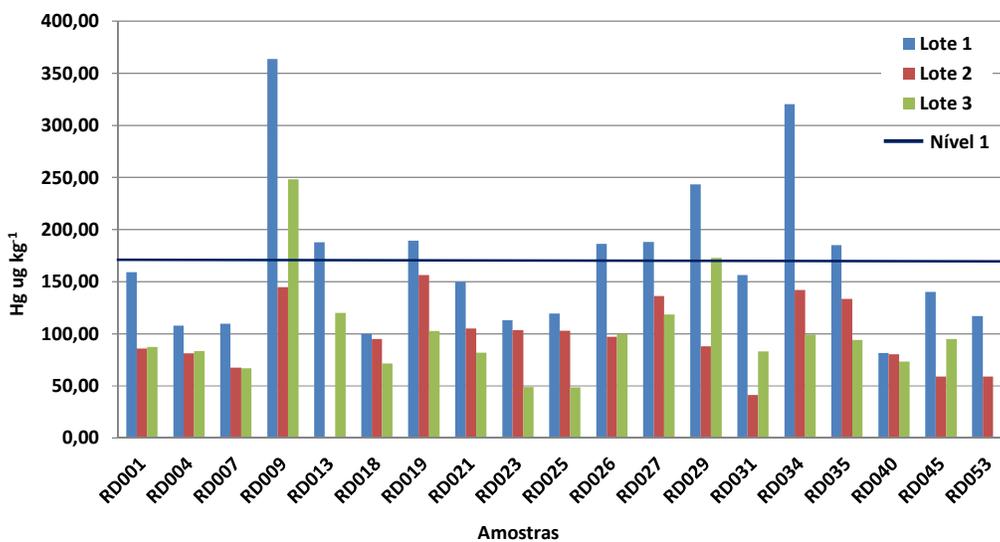


Figura 15: Gráfico Box-plot para mercúrio total das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

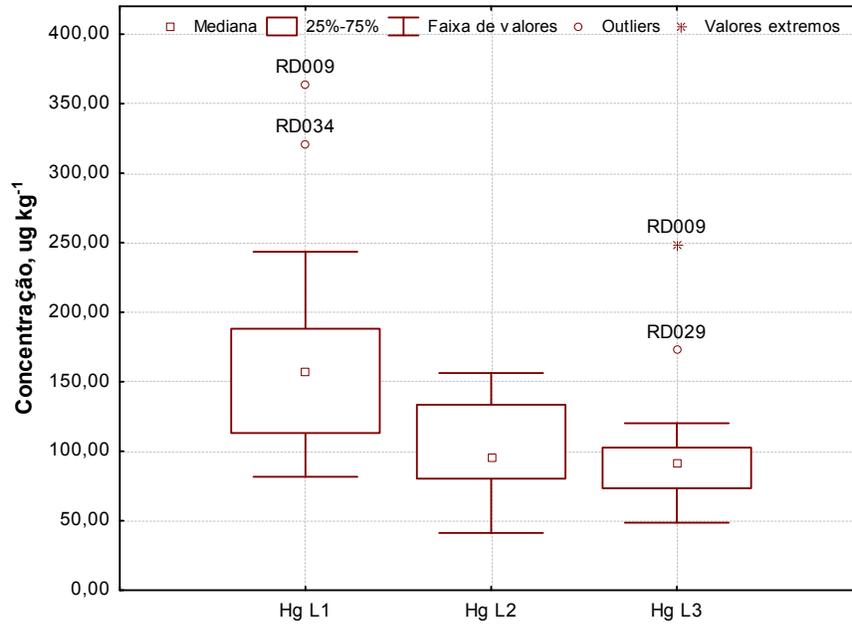
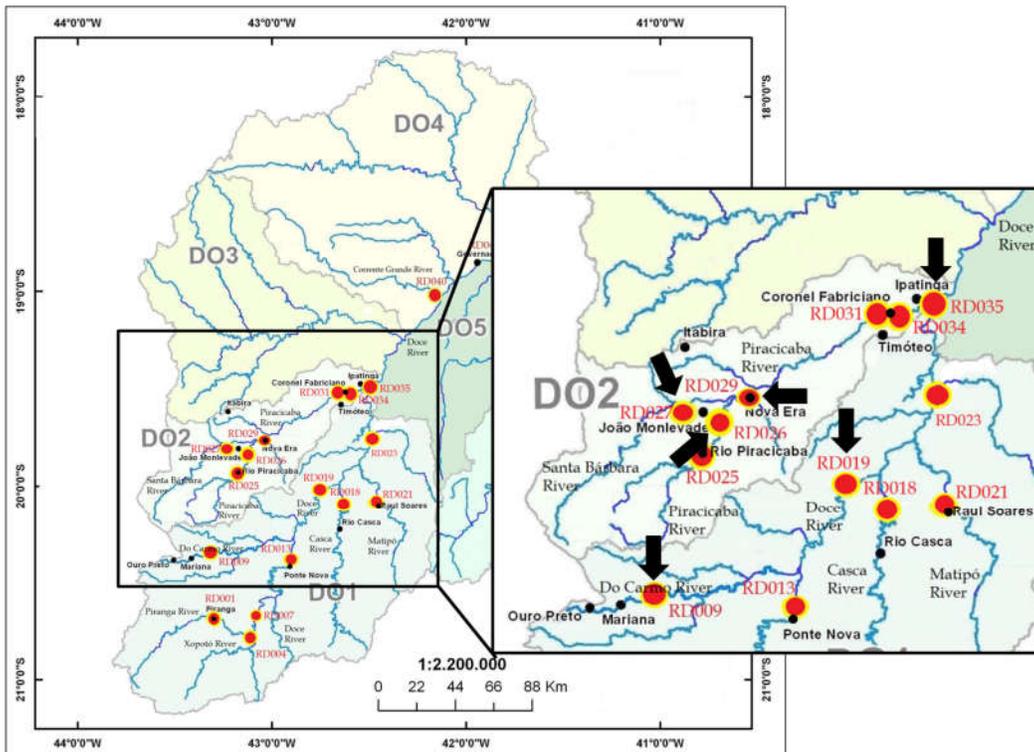


Figura 16: Localização dos pontos com altos valores de concentração de Hg nas amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce



5.2.3 Determinação de As por HG FAAS

As análises de arsênio foram efetuadas por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) para os 3 lotes de coleta de amostras de sedimentos realizados (Tabela B-6, Anexo B), sendo os limites de detecção e quantificação determinados (Tabela 21). Para averiguação da veracidade das determinações foram analisados os materiais de referência NIST 2711 (Motana Soil), NIST 2709 (San Joaquin Soil) e GBW 08301 (River Sediment), cujos resultados foram concordantes com os valores certificados (Tabela B-6, Anexo B). As concentrações de As nos sedimentos analisados encontraram-se na faixa linear da curvas analíticas e apresentaram valores acima dos LQs respectivos. Somente as amostras RD018 Lote 1 e 3, RD021 Lote 3, RD026 Lote 2 e RD040 Lote 1 apresentaram concentrações abaixo do LQ. A avaliação da linearidade das curvas analíticas mostrou que as regressões foram significativas e lineares.

Tabela 21: Limites de detecção e quantificação para As, nas amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

Elemento	Lote 1		Lote 2		Lote 3	
	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
As	20,1	51,2	23,7	70,7	4,65	11,6

A precisão obtida para os 3 lotes foi adequada, com DPR variando de 1,51 a 19,4% para o Lote 1, 3,37 a 22,2% para o Lote 2 e 0,51 a 24,4% para o Lote 3. Para o Lote 1, três amostras apresentaram valores de As maiores que o VGQS Nível 1, $5,9 \mu\text{g g}^{-1}$: RD026, RD027 e RD029. Outras quatro amostras ultrapassaram o VGQS Nível 2 de $17 \mu\text{g g}^{-1}$; RD009, RD019, RD035 e RD023, com valores de 191 ± 3 , 178 ± 13 , $26,0 \pm 4,8$ e $37,8 \pm 4,0 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. O mesmo comportamento se repetiu no Lote 2, para as amostras RD009, RD019 e RD023, que ultrapassaram o VGQS Nível 2¹; além delas, a RD045 também excedeu o limite. Para o VGQS Nível 1, RD025 e RD053 apresentaram valores acima do limite estabelecido. No Lote 3, somente a amostra RD009 obteve resultado superior ao Nível 2, alcançando $131 \pm 4 \mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 17).

1: Valor limiar de concentração acima do qual provavelmente se observa efeito adverso à biota

Assim como verificado para os teores de Hg, a variabilidade dos valores de As total decresce do Lote 1 para o Lote 3 de coleta; do início do período chuvoso para período seco (Figura 18). Nos pontos RD009, RD019, RD026, RD027, RD029 e RD035 foram verificados valores de concentração maiores que os limites VGQS estipulados, assim como para Hg (Figura 19). Os mesmos motivos expostos para tal elemento podem ser considerados para o As. No ponto RD009, na região de Ouro Preto e Mariana, além da atividade garimpeira pode-se citar a ocorrência natural de depósitos minerais de As, que contaminam a água da região há bastante tempo, de acordo com relatórios do IGAM. Para o ponto RD023, situado no Rio Doce a montante da comunidade de Cachoeira dos Óculos, atividades de agricultura, pecuária e silvicultura são encontradas, além de poluição por carga difusa, de acordo com relatório de monitoramento de qualidade das águas do IGAM (IGAM, 2010a).

Varejão et al., em 2011, realizando estudo no Rio do Carmo também encontrou níveis de arsênio na água de até 7 vezes acima do limite máximo da legislação brasileira e neste mesmo estudo verificou-se a presença de As acima do nível 2 da resolução CONAMA 344/2004. Em outro estudo, Silva et al., em 2013, no Alto do Rio Doce, em Mariana-MG, as concentrações de As nos sedimentos também foram acima dos valores de referência de qualidade.

Figura 17: Distribuição de arsênio total das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

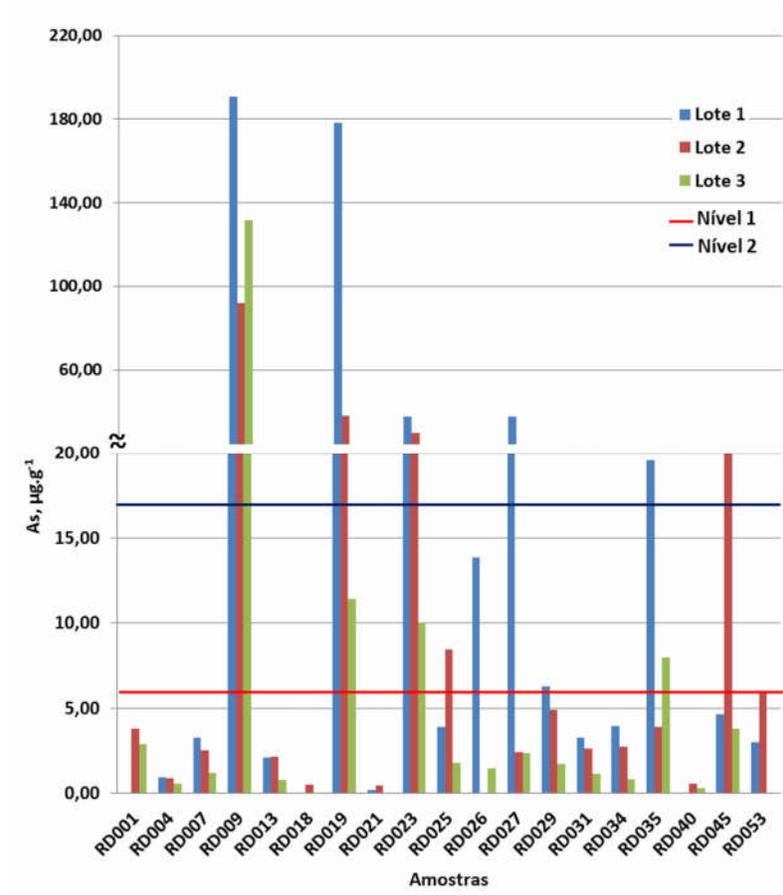


Figura 18: Gráfico Box-plot para arsênio total das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

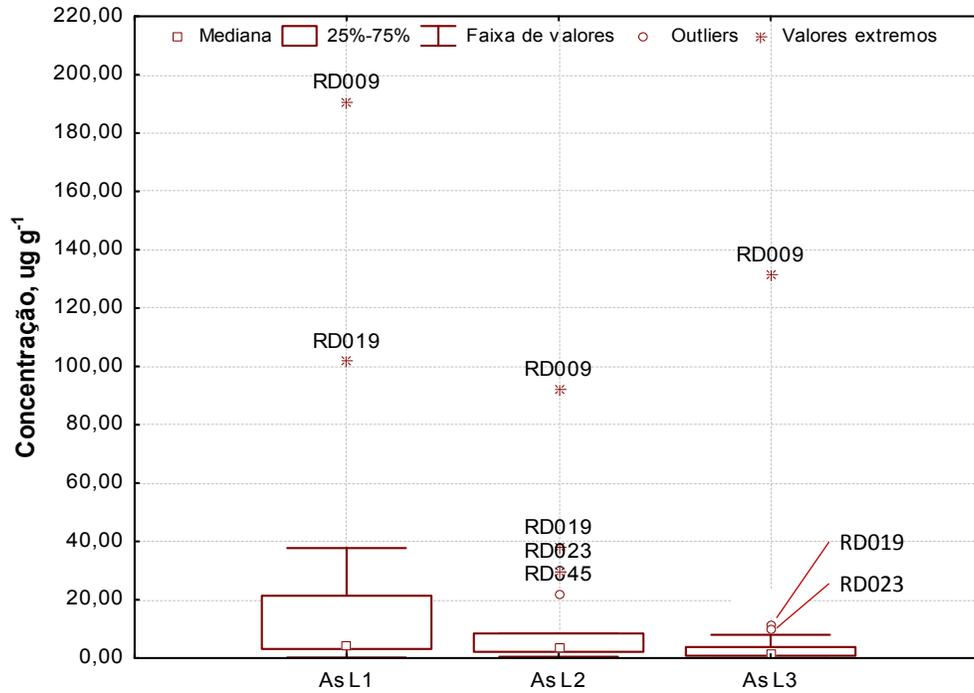
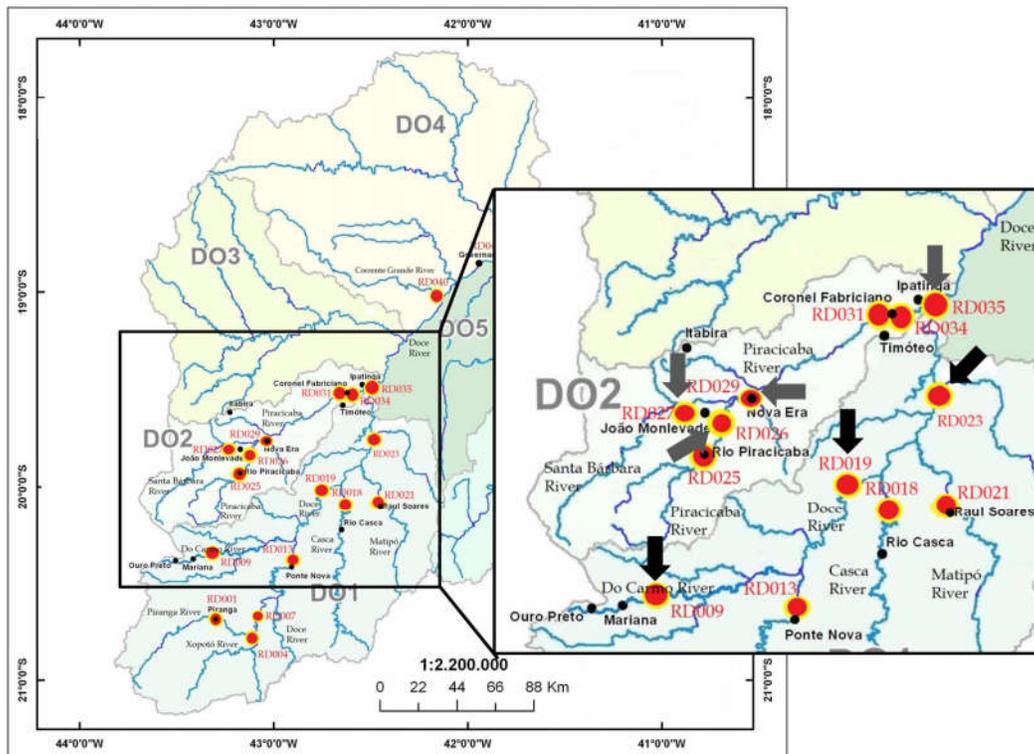


Figura 19: Localização dos pontos com altos valores de concentração de As das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce



5.2.4 Determinação das Concentrações Totais de Metais

Após digestão ácida em micro-ondas, as amostras de sedimento foram analisadas em FS FAAS para os elementos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn (Tabela B-7 a 9, Anexo B). Os MRCs SRM NIST 2711 (Montana Soil), SRM NIST 2709 (San Joaquin Soil) e GBW 08301 (River Sediment) passaram pelo mesmo procedimento aplicado às amostras, para avaliação da precisão e veracidade do método. De maneira geral, os valores obtidos para os MRCs foram concordantes com os valores certificados (Tabela 22), com recuperações variando de 92 a 100% para SRM NIST 2711 (com exceção do Ni, com 65% de recuperação), 73 a 107% para SRM NIST 2709 e 79 a 106% para GBW08301. Para o elemento Pb, somente para NIST 2711 foi obtida recuperação satisfatória. Vale salientar que o MRC SRM NIST 2711 apresenta uma alta concentração de Pb, enquanto que nos outros dois MRCs (NIST 2709 e GBW 08301) as concentrações de Pb certificadas são bem mais baixas, se encontrando na mesma ordem de grandeza das amostras de sedimento analisadas. Percebe-se claramente que para baixas concentrações de Pb, os resultados foram superestimados, muito provavelmente devido à baixa sensibilidade da técnica utilizada (FAAS) e à complexibilidade da matriz. Desta forma, optou-se por não utilizar os resultados de Pb para a avaliação da contaminação da BHRD.

Os limites de detecção e quantificação de cada elemento foram determinados de acordo com guia nacional (INMETRO, 2010) (Tabela 22). A avaliação da linearidade das curvas analíticas mostrou que as regressões foram significativas e lineares. Somente para os elementos Al e Fe foi necessário o ajuste polinomial de 2º grau, obtendo coeficientes de correlação, R, 0,9997 e 0,9999, respectivamente (Tabela 23). Para todas as determinações foram verificados valores de concentração acima dos LQs calculados; somente para Cd observou-se que todos os resultados foram abaixo do LQ determinado para o método, nos 3 lotes de coleta analisados.

Tabela 22: Concentrações e recuperações dos materiais de referência certificados SRM NIST 2711 (Montana Soil), SRM NIST 2709 (San Joaquin Soil) e GBW 08301 (River Sediment), em FS FAAS, nas análises das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce

Elemento	NIST 2711		
	Valor Certificado	Valor Obtido	% Recuperação
Al	6,53±0,09	6,13±0,15	94
Cr	(47)	(46)	98
Cu	114±2	110±1	97
Fe	2,89±0,06	2,82±0,01	98
Mn	638±28	639±7	100
Ni	20,60±1,10	13,36±0,86	65
Pb	1162±31	1143±13	98
Zn	350,4±4,8	323,2±2,7	92
NIST 2709			
Al	7,37±0,16	7,49±0,06	102
Cr	(130±9)	94±11	73
Cu	34±1	35±1	103
Fe	3,36±0,07	3,48±0,12	104
Mn	529±18	566,7±0,3	107
Ni	85,0±2,0	74,5±2,2	88
Pb	17±1	56±2	329
Zn	103,0±4,0	79±3	76
GBW08301			
Cr	90±8	96±1	106
Cu	53±6	53±3	100
Fe	3,94±0,13	3,64±0,07	92
Mn	975±34	923±15	95
Ni	(32)	25±1	79
Pb	79±1	117±8	148
Zn	(251)	233±1	93

Tabela 23: Limites de detecção e quantificação do método, equação de regressão e coeficiente de correlação para cada elemento determinado (INMETRO, 2010)

Elemento	LD (ug kg ⁻¹)	LQ (ug kg ⁻¹)	Equação de Regressão	Coeficiente de Correlação, R
Al	1,28	13,65	$Y = -2.10^{-5}x + 0,0073x + 0,0067$	0,9997
Cr	0,40	3,92	$Y = 0,0060x + 0,0005$	0,9999
Cu	0,10	0,95	$Y = 0,0947x - 0,0020$	0,9992
Fe	0,63	6,41	$Y = -3.10^{-5}x + 0,0082x + 0,0005$	0,9999
Mn	0,01	0,08	$Y = 0,1309x + 0,0059$	0,9995
Ni	0,06	0,56	$Y = 0,0745x + 0,0023$	0,9995
Pb	0,23	2,39	$Y = 0,0248x + 0,0027$	0,9998
Zn	0,17	1,66	$Y = 0,179x + 0,0009$	0,9991

Para o elemento Cr, todas as amostras dos 3 lotes de sedimentos analisados apresentaram resultados acima do limite VGQS Nível 2, de $90 \mu\text{g g}^{-1}$. No Lote 1 as concentrações variaram de $93,2 \pm 1,7$ a $1557 \pm 69 \mu\text{g g}^{-1}$ (RD034), valor 17 vezes maior que o VGQS Nível 2. As concentrações de Cr variaram de 101 ± 2 a $302 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Lote 2 e de $89,5 \pm 3,1$ a $1504 \pm 90 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Lote 3 de coleta, tendo todo o lote superado o valor do Nível 2 (Figura 20). A variabilidade dos dados, analisada através de gráfico box-plot (Figura 21), mostra que há uma ligeira tendência de alta do valor da mediana, no lote 2, do período chuvoso para o seco. Pode-se inferir que, em relação à concentração de Cr nos lotes amostrados, a diferença não foi muito relevante.

Os resultados para os 3 lotes mantiveram-se dentro da precisão esperada para a determinação na maioria das amostras analisadas, com DPR variando de 0,09 a 4,45% para o Lote 1, 0,52 a 6,98% para o Lote 2 e 0,38 a 5,96% para o Lote 3. O DPR aceitável para a faixa de concentrações que pode ser quantificada em FS FAAS é em torno de 5%, sendo observado somente duas amostras ligeiramente acima deste limite para precisão, nos 3 lotes analisados.

No caso do Cu, 25 amostras nos 3 lotes obtiveram concentrações maiores que o limite VGQS Nível 1, $35,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 20). Para o Lote 1, os valores variaram de $19,9 \pm 0,2$ a $74,3 \pm 2,3 \mu\text{g.g}^{-1}$; para o Lote 2, de $14,8 \pm 0,5$ a $57,7 \pm 2,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e para o Lote 3, de $15,9 \pm 0,2$ a $45,1 \pm 0,3 \mu\text{g g}^{-1}$. As amostras RD007, RD009, RD013, RD019 e RD035 apresentaram, nos três lotes, valores maiores que limite VGQS Nível 1 (Figura 20 e 22). O ponto RD007 situa-se no Rio Piranga, na cidade de Porto Firme, sendo associado a ele fatores de pressão como atividades agropecuárias (incluindo suinocultura) e minerárias, silvicultura e lançamento de esgotos sanitários; os demais pontos foram descritos anteriormente (item 5.2.2). Assim como verificado para Cr, observou-se uma ligeira elevação do valor da mediana, no lote 2, do período chuvoso para o seco, sem diferenças relevantes de concentração entre os lotes (Figura 21). O DPR verificado para os 3 lotes manteve-se na faixa de 0,31 a 3,88%, com valores médios de 2,91, 2,79 e 2,70% para os Lotes 1, 2 e 3, respectivamente.

Para Ni, 31 amostras, nos 3 lotes, obtiveram valores de concentração acima do VGQS Nível 2 estabelecido, de $35,9 \mu\text{g.g}^{-1}$; dentre elas, os pontos RD004, RD007, RD009, RD013, RD018, RD019, RD034 e RD035 apresentaram valores acima nos 3 lotes de coleta

(Figura 20 e 23). O ponto RD004 está localizado no Rio Xopotó, próximo à sua foz no Rio Piranga. A ele são associados fatores de pressão como assoreamento dos rios, poluição por carga difusa, atividades agropecuárias e minerárias, silvicultura, além de lançamento de esgotos sanitários. Já o ponto RD018 situa-se no Rio Casca, no distrito de Águas Férreas, apresentando principalmente atividades agropecuárias, com lançamento de esgotos sanitários no rio (IGAM, 2010a). Para o Lote 1, as concentrações variaram de $15,9 \pm 0,2$ a $269 \pm 6 \mu\text{g g}^{-1}$; no Lote 2, de $9,23 \pm 1,10$ a $73,1 \pm 1,4 \mu\text{g g}^{-1}$ e para o Lote 3, de $3,89 \pm 0,19$ a $67,8 \pm 1,4 \mu\text{g g}^{-1}$. A variabilidade dos dados para Ni apresentou comportamento semelhante aos encontrados para Cr e Cu, descritos anteriormente, durante os três períodos de coleta (Figura 21). Doze amostras nos três lotes ultrapassaram 5% para o DPR, que variou de 0,12 a 11,9%.

Figura 20: Distribuição de cromo, cobre, níquel e zinco total das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

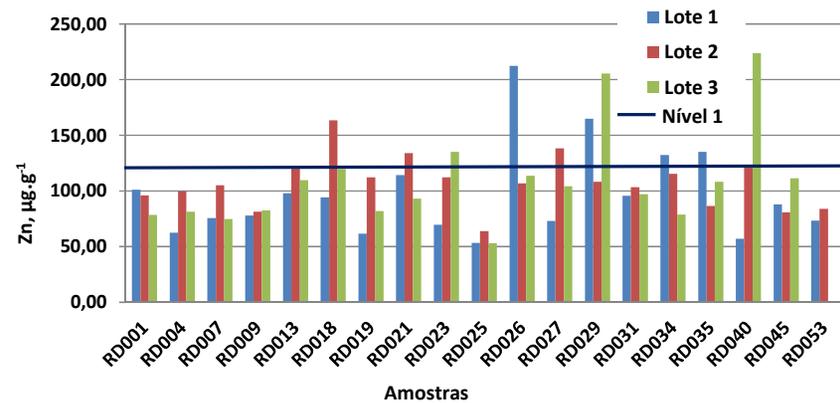
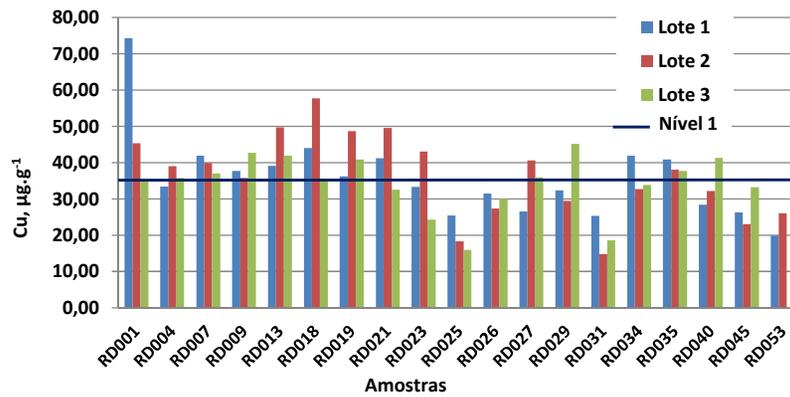
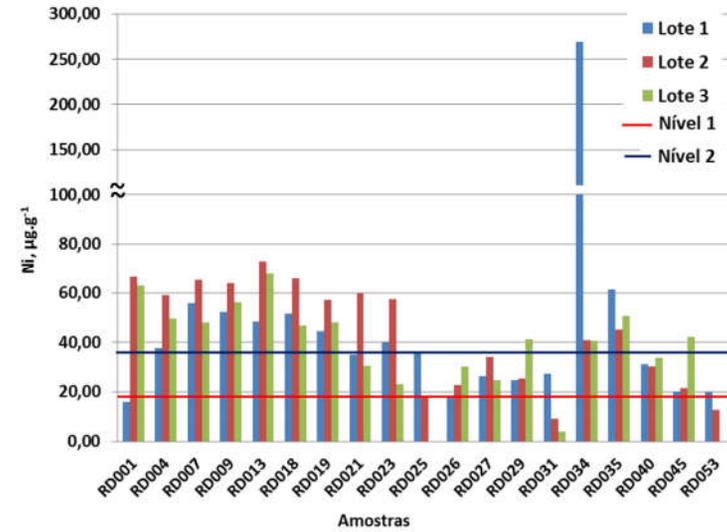
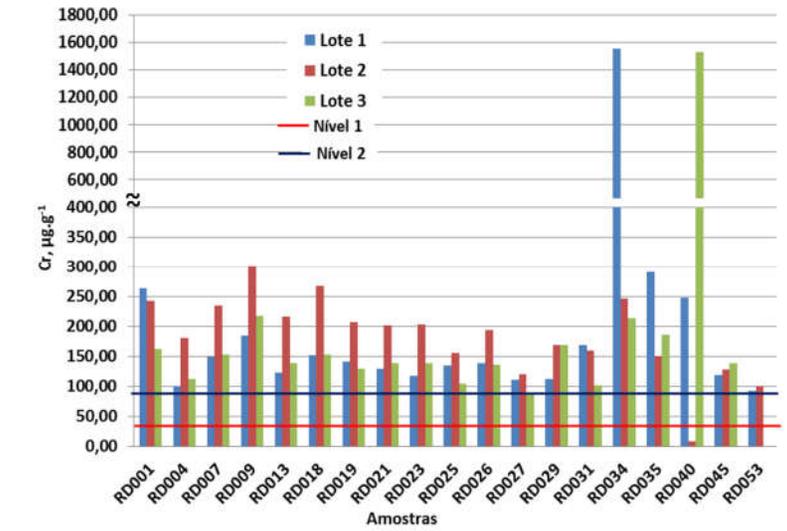


Figura 21: Gráfico Box-plot para cromo, cobre, níquel e zinco total das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

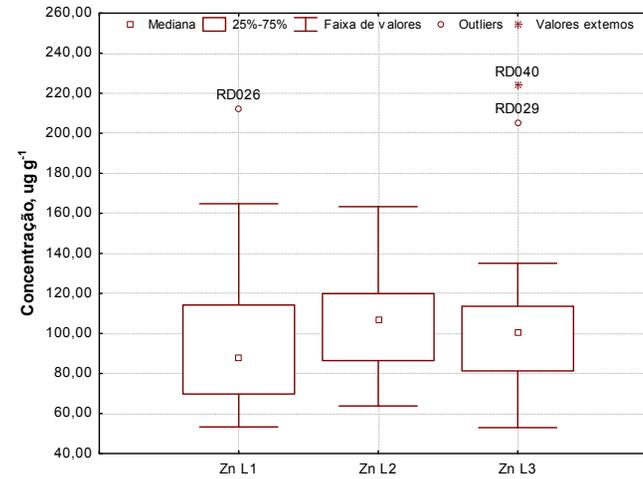
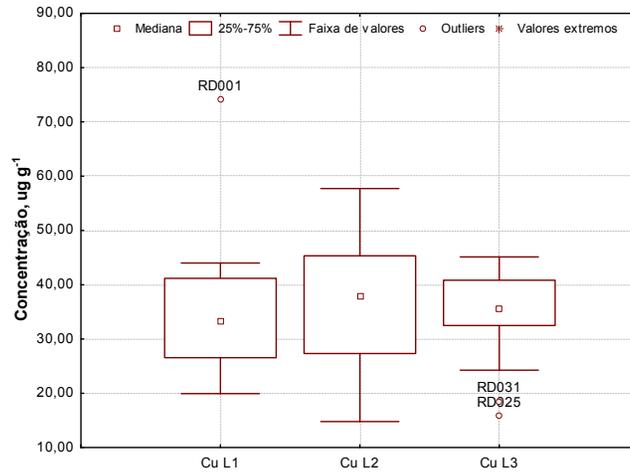
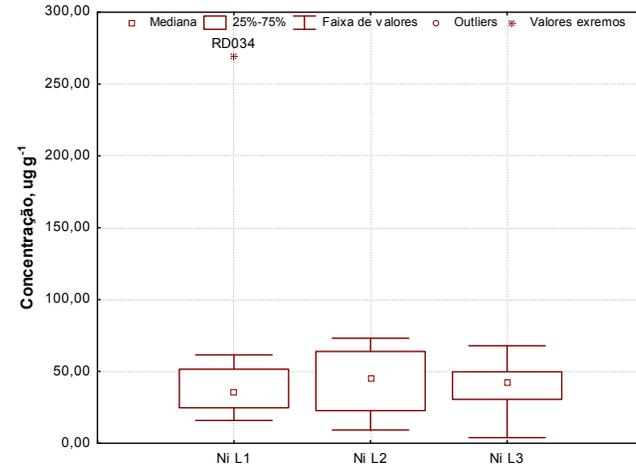
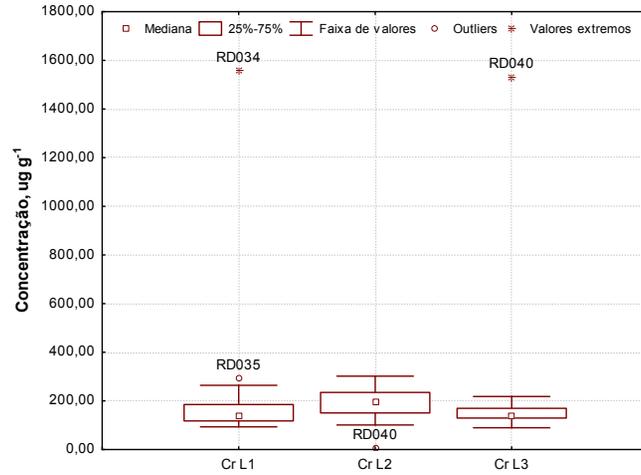


Figura 22: Localização dos pontos com altos valores de concentração de Cu nas amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce

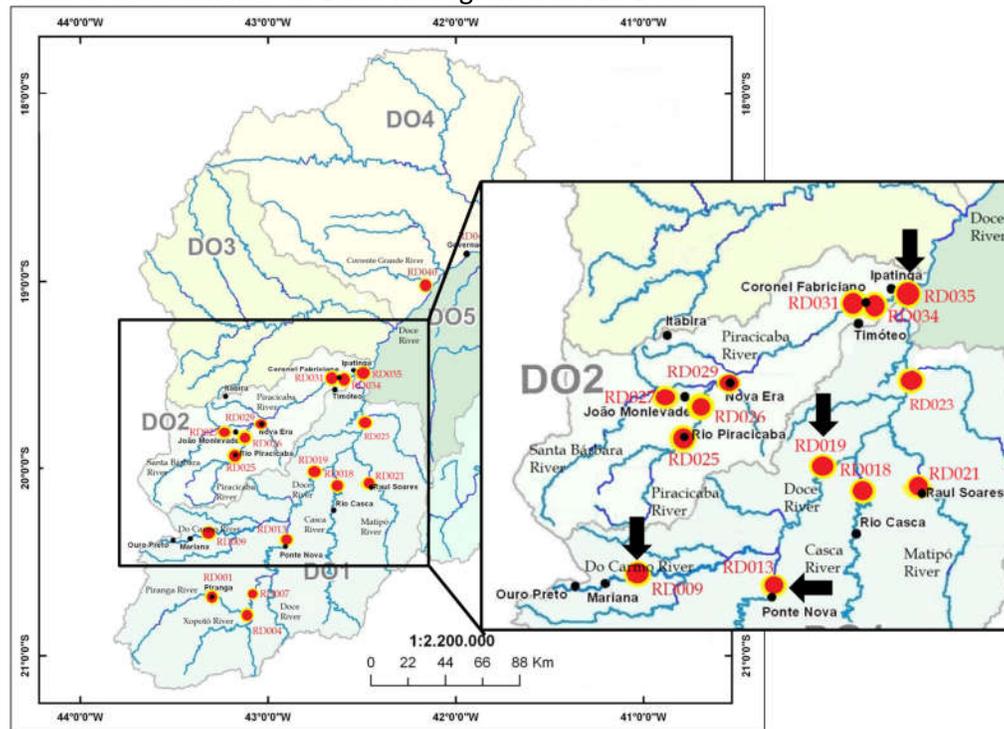
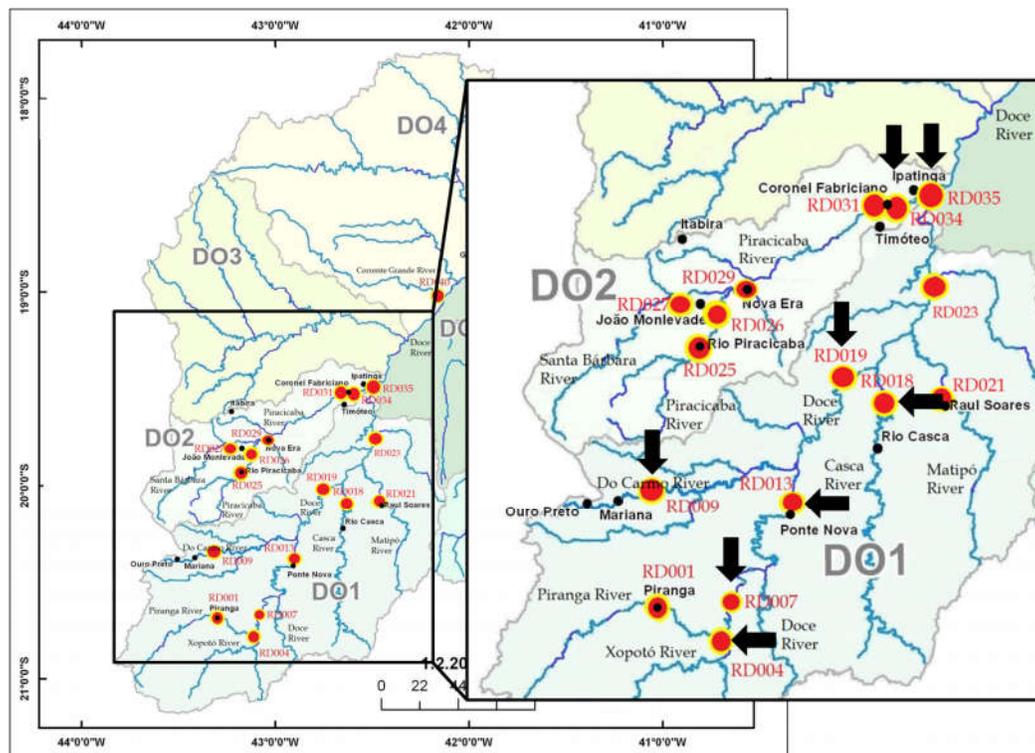


Figura 23: Localização dos pontos com altos valores de concentração de Ni nas amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce



Os resultados para o elemento Zn, Lote 1, variaram de $53,3 \pm 0,4$ a $212 \pm 3 \mu\text{g g}^{-1}$; no Lote 2, de $63,8 \pm 0,8$ a $163 \pm 4 \mu\text{g g}^{-1}$; e para os Lote 3, os valores variaram de $52,9 \pm 0,2$ a $224 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$. Para os 3 lotes, somente 10 amostras ficaram acima do limite VGQS Nível 1, de $123 \mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 20). Assim como o verificado para os elementos Cr, Cu e Ni, a variabilidade dos dados mostrou tendência de queda do valor de mediana do período chuvoso para o seco, com ligeira alta no Lote 3 (Figura 21). Os resultados para os 3 lotes mantiveram-se dentro da precisão esperada para a determinação na maioria das amostras analisadas, com DPR variando de 0,27 a 5,11%, sendo que somente uma amostra apresentou precisão maior que 5%.

Um efeito que pode explicar a variação de concentração de Cu e Zn sazonal está relacionado com a água intersticial contida no sedimento. Se considerarmos que os metais Cu e Zn estão adsorvidos em oxí/hidróxidos de Fe e Mn, a diminuição do oxigênio dissolvido na água intersticial faz com que o Fe e Mn se reduzam (Fe^{3+} para Fe^{2+} e Mn^{4+} para Mn^{2+}), provocando a liberação dos metais associados (Poletto, 2008). Porém, para se ter certeza dessa condição, análises na água intersticial teriam de ser conduzidas, o que não foi o objetivo desse trabalho.

A variação dos dados obtidos para Al, entre o período chuvoso e o seco, foi muito acentuada, com concentrações de $3,83 \pm 0,03$ a $8,55 \pm 0,24 \%$, para o Lote 1; $2,21 \pm 0,08$ a $12,89 \pm 0,09 \%$ para o Lote 2 e de $1,44 \pm 0,02$ a $7,07 \pm 0,07 \%$ para o Lote 3 (Figuras 24 e 25). Dezenove amostras dos 3 lotes apresentaram DPR acima do limite para o método, porém a maioria ficou bem próxima de 5%, variando de 0,24 a 20,9%. Vale ressaltar aqui que o material de referência certificado utilizado apresentou recuperação superior a 90% nas análises dos 3 lotes para Al.

Para Fe, observou-se basicamente o mesmo comportamento, em comparação aos outros elementos determinados (Figuras 24), com concentrações de $5,14 \pm 0,12$ a $30,7 \pm 0,1\%$, $0,41 \pm 0,00$ a $9,98 \pm 0,11 \%$ e $4,96 \pm 0,22$ a $39,7 \pm 1,7 \%$ para os Lotes 1, 2 e 3, respectivamente. A variabilidade dos dados apresentou expressiva queda do valor da mediana no Lote 2, seguido de aumento no Lote 3 (Figura 25). O DPR figurou entre 0,14 e 4,85 % para os 3 lotes, evidenciando boa precisão da determinação.

Para Mn, a faixa de concentração para o Lote 1 variou de 453 ± 12 a $11371 \pm 173 \mu\text{g g}^{-1}$, 437 ± 20 a $3527 \pm 66 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Lote 2 e de $76,2 \pm 3,9$ a $9395 \pm 105 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Lote 3, com DPR de 0,26 a 5,74% para os 3 lotes, e apenas 3 amostras com precisão acima de 5% (Figura 24). Para a variabilidade dos dados, prevaleceu a tendência de queda do valor da mediana do período chuvoso para o período seco de coleta, semelhante ao verificado para As e Hg (Figura 25).

Comparando os resultados obtidos com estudos semelhantes realizados no Brasil e no mundo (Tabela 24), observou-se que de forma geral, as faixas de concentrações encontradas para os metais analisados assemelham-se às obtidas para rios brasileiros, como o Betari (SP) e Paracatu (MG) e região estuarina da Baía de Santos (SP). As faixas para As, Cr e Mn apresentaram valores acima dos observados nos trabalhos citados. Para Al, as faixas foram ainda semelhantes às observadas para os Rios Louro, na Espanha, e Nestos, na Grécia.

Figura 24: Distribuição de alumínio, ferro e manganês total das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

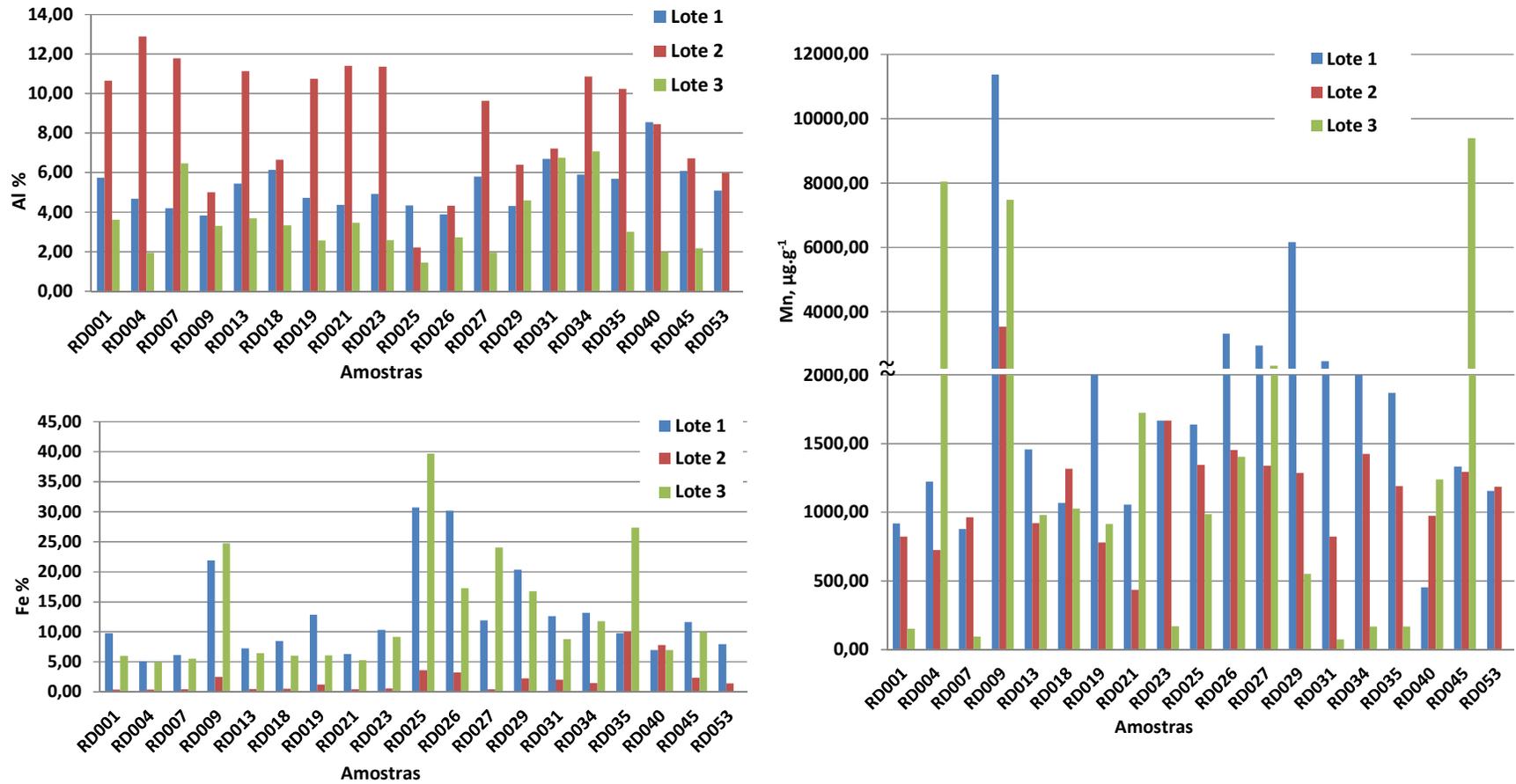


Figura 25: Gráfico Box-plot para alumínio, ferro e manganês total das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

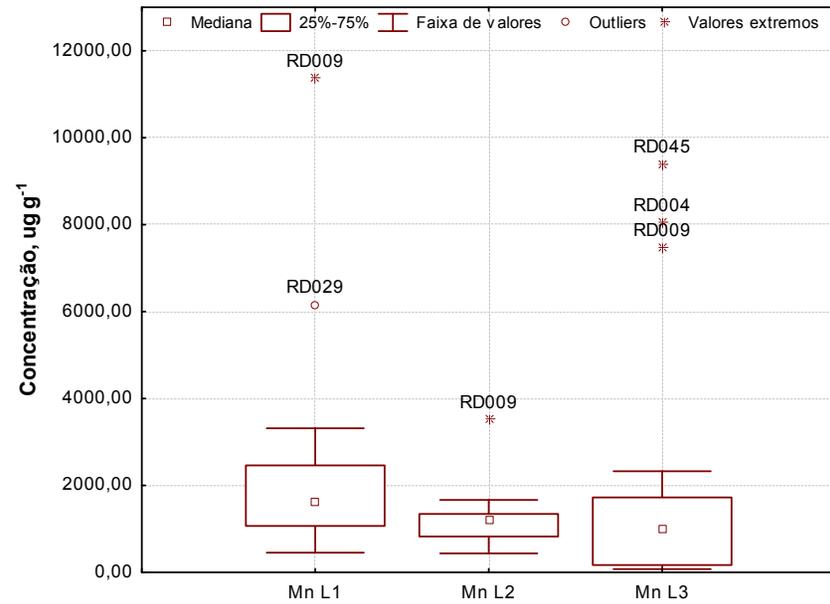
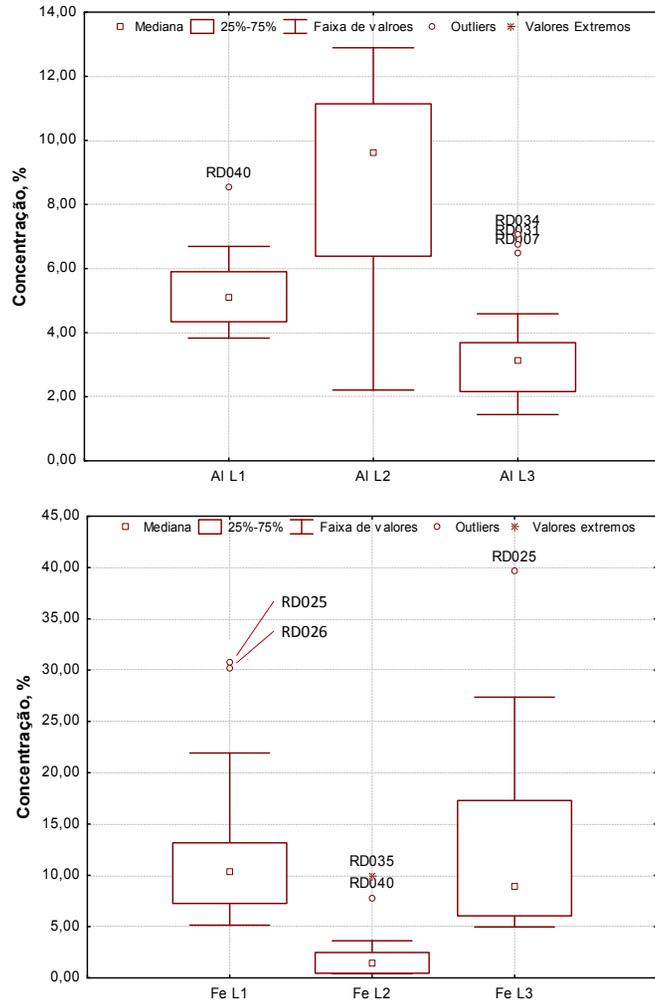


Tabela 24: Comparação de resultados obtidos por outras pesquisas, para metais analisados em amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce

Área de Estudo	Características	Metais								
		Al (%)	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe (%)	Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Ribeirão Ipanema, Corrego do Limoeiro, Vale do Aço, MG (Jordão <i>et al.</i> , 1997)		-	-	14,2 a 1531	-	-	-	-	-	-
Rio Muriaé, MG (Jordão <i>et al.</i> , 2002)	5 amostras em Muriaé e 5 amostras em Mar da Espanha	4 a 12	-	21-78	24-78	1,50 a 4,78	-	-	17 a 46	53 a 1490
Rios Gualaxo do Sul e Gualaxo do Norte, Ribeirão do Carmo e Córrego da Água Suja (Windmüller <i>et al.</i> , 2007)	30 amostras em 4 áreas de coleta	-	-	-	-	-	0.04 to 1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$	-	-	-
Rio Louro, Espanha (Filgueiras, Lavilla e Bendicho, 2004)	11 pontos de coleta, digestão ácida em micro-ondas e quantificação por ETAAS	13,7 a 23,2 *	--	78,1 a 139	30,5 a 55,9	3,12 a 7,64*	--	399 a 936 (MnO)	32,5 a 60,7	--
Rio Betari, São Paulo (Cotta, Rezende e Piovani, 2006)	6 pontos de coleta, ataque ácido com HCl e abertura pseudo-total, quantificação por FAAS	0,79 a 2,57 ^a 0,05 a 0,10 ^b	--	29,32 a 63,97	26,66 a 133,23 3,50 a 17,47	3,23 a 5,38 ^a 0,04 a 0,25 ^b	--	421,05 a 2785,36 ^a 178,28 a 623,88 ^b	24,66 a 41,31 ^a 1,83 a 4,41 ^b	329,96 a 5497,36 ^a 14,91 a 5247,27 ^b
Baía de Santos (Hortellani <i>et al.</i> , 2008)	41 amostras de sedimentos; abertura ácida em chapa aquecedora e quantificação por FS-FAAS, Hg por AAS com redução por SnCl ₂	0,58 a 6,07	--	<5,0 a 111,7	--	0,52 a 7,99	<0,03 a 0,92 mg/kg	--	1,3 a 44,2	6,0 a 312,0
Rio Nestos, Grécia (Papastergios <i>et al.</i> , 2009)	14 pontos de coleta, ataque ácido com HNO ₃ , quantificação por ICP-OES e ICP-MS	1,30 a 17,08	0,25 a 11,33	2,82 a 69,43	4,18 a 58,26	2,13 a 25,02	0,01 a 0,27 $\mu\text{g.g}^{-1}$	194,41 a 949,52	4,91 a 62,93	13,63 a 187,35
Bacia do Rio Paracatu (Mulholland, Boaventura e Araujo, 2012)	33 pontos de coleta; decomposição por fusão para Al e Fe e ataque ácido para demais, quantificação por ICP-OES, ataque ácido em frasco fechado para Hg, por HG-AAS	3,39 a 12,14	--	43 a 106	11 a 126	1,96 a 13,67	50 a 765	0,02 a 0,19%	--	22 a 2085
Esta pesquisa (Período Chuvoso, Lote 1)		3,83 a 8,55	0,28 a 191	93,2 a 1557	19,9 a 74,3	5,14 a 30,7	81,6 a 320	453 a 11371	15,9 a 269	53,3 a 212
Esta pesquisa (Período Intermediário, Lote 2)	19 pontos de coleta, abertura ácida em micro-ondas, quantificação por FS-FAAS, ICP-OES e Hg por DMA	2,21 a 12,9	0,47 a 92,1	7,99 a 302	14,8 a 57,7	0,41 a 9,98	41,2 a 156	437 a 3527	9,23 a 73,1	63,8 a 163
Esta pesquisa (Período Seco, Lote 3)		1,44 a 7,07	0,54 a 132	89,5 a 1504	15,9 a 45,1	4,96 a 39,7	48,6 a 248	76,24a 9395	3,89 a 67,8	52,9 a 224

*Resultados expressos em forma de % de óxidos; a: pseudo-total (mg/kg); b: biodisponíveis (mg/kg);

5.2.5 Comparação dos valores obtidos de metais maiores e traços com os valores obtidos para águas coletadas no mesmo período e disponibilizados no site do IGAM

O relatório de Águas Superficiais do 4º Trimestre de 2011, correspondente ao período de coleta chuvoso de sedimentos, não se encontra disponibilizado no banco de dados do IGAM, divulgado pelo portal InfoHidro (InfoHidro, 2015). No relatório de Águas Superficiais do 2º trimestre de 2012 (IGAM, 2012a), correspondente ao período de coleta de sedimentos intermediário, foram observadas violações dos parâmetros legais para água Manganês total e Arsênio total. Para o primeiro, os pontos RD019 e 023, no Rio Doce, apresentaram violação do parâmetro de 30 e 47%, respectivamente. No Rio Casca, o ponto RD018 atingiu 58% de violação, para Mn. No Rio do Carmo, o ponto RD009 superou o parâmetro legal para As em 102%. No Rio Piranga, os pontos RD001 e 007 apresentaram valores de 12 e 25% de violação, para Mn. Ainda para Mn, os pontos RD025, 026 e 029, no Rio Piracicaba, foram superiores ao limite estabelecido para águas em 62, 29 e 25%, respectivamente. Em todos os rios citados, os valores dos parâmetros são referentes à Classe 2 de enquadramento dos corpos d'água. Com exceção do ponto RD009, com histórico de contaminação das águas por As e que ficou confirmada com este trabalho também a contaminação dos sedimentos, nenhum dos outros pontos onde foram verificadas violações de Mn para água corresponderam aos pontos onde foram verificadas as maiores concentrações de Mn, no período intermediário (chuvoso/seca) de coleta para sedimentos.

No relatório de Águas Superficiais do 3º trimestre (IGAM, 2012b), correspondente ao período seco de coleta de sedimentos, foram observadas violações dos parâmetros legais para água Mn total e Fe dissolvido. Neste período de coleta, os pontos RD009 no Rio do Carmo, RD031 no Rio do Peixe e RD027 no Rio Santa Bárbara apresentaram violação do parâmetro Mn total em águas, com percentagens de 707, 24 e 4%, respectivamente. O ponto RD053, no Rio Doce, apresentou 53% de violação em relação ao parâmetro Fe dissolvido. Em todos os rios citados, os valores dos parâmetros são referentes à Classe 2 de enquadramento dos corpos d'água. Somente para o ponto RD009 foi verificada concentração elevada de Mn nos sedimentos, no período de coleta seco (Figuras 24 e 25).

5.3 Disponibilidade Ambiental: Extração com HCl 1mol L⁻¹

A disponibilidade ambiental através da determinação de concentrações lábeis dos metais analisados foi investigada nesta etapa do estudo. A extração a frio com HCl diluído constitui um método simples para identificação de elementos lábeis, permitindo a avaliação da disponibilidade desses em sedimentos (Sutherland e Tack, 2008; Choi, Kim e Chon, 2012). A utilização de uma solução extratora de concentração 1 mol L⁻¹ em HCl possui capacidade de dissolver os carbonatos, com impacto limitado nos residuais de argila e sulfetos. Além disso, ela apresenta boa concordância quando usada em conjunto com parâmetros e determinações de ordem ecotoxicológicas nos sedimentos (Snape *et al.*, 2004).

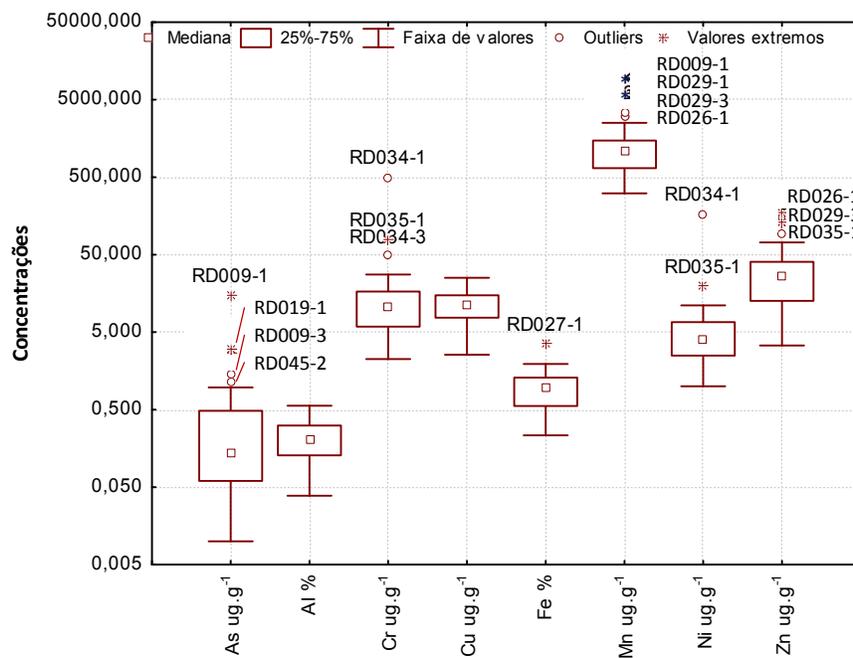
Após o procedimento de extração a frio, as amostras de sedimento foram analisadas em FS FAAS para os elementos Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn (Tabela B-10 a 13, Anexo B). Os limites de detecção e quantificação de cada elemento foram determinados de acordo com guia nacional. A avaliação da linearidade das curvas analíticas mostrou que as regressões foram significativas e lineares. Somente para os elementos Al e Fe foi necessário o ajuste polinomial de 2º grau, obtendo-se coeficientes de correlação, R, 0,9993 e 0,9995, respectivamente (Tabela 25). Para todas as determinações foram verificados valores de concentração acima dos LQs calculados.

Tabela 25: Limites de detecção e quantificação do método, equação de regressão e coeficiente de correlação para cada elemento determinado na extração a frio com HCl

Elemento	LD (ug kg ⁻¹)	LQ (ug kg ⁻¹)	Equação de Regressão	Coefficiente de Correlação, R
Al	0,53	5,55	$Y = -2 \cdot 10^{-5}x + 0,008x + 0,0084$	0,9993
Cr	0,09	0,88	$Y = 0,0341x + 0,0016$	0,9997
Cu	0,01	0,11	$Y = 0,1001x + 0,0014$	0,9987
Fe	0,31	3,20	$Y = -0,002x + 0,0792x + 0,0132$	0,9995
Mn	0,10	1,01	$Y = 0,1572x + 0,0086$	0,9982
Ni	0,07	0,74	$Y = 0,0762x - 0,00186$	0,9988
Zn	0,01	0,07	$Y = 0,1932x + 0,004$	0,9975

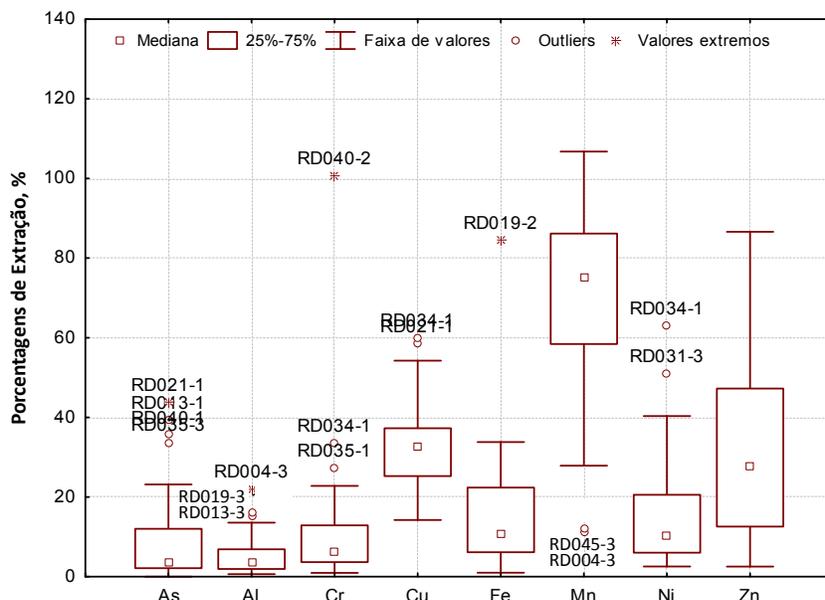
As concentrações obtidas nas extrações a frio com HCl 1 mol L⁻¹ para cada metal, considerando os 3 lotes de coleta, variaram de $0,04 \pm 0,01$ a $0,56 \pm 0,01$ % para Al, $0,02 \pm 0,01$ a $15,0 \pm 0,1$ $\mu\text{g g}^{-1}$ para As, $2,25 \pm 0,26$ a 504 ± 28 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cr, $2,56 \pm 0,15$ a $25,2 \pm 0,8$ $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu, $0,23 \pm 0,01$ a $3,57 \pm 0,06$ % para Fe, 309 ± 3 a 9617 ± 376 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Mn, $1,00 \pm 0,17$ a 170 ± 18 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Ni, e $3,36 \pm 0,11$ a 174 ± 4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Zn (Figura 26). Arsênio, Cr e Ni foram os elementos que apresentaram maior variabilidade de dados de concentração na extração a frio, para os 3 lotes.

Figura 26: Gráfico Box-plot para os valores de concentração da extração com HCl 1mol L⁻¹, por elemento analisado nas amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce



A porcentagem de extração permite a avaliação da disponibilidade dos metais no sedimento. Os elementos Cu, Mn e Zn apresentam as mais elevadas porcentagens de extração, enquanto que os demais elementos, menores porcentagens de extração (Figura 27). Os resultados variaram de 0,65 a 22,2 % para Al, 0,25 a 43,9 % para As, 0,95 a 101 % para Cr, 14,2 a 60 % para Cu, 0,99 a 139 % para Fe, 11,1 a 126 % para Mn, 2,55 a 63,0 % para Ni e 2,55 a 86,6 % para Zn.

Figura 27: Gráfico Box-plot para os valores de porcentagem da extração com HCl mol L⁻¹, por elemento analisado das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce



As concentrações obtidas nas extrações a frio com HCl 1 mol L⁻¹ para cada metal, considerando cada lote de amostras (Figura 28 e 29), apresentaram comportamento semelhante em relação aos períodos de coleta para os metais analisados; diminuição do valor da mediana do Lote 1 para o Lote 2, período chuvoso, e subsequente aumento do valor no Lote 3, período seco. Somente para As esse comportamento não foi verificado.

Na maior parte dos sedimentos avaliados na BHRD foram verificados valores de concentração para a extração, transformados para base seca, menores que os VGQS Nível 1 e 2 impostos pela Resolução CONAMA nº 344/2004. Esses valores sugerem que os metais avaliados possuem baixa disponibilidade no sedimento, porém uma eventual modificação das condições ambientais locais poderia causar a remobilização desses metais no corpo d'água. Para o elemento Cr, o ponto RD034 ultrapassou o VGQS Nível 1 no Lote 1, e o VGQS Nível 2 no Lote 3. O mesmo ponto foi superior ao VGQS Nível 2 para Ni, no Lote 1. No caso do Zn, dois pontos, RD026 e RD029 obtiveram concentrações na extração maiores que o VGQS Nível 1 estabelecido, para o Lote 1.

No caso particular do As, embora os valores de porcentagem de extração tenham sido baixos, sua interpretação deve ser feita com mais cautela. Por possuir limites VGQS mais baixos, devido à alta toxicidade de suas formas inorgânicas (AsIII e AsV), a aparente baixa disponibilidade pela extração com HCl, em termos percentuais, pode ser importante em termos absolutos. O padrão de lançamento de efluentes nacional preconiza um valor de no máximo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de As para águas doces, salinas e salobras (Conama, 2005). Para o Lote 1 de coleta, em 8 amostras de sedimento da BHRD submetidas à extração com HCl, esse valor foi superado em termos absolutos de concentração. No Lote 2 uma amostra e no Lote 3 duas amostras também superaram o valor estabelecido pelo CONAMA.

Figura 28: Gráfico Box-plot para os valores de concentração na extração com HCl 1mol L⁻¹, para Al, As, Cr e Cu, nas amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

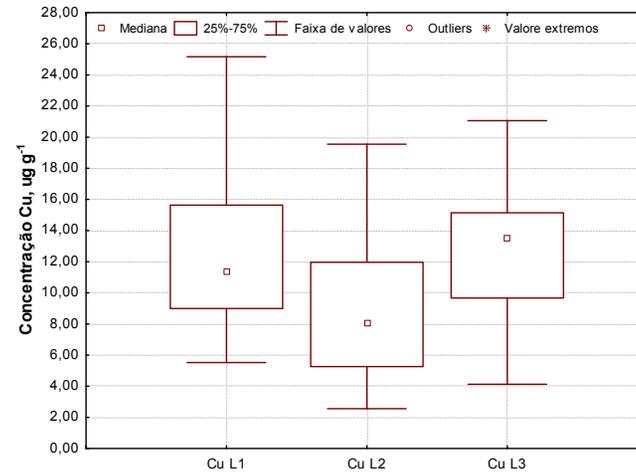
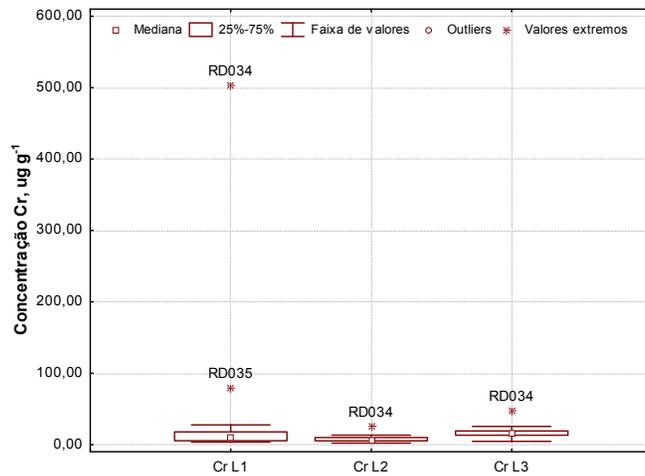
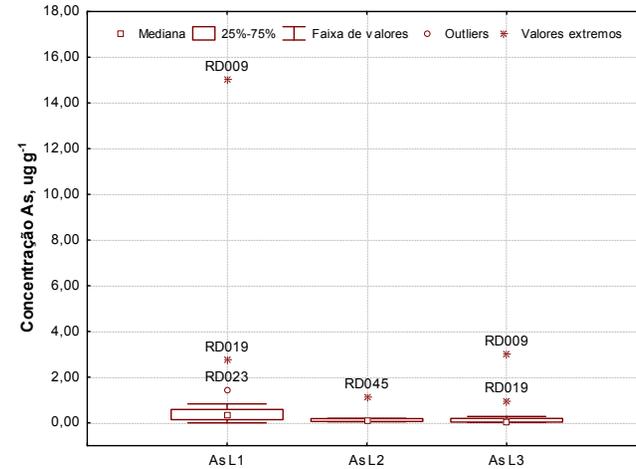
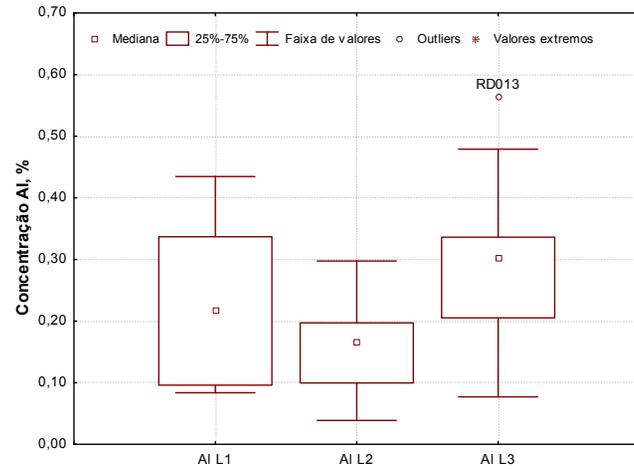
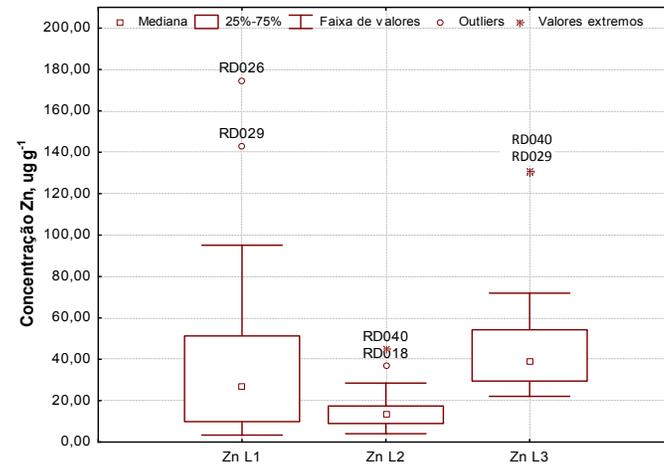
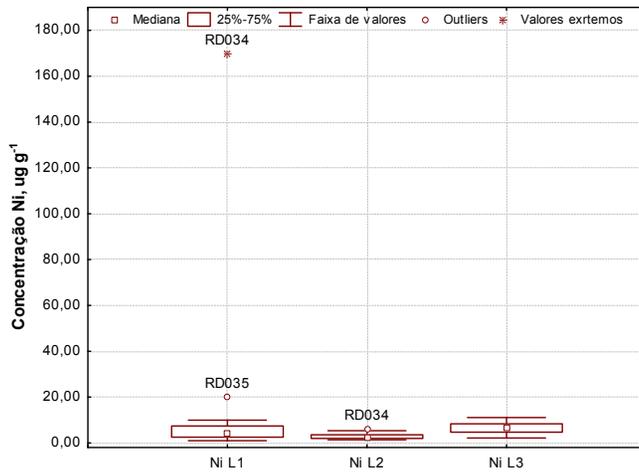
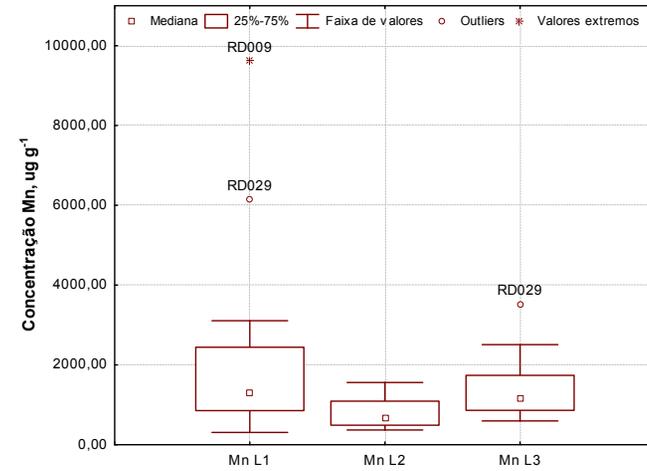
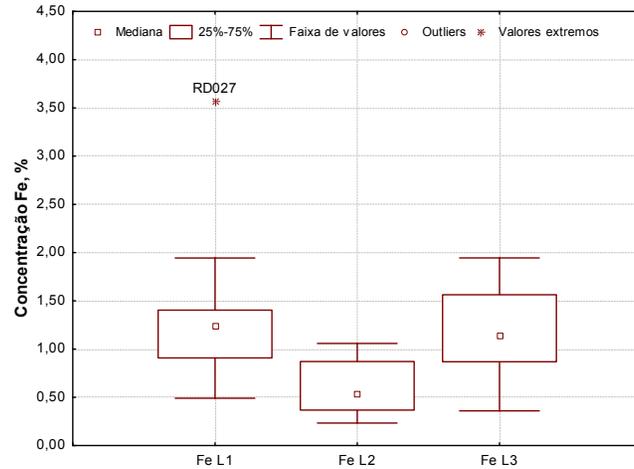


Figura 29: Gráfico Box-plot para os valores de concentração na extração com HCl 1mol L⁻¹, para Fe, Mn, Ni e Zn, nas amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)



5.4 Aplicação de Índices Geoquímicos para Avaliação da Contaminação

Nesta etapa do estudo dos sedimentos da BHRD, as concentrações totais dos metais Al, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni e Zn foram avaliadas quanto à contaminação utilizando o índice de geoacumulação e fator de enriquecimento, a fim de contribuir para avaliação ambiental e conhecimentos geoquímicos da região.

5.4.1 Índice Geoacumulação

Para classificar as amostras analisadas para a BHRD utilizou-se o cálculo do Índice de Geoacumulação, que forneceu um indicativo do grau de contaminação dos sedimentos através de uma comparação com valores de “background”. Neste trabalho, os valores de “background” utilizados basearam-se no trabalho de Costa e colaboradores (2003), que estudaram a sub-bacia do Rio Gualaxo do Norte, pertencente à BHRD. Os sedimentos dos 3 lotes foram analisados separadamente, no intuito de se identificar possíveis relações sazonais das concentrações dos metais. Em seguida, uma análise geral, considerando os 3 lotes foi realizada. Cada classe do Igeo recebeu uma coloração, sendo as amostras indicadas pelas respectivas classificações (Tabelas 26).

Tabela 26: Indicação em cores da classificação do índice de geoacumulação, de acordo com Müller (1979)

Valor do índice	Classe	Qualidade do sedimento
≤ 0	0	Não poluído
0 – 1	1	Não poluído a moderadamente poluído
1 – 2	2	Moderadamente poluído
2 – 3	3	Moderadamente a fortemente poluído
3 – 4	4	Fortemente poluído
4 – 5	5	Fortemente a extremamente poluído
> 5	6	Extremamente poluído

A maioria das amostras para As foram classificadas como praticamente não poluídas, Classe 0, nos 3 lotes (Tabela 27). Os pontos RD019 e RD009 foram designados para a Classe 3, nos Lotes 1 e 2, respectivamente. Para os Lotes 1 e 3, RD009 foi considerado fortemente poluído. Como já descrito anteriormente, o ponto RD009 possui histórico de contaminação por As nas águas, devido à geologia da região, o que pode explicar sua acumulação no sedimento (Igam, 2010a; h). Atividades de garimpo de ouro na região

desse ponto contribuem para a disponibilização de As para o meio ambiente e portanto para os sedimentos.

Tabela 27: Classificação referente aos valores de índice de geoacumulação e “Background”, para As, Cr e Cu, para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

Amostras	As			Cr			Cu		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	--	-1,81	-2,20	2,65	2,53	1,95	2,63	1,92	1,54
RD004	-3,84	-3,89	-4,61	1,26	2,11	1,42	1,48	1,70	1,58
RD007	-2,01	-2,38	-3,45	1,84	2,48	1,87	1,80	1,73	1,62
RD009	3,85	2,80	3,32	2,14	2,85	2,38	1,65	1,57	1,83
RD013	-2,65	-2,61	-4,12	1,56	2,37	1,72	1,70	2,05	1,80
RD018	--	-4,70	-10,01	1,85	2,68	1,86	1,87	2,27	1,57
RD019	2,95	1,52	-0,21	1,76	2,30	1,62	1,59	2,02	1,77
RD021	-6,13	-4,81	--	1,62	2,27	1,72	1,78	2,05	1,44
RD023	0,81	1,18	-0,39	1,49	2,27	1,73	1,47	1,84	1,02
RD025	-1,76	-0,64	-2,87	1,69	1,90	1,32	1,08	0,61	0,41
RD026	0,07	--	-3,15	1,72	2,21	1,69	1,39	1,19	1,32
RD027	1,52	-2,46	-2,48	1,41	1,52	1,09	1,15	1,76	1,58
RD029	-1,07	-1,42	-2,93	1,42	2,01	2,01	1,43	1,30	1,91
RD031	-2,00	-2,32	-3,49	2,01	1,93	1,28	1,08	0,30	0,63
RD034	-2,00	-2,27	-3,99	5,21	2,55	2,34	1,81	1,45	1,49
RD035	-1,73	-1,76	-0,72	2,79	1,84	2,14	1,77	1,66	1,65
RD040	0,57	-4,49	-5,40	2,56	-2,39	5,19	1,24	1,42	1,78
RD045	--	0,74	-1,79	1,51	1,61	1,73	1,13	0,94	1,47
RD053	-1,50	-1,18	--	1,15	1,27	--	0,73	1,12	--
Background	8,8 $\mu\text{g g}^{-1}$			28 $\mu\text{g g}^{-1}$			8 $\mu\text{g g}^{-1}$		

O ponto RD034 foi classificado como extremamente poluído para o elemento Cr no Lote 1, fato esperado devido à sua concentração elevada. As demais amostras foram distribuídas como Classe 2 (13 amostras) e Classe 3 (5 amostras), incluindo nesta última o ponto RD009. Em concordância com o verificado pela avaliação das concentrações medidas em relação ao VGQS para as amostras do Lote 1, para o qual todas ultrapassaram o VGQS Nível 2, as mesmas de maneira geral, foram caracterizadas como moderadamente a fortemente poluídas pelo Igeo (Tabela 27). No Lote 2, uma amostra foi elencada como Classe 1, seis amostras como Classe 2 e doze amostras como Classe 3 (Tabela 27). Para o Lote 3, observou-se distribuição de treze amostras como Classe 2, quatro amostras como Classe 3, incluindo nesta última os pontos RD009, RD029, RD034 e RD035 (Tabela 27). O ponto RD040 foi classificado como extremamente poluído, apresentando concentração de $1504 \pm 90 \mu\text{g.g}^{-1}$. Todas as amostras, para os três lotes, apresentaram concentrações superiores ao VGQS Nível 2.

O Cu apresentou no Lote 1, dezessete amostras Classe 2, abrangendo RD009 e RD029, e outras duas como Classe 1 e Classe 3. Uma amostra foi considerada praticamente não poluída, a RD053 (Tabela 27). No Lote 2, 3 amostras foram classificadas como Classe 1, 12 como Classe 2 e 4 como Classe 3 (Tabela 27). Para o Lote 3, dezesseis amostras foram classificadas como moderadamente poluídas (Classe 2) e apenas duas como Classe 1 (Tabela 27).

O cálculo do Igeo mostrou que para o Hg, 17 pontos de coleta de sedimentos do Lote 1 foram classificadas como praticamente não poluídos, Classe 0. Dois pontos, RD009 e RD034 foram elencados como Classe 1; não poluídos a fracamente poluídos (Tabela 28). Vê-se uma diferença entre o verificado pela avaliação das concentrações medidas em relação ao VGQS e o que considera o Igeo calculado para Hg, já que no primeiro, o valor de Nível 1 é definido como concentração limiar abaixo da qual não se observa efeitos adversos à biota. Nessas duas amostras, o valor Nível 1 foi ultrapassado, no Lote 1 de coleta. Para os Lotes 2 e 3 de coleta (Tabela 28), todas as amostras foram classificadas como Classe 0 para Hg, novamente verificando-se discrepância com o VGQS para a amostra RD009, no Lote 3, o qual apresentou concentração de $248 \pm 29 \mu\text{g kg}^{-1}$, acima do valor Nível 1.

Os valores de Igeo verificados para Ni, nos três lotes, dividiram as amostras em quatro classes diferentes, variando da Classe 0 à Classe 5 (Tabela 28). As Classes 2 e 3 foram predominantes, figurando nelas os pontos RD009, RD029 e RD034. No Lote 1, o ponto RD034 atingiu a Classe 5, fortemente a extremamente poluído, com valor de concentração de $269 \pm 6 \mu\text{g.g}^{-1}$.

No caso do Zn, no Lote 1 observou-se duas classes principais: Classe 2, e 3; esta última incluindo RD029 e RD034 (Tabela 28). O ponto RD026, neste lote, foi classificado como fortemente poluído, Classe 4. No Lote 2, quatro amostras foram Classe 1 e quinze amostras Classe 2. Para o Lote 3, sete amostras Classe 2, nove amostras Classe 3 e duas amostras Classe 4; RD029 e RD040.

Tabela 28: Classificação referente aos valores de índice de geoacumulação e “Background”, para Hg, Ni e Zn, para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

Amostras	Hg			Ni			Zn		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	-0,84	-1,73	-1,70	0,41	2,47	2,40	2,17	2,09	1,80
RD004	-1,40	-1,81	-1,77	1,65	2,30	2,05	1,47	2,15	1,85
RD007	-1,38	-2,08	-2,09	2,22	2,44	2,00	1,75	2,22	1,73
RD009	0,35	-0,98	-0,20	2,12	2,41	2,22	1,79	1,86	1,87
RD013	-0,60	--	-1,25	2,01	2,61	2,50	2,12	2,41	2,28
RD018	-1,51	-1,58	-1,99	2,10	2,46	1,96	2,07	2,86	2,41
RD019	-0,59	-0,87	-1,47	1,89	2,25	2,01	1,46	2,32	1,86
RD021	-0,92	-1,44	-1,80	1,55	2,32	1,35	2,34	2,57	2,05
RD023	-1,33	-1,46	-2,54	1,73	2,26	0,94	1,63	2,32	2,59
RD025	-1,25	-1,47	-2,55	1,57	0,59	--	1,24	1,50	1,23
RD026	-0,61	-1,55	-1,51	0,63	0,92	1,34	3,24	2,25	2,34
RD027	-0,60	-1,07	-1,27	1,14	1,51	1,04	1,70	2,62	2,21
RD029	-0,23	-1,69	-0,72	1,04	1,08	1,78	2,87	2,27	3,19
RD031	-0,86	-1,00	-1,78	1,18	-0,38	-1,63	2,09	2,20	2,11
RD034	0,17	-1,00	-1,52	4,49	1,77	1,76	2,55	2,36	1,81
RD035	-0,62	-1,09	-1,60	2,36	1,91	2,08	2,59	1,94	2,26
RD040	-1,80	-1,83	-1,96	1,38	1,33	1,49	1,34	2,44	3,31
RD045	-1,02	-2,27	-1,59	0,76	0,84	1,81	1,96	1,84	2,31
RD053	-1,29	-2,28	--	0,72	0,10	--	1,70	1,90	--
Background	0,19 $\mu\text{g g}^{-1}$			8 $\mu\text{g g}^{-1}$			15 $\mu\text{g g}^{-1}$		

Alumínio, Fe e Mn apresentaram a maior parte das amostras nos 3 lotes distribuídas entre as Classes 0, 1 e 2 (Figuras 30 a 32). Para Mn, sem exceção, as amostras foram classificadas como praticamente não poluídas, nos 3 lotes. Algumas variações para Al e Fe foram verificadas no Lote 2; seis amostras para Al e duas para Fe foram classificadas como moderadamente a fortemente poluídas. Essa ocorrência era esperada, já que a região onde se encontra a BHRD é rica em minerais de Fe e Al, sendo alguns dos pontos coletados situados em locais onde existem minas de exploração de minério de ferro próximas.

A análise do gráfico box-plot para os 3 lotes de coleta resume a informação obtida com os dados encontrados (Figura 30). De forma geral, o índice de geoacumulação mostrou que a maioria dos pontos coletados na BHRD para os metais Hg, As, Fe e Mn apresentaram o mesmo comportamento, sendo classificados como praticamente não poluídos, Classe 0. Arsênio, Fe e Mn apresentaram alta variabilidade dos dados, ao contrário do verificado para Hg. Verificou-se que para o elemento Al, o valor da mediana dos dados de Igeo foi de 0,96, categorizando as amostras como não poluídas a

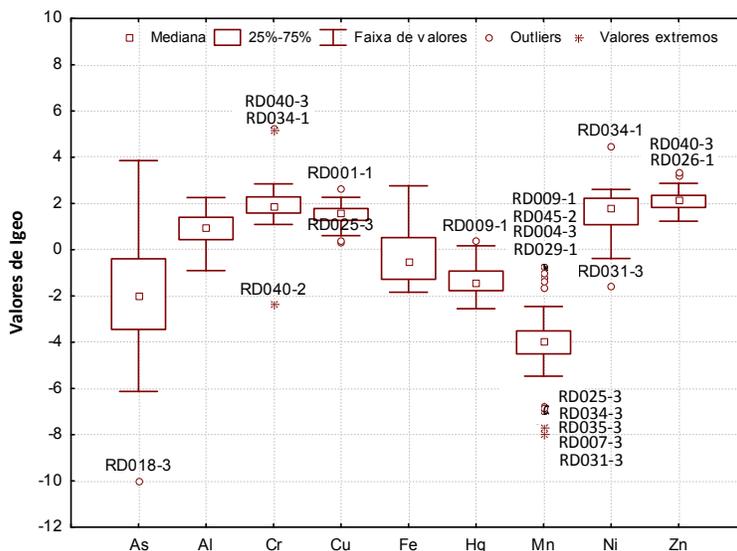
moderadamente poluídas (Classe 0 e 1). Cromo, Cu, Ni e Zn obtiveram classificações predominantes como moderadamente a fortemente poluídos, com elevada variabilidade de dados para Cr e Ni.

Tabela 29: Classificação referente aos valores de índice de geoacumulação e “Background”, para Al, Fe e Mn, para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

Amostras	Al			Fe			Mn		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	1,09	1,98	0,43	-0,59	-1,81	-1,29	-4,40	-4,55	-6,98
RD004	0,79	2,26	-0,48	-1,52	-1,84	-1,57	-3,98	-4,74	-1,27
RD007	0,64	2,12	1,26	-1,25	-1,72	-1,41	-4,46	-4,33	-7,68
RD009	0,50	0,89	0,29	0,58	0,75	0,75	-0,77	-2,46	-1,37
RD013	1,01	2,04	0,45	-1,02	-1,59	-1,19	-3,73	-4,39	-4,30
RD018	1,19	1,30	0,30	-0,80	-1,49	-1,28	-4,18	-3,88	-4,24
RD019	0,81	1,99	-0,07	-0,20	-0,23	-1,28	-3,27	-4,63	-4,40
RD021	0,69	2,08	0,36	-1,21	-1,76	-1,47	-4,20	-5,47	-3,49
RD023	0,87	2,07	-0,06	-0,51	-1,43	-0,68	-3,54	-3,54	-6,82
RD025	0,68	-0,29	-0,90	1,06	1,30	1,43	-3,56	-3,85	-4,29
RD026	0,52	0,68	0,01	1,04	1,14	0,23	-2,55	-3,73	-3,79
RD027	1,11	1,83	-0,47	-0,30	-1,69	0,71	-2,71	-3,85	-3,06
RD029	0,67	1,24	0,76	0,47	0,60	0,19	-1,65	-3,91	-5,13
RD031	1,31	1,42	1,39	-0,22	0,47	-0,75	-2,97	-4,56	-7,99
RD034	1,13	1,42	1,39	-0,16	0,47	-0,32	-3,23	-4,56	-6,85
RD035	1,07	2,01	0,15	-0,59	0,00	0,90	-3,37	-3,76	-6,84
RD040	1,66	1,92	-0,44	-1,08	2,76	-1,07	-5,42	-4,02	-3,97
RD045	1,17	1,65	-0,32	-0,34	2,41	-0,56	-3,86	-4,31	-1,04
RD053	0,91	1,32	--	-0,89	0,69	--	-4,07	-3,90	--
Background	18000 $\mu\text{g g}^{-1}$			9800 $\mu\text{g g}^{-1}$ *			12900 $\mu\text{g g}^{-1}$		

* valor retirado do trabalho de Turekian et al, 1969

Figura 30: Gráfico Box-plot para os valores de Igeo, por elemento analisado, nas amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce



5.4.2 Fator de Enriquecimento

Assim como o índice de geoacumulação, o cálculo do fator de enriquecimento é uma ferramenta que auxilia na investigação de contaminações ambientais em sistemas hídricos, analisando o compartimento sedimento. Relações entre a concentração dos metais investigados e a concentração do alumínio nos sedimentos são largamente utilizadas, já que se presume que sua concentração, como produto de intemperismo, é geralmente constante (Zhang e Liu, 2002). Por convenção, valores entre $FE < 1,5$ são considerados como uma indicação de que esses metais analisados podem inteiramente ser devidos à composição geológica do material, ou à influência de intemperismo. Valores de $FE > 1,5$ são interpretados como de possível proveniência de outras fontes, como biota ou contaminação ambiental (Zhang e Liu, 2002; Feng *et al.*, 2004; Hortellani *et al.*, 2008).

Os resultados mostraram que os elementos As, Fe, Hg e Mn são, para a maior parte das amostras dos 3 lotes, provenientes de geologia local (Tabelas 30 e 31). Os pontos RD009 e RD019 foram os únicos a apresentar $FE > 1,5$ para As, nos 3 lotes analisados. Para Cr, somente o Lote 3 indicou que dezessete amostras poderiam ter concentrações provenientes de outras fontes, já que obtiveram $FE > 1,5$. Verifica-se aqui uma diferença em relação aos resultados anteriores de Cr, para concentrações em comparação com o VGQS e classificação pelo Igeo, para os quais em todos os lotes foram observadas violações. Cobre, Ni e Zn, para os Lotes 1 e 3, obtiveram a maioria dos pontos com valores de $FE > 1,5$; para o Lote 2 o comportamento foi o contrário.

Em síntese, os pontos RD001, RD007, RD009, RD013, RD018, RD019, RD026, RD029, RD034 e RD035 apresentaram valores de Igeo, FE e VGQS mais elevados, o que os classificaria, de forma geral, como os pontos mais impactados na BHRD (Tabela 32 e Tabelas B-14 a B17, Anexo B). Para o ponto RD001, localizado no Rio Piranga na cidade de Piranga, atividades agropecuárias (incluindo suinocultura) e minerárias, silvicultura e lançamento de esgotos sanitários são identificados, de acordo com relatório do IGAM (IGAM 2010a). Os fatores de pressão dos demais pontos foram descritos anteriormente (itens 5.2.2; 5.2.3 e 5.2.4). Destacam-se aqui os pontos RD013, 009, 026 e 034, com lançamento de efluentes industriais nos rios, provenientes de frigorífico, abatedouro e laticínios, siderurgia e material cerâmico, respectivamente.

Tabela 30: Classificação referente aos valores de Fator de enriquecimento, com respectivos valores de “Background” para As, Cr, Cu, Hg e Fe, para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

Amostras	As			Cr			Cu			Hg		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	0,00	0,07	0,16	2,96	1,47	2,88	2,91	0,96	2,16	0,26	0,08	0,23
RD004	0,04	0,01	0,06	1,38	0,91	3,73	1,61	0,68	4,15	0,22	0,06	0,41
RD007	0,16	0,04	0,04	2,30	1,28	1,52	2,24	0,76	1,29	0,25	0,05	0,10
RD009	10,19	3,76	8,16	3,10	3,88	4,25	2,22	1,61	2,91	0,90	0,27	0,71
RD013	0,08	0,04	0,04	1,46	1,25	2,41	1,61	1,00	2,56	0,33	0,00	0,31
RD018	--	0,02	0,00	1,59	2,59	2,95	1,61	1,95	2,41	0,15	0,14	0,20
RD019	4,41	0,72	0,91	1,93	1,24	3,24	1,72	1,02	3,57	0,38	0,14	0,38
RD021	0,01	0,01	--	1,90	1,14	2,57	2,12	0,98	2,11	0,33	0,09	0,22
RD023	0,96	0,54	0,80	1,54	1,15	3,46	1,52	0,85	2,11	0,22	0,09	0,18
RD025	0,18	0,78	0,26	2,00	4,55	4,67	1,32	1,86	2,48	0,26	0,44	0,32
RD026	0,73	0,00	0,11	2,29	2,89	3,21	1,82	1,42	2,48	0,45	0,21	0,35
RD027	1,33	0,05	0,25	1,23	0,81	2,95	1,03	0,95	4,14	0,31	0,13	0,58
RD029	0,30	0,16	0,08	1,67	1,70	2,38	1,69	1,04	2,21	0,54	0,13	0,36
RD031	0,10	0,07	0,04	1,62	1,43	0,97	0,85	0,46	0,62	0,22	0,05	0,12
RD034	0,14	0,05	0,02	16,96	1,46	1,94	1,60	0,68	1,08	0,51	0,12	0,13
RD035	0,71	0,08	0,54	3,30	0,95	3,98	1,62	0,83	2,83	0,31	0,12	0,30
RD040	--	0,01	0,03	1,87	0,06	49,44	0,75	0,86	4,67	0,09	0,09	0,35
RD045	0,16	0,67	0,36	1,26	1,23	4,13	0,97	0,77	3,46	0,22	0,08	0,42
RD053	0,12	0,20	--	1,18	1,09	--	0,88	0,98	--	0,22	0,09	--
Background	8,8 $\mu\text{g g}^{-1}$			28 $\mu\text{g g}^{-1}$			8 $\mu\text{g g}^{-1}$			0,19 $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Proveniente de Geologia Local; FE < 1,5						Proveniente de outras fontes; FE > 1,5					

Tabela 31: Classificação referente aos valores de Fator de enriquecimento, com respectivos valores de “Background” para Mn, Ni, Pb e Zn, para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

Amostras	Mn			Ni			Fe			Zn		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	0,02	0,01	0,01	0,62	1,41	3,92	0,31	0,01	0,30	2,11	1,08	2,60
RD004	0,04	0,01	0,58	1,81	1,03	5,76	0,20	0,01	0,47	1,60	0,93	5,03
RD007	0,03	0,01	0,00	2,99	1,25	1,67	0,27	0,01	0,16	2,16	1,07	1,39
RD009	0,41	0,10	0,32	3,07	2,87	3,83	1,05	0,09	1,38	2,44	1,95	3,00
RD013	0,04	0,01	0,04	2,00	1,48	4,14	0,24	0,01	0,32	2,16	1,29	3,57
RD018	0,02	0,03	0,04	1,89	2,23	3,16	0,25	0,01	0,33	1,84	2,95	4,31
RD019	0,06	0,01	0,05	2,11	1,20	4,22	0,50	0,02	0,43	1,57	1,25	3,82
RD021	0,03	0,01	0,07	1,81	1,18	1,99	0,27	0,01	0,28	3,14	1,41	3,23
RD023	0,05	0,02	0,01	1,82	1,14	2,01	0,38	0,01	0,65	1,70	1,19	6,28
RD025	0,05	0,08	0,10	1,85	1,84	--	1,30	0,30	5,05	1,47	3,46	4,40
RD026	0,12	0,05	0,07	1,08	1,18	2,51	1,43	0,14	1,17	6,57	2,96	5,01
RD027	0,07	0,02	0,17	1,02	0,80	2,85	0,38	0,01	2,26	1,51	1,72	6,41
RD029	0,20	0,03	0,02	1,29	0,90	2,03	0,87	0,06	0,67	4,59	2,04	5,38
RD031	0,05	0,02	0,00	0,92	0,29	0,13	0,35	0,05	0,24	1,71	1,72	1,73
RD034	0,05	0,02	0,00	10,26	0,85	1,29	0,41	0,02	0,31	2,69	1,27	1,34
RD035	0,05	0,02	0,01	2,44	0,99	3,81	0,32	0,17	1,68	2,86	1,01	4,32
RD040	0,01	0,02	0,09	0,82	0,81	3,82	0,15	0,14	0,65	0,80	1,74	13,50
RD045	0,03	0,03	0,61	0,75	0,72	4,38	0,35	0,05	0,85	1,73	1,44	6,18
RD053	0,03	0,03	--	0,88	0,48	--	0,29	0,04	--	1,73	1,68	--
Background	12900 $\mu\text{g g}^{-1}$			8 $\mu\text{g g}^{-1}$			9800 $\mu\text{g g}^{-1}$ *			15 $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Proveniente de Geologia Local; FE < 1,5						Proveniente de outras fontes; FE > 1,5					

* valor retirado do trabalho de Turekian et al, 1969

Tabela 32: Resumo dos resultados obtidos para parâmetros geoquímicos e ecotoxicológicos determinados para os 3 lotes de amostras de sedimento coletadas (Pontos onde houve violação de parâmetros e limites estabelecidos)

Elementos	Lote 1				Lote 2				Lote 3			
	Igeo*	FE	N1	N2	Igeo*	FE	N1	N2	Igeo*	FE	N1	N2
Al	NPC	--	--	--	RD004, 007, 013, 021, 023, 035	--	--	--	NPC	--	--	--
As	RD009, 019	RD009, 019	RD026, 027 e 029	RD009, 019, 035, 023	RD009	RD009	RD025, 053	RD009, 019, 023, 045	RD009	RD009	RD009, 019, 023, 035	RD009
Cr	RD001, 009, 031, 034, 035, 040	Todas, exceto RD004, 013, 027, 045, 053	Todos	Todos	Todas, exceto RD025, 027, 031, 035, 040, 045, 053	RD009, 018, 025, 026, 029	Todos	Todos	RD009, 029, 034, 035, 040	Todos, exceto RD031	Todos	Todos
Cu	RD001	RD001, 007, 009, 013, 018, 019, 021, 023, 026, 029, 034, 035	RD001, 007, 009, 013, 018, 019, 021, 034, 035	NPC	RD013, 018, 019, 021	RD009, 018, 025	RD001, 004, 007, 009, 013, 018, 019, 021, 023, 027, 035	NPC	NPC	Todas, exceto RD007	RD004, 007, 009, 013, 019, 027, 029, 035, 040	NPC
Hg	NPC	NPC	RD009, 029, 034	NPC	NPC	NPC	NPC	NPC	NPC	Nenhum	RD009	NPC
Fe	NPC	NPC	--	--	RD040,045	NPC	--	--	NPC	RD025, 027, 035	--	--
Mn	NPC	NPC	--	--	NPC	NPC	--	--	NPC	Nenhum	--	--
Ni	RD007, 009, 013, 018	RD004, 007, 009, 013, 018, 019, 021, 023, 025, 034, 035	RD004, 007, 009, 013, 018, 019, 023, 034, 035	NPC	RD001, 004, 007, 009, 013, 018, 019, 021, 023	RD009, 018, 025	RD001, 004, 007, 009, 013, 018, 019, 021, 023, 034, 035	NPC	RD001, 004, 007, 009, 013, 019, 035	Todas, exceto RD031, 034	Todas exceto RD021, 023, 026, 027, 031, 040	NPC
Zn	RD001, 013, 018, 021, 026, 029, 031, 034, 035, 045	Todas, exceto RD025 e RD040	RD026, 029, 034, 035	NPC	Todas, exceto RD009, 025, 035, 045, 053	RD009, 018, 025, 026, 027, 029, 031, 040, 045, 053	RD018, 021, 027	NPC	Todas, exceto RD001, 004, 007, 009, 019, 025, 034	Todas, exceto RD025, 040	RD023, 029, 040	NPC

Amostras em negrito: recorrentes nas classificações geoquímicas e ecotoxicológicas para os três lotes de coleta analisados.

*Admitindo como poluído \geq Classe 3.

NPC: Nenhum ponto classificado

-- Não há classificação para o elemento.

5.5 Análises Quimiométricas

Com o intuito de verificar a existência de correlações entre pontos e lotes de coleta, concentrações dos metais e características físico-químicas analisadas nas amostras de sedimento, fizeram-se as análises quimiométricas HCA e PCA. A ferramenta HCA pode ser utilizada com a finalidade de se buscar similaridades entre amostras de acordo com suas composições geoquímicas. Já a PCA, além de fornecer informações de agrupamentos entre amostras por similaridade, também pode ser usada para obtenção de indicativos das fontes de metais ou outros poluentes presentes nos sedimentos, naturais ou antropogênicas, por exemplo.

Utilizou-se como matriz base para essas análises as amostras de sedimento dos 3 lotes de coleta e como variáveis as concentrações de Al, As, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni e Zn e matéria orgânica, além de pH e % da fração < 63 μm (%FSA), obtida através da análise textural. Observou-se no dendograma das variáveis dois agrupamentos principais A e B (Figura 38), sendo o primeiro subdividido em A1 e A2. O agrupamento A1 relaciona Zn com matéria orgânica, e o agrupamento A2 fornece indicativo de associação dos metais Ni, Cu e Cr com Fe e Al, possivelmente provenientes de minerais desses últimos, devido à classificação com %FSA. O agrupamento B relaciona As e Hg ao Mn.

Para o dendograma das amostras verificou-se a formação de dois agrupamentos principais, A e B, sendo este subdividido em B1 e B2 (Figura 39). No agrupamento A, o ponto RD009 dos 3 lotes de coleta aparece agrupado, enquanto que em B1 outros pontos impactados, como RD026, RD027, RD029, RD034 e RD040 também aparecem juntos. O agrupamento B2 agrupa os pontos de coleta menos impactados da BHRD.

Figura 31: Dendograma das variáveis para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce

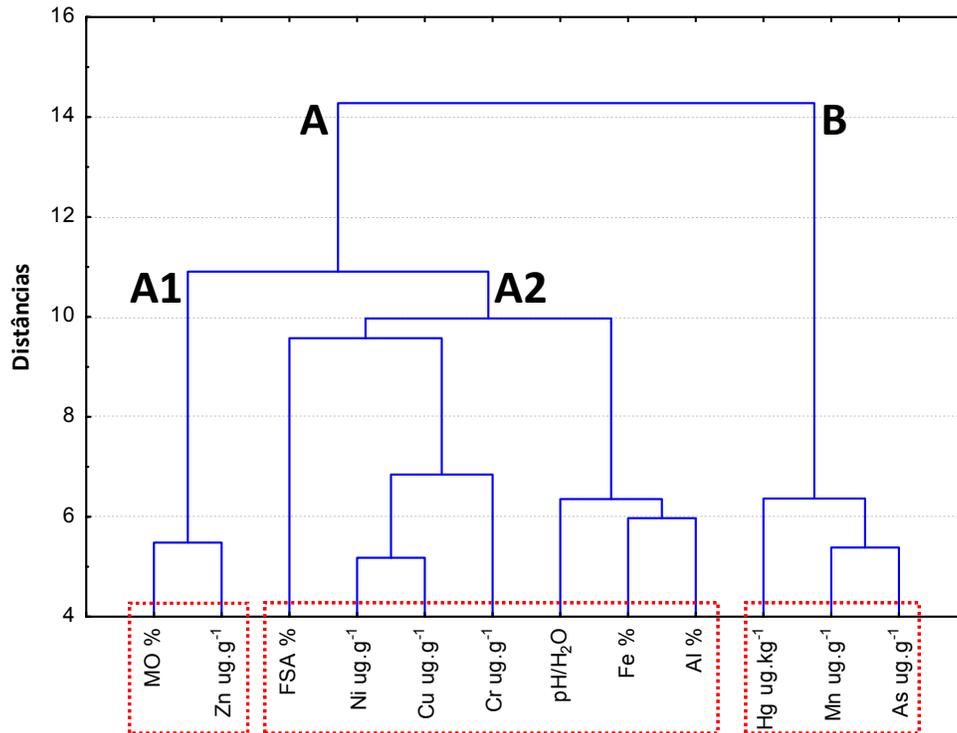
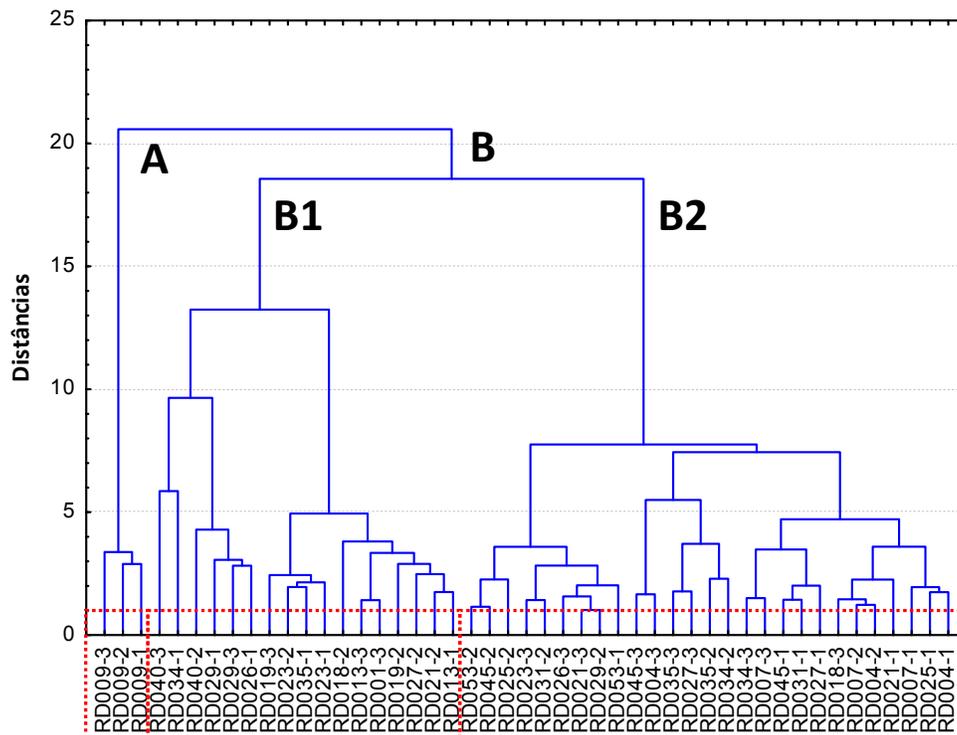


Figura 32: Dendograma das amostras para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce



As 4 primeiras componentes principais da PCA das variáveis, de um total de 12 CPs, somaram 68,2% da variância explicada, refletindo as principais relações geoquímicas das amostras (Tabela 33).

Tabela 33: Valores de pesos para 4 componentes principais, para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
As	-0,48	-0,78	-0,00	0,04
Al	0,05	0,25	0,24	0,76
Cr	-0,63	0,29	-0,01	0,20
Cu	-0,77	0,28	0,31	-0,08
Fe	-0,18	-0,35	-0,37	-0,03
Mn	-0,41	-0,68	-0,17	-0,15
Ni	-0,71	0,16	0,38	0,34
Zn	-0,45	0,64	-0,37	-0,27
Hg	-0,80	-0,36	-0,14	0,12
% FSA	-0,19	-0,00	0,67	-0,43
pH/H ₂ O	-0,03	0,06	-0,65	0,38
% MO	-0,41	0,54	-0,43	-0,30
Eigenvalues	2,97	2,28	1,67	1,26
Variância explicada (%)	24,8	19,0	13,9	10,5
Variância explicada acumulada (%)	24,8	43,8	57,7	68,2

A CP1 apresentou pesos negativos para todas as variáveis, exceto Al, explicando somente 24,77% da variância. Os maiores pesos estatísticos nessa componente foram observados para Hg, Cu, Ni e Cr, não sendo possível estabelecer nenhuma relação aparente entre as mesmas. Pesos positivos consideráveis para Zn e %MO foram verificados na CP2, o que pode refletir a tendência desse cátion metálico de ligar-se a sítios negativos presentes na matéria orgânica; esta última apresenta boas correlações com os metais nos sedimentos, como verificado para Zn e Pb por Ramiro Pastorinho e colaboradores (2012). Essa observação corrobora o agrupamento verificado pela análise de HCA das variáveis, na qual %MO e Zn, formaram um agrupamento nítido. Pesquisas em sedimentos da bacia de Mahanadi na Índia (Sundaray *et al.*, 2011) e do Estuário do Rio Minho em Portugal (Mil-Homens *et al.*, 2013a), obtiveram resultado semelhante para Zn e %MO utilizando a PCA, associando tal ocorrência à contaminação dos sedimentos por despejos de efluentes domésticos nas águas das duas regiões.

Ainda na CP2, pesos negativos com valores mais altos para As, Mn, Fe e Hg foram verificados, podendo representar minerais compostos por oxi-hidróxidos de Fe-Mn, assim como verificado no trabalho de Mil-Homens e colaboradores (2013a). Vale ressaltar que para Hg, não são verificadas na região fontes naturais, sendo ele totalmente devido à atividade garimpeira de ouro clandestina. Manganês, As e Hg também apresentaram similaridade na análise de HCA. Considerando as observações realizadas acima, a CP2 pode ser relacionada a um fator antropogênico, que sugere a contaminação da BHRD por atividades humanas.

Na CP3 a %FSA foi a variável que apresentou maior peso estatístico, evidenciando a diferença textural verificada nas amostras de sedimentos da BHRD, em relação à fração < 63 μm . Para a CP4 o Al apresentou peso positivo elevado, seguido por pH, Ni e Cr. Essa discriminação sugere que a componente separa os argilominerais, já que essas variáveis apresentaram similaridade na HCA.

Para a projeção dos escores das amostras, vê-se 2 grupos de amostras separadas das demais (Figura 33). A CP1, aparentemente, discrimina as amostras menos impactadas, com valores de escores positivos, das mais impactadas, com valores de escores negativos. A concentração de alumínio parece ser a variável que está correlacionada com as amostras menos impactadas, indicando que as mesmas possuem mais minerais contendo o elemento. A CP2 discrimina os pontos RD009-1, 2 e 3, corroborando o observado na HCA das amostras, por terem altas concentrações de As, Mn, Fe e Hg (Figura 34). As amostras RD034-1 e RD040-3 também são claramente discriminadas pela CP2, com altas concentrações de Cr, Cu, Ni, Zn e %MO, com pH e Al em menores proporções. A análise da CP3 para os escores discrimina as amostras com maiores frações < 63 μm (%FSA), Al, Ni e Cu, destacando-se os pontos RD019-3, RD034-1 e 3 e RD007-3 (Figuras 35 e 36). Na CP4, as amostras RD026-1, RD029-1, RD040-2 e 3 são claramente discriminadas devido às concentrações correspondentes de %MO e Zn, seguidas de Fe e Mn em menor proporção (Figuras 35 e 36). A alta correlação de %MO e Zn nas CP3 e CP4 para os escores corrobora o observado na análise de HCA.

Figura 33: Projeção dos escores das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, para CP1 e CP2

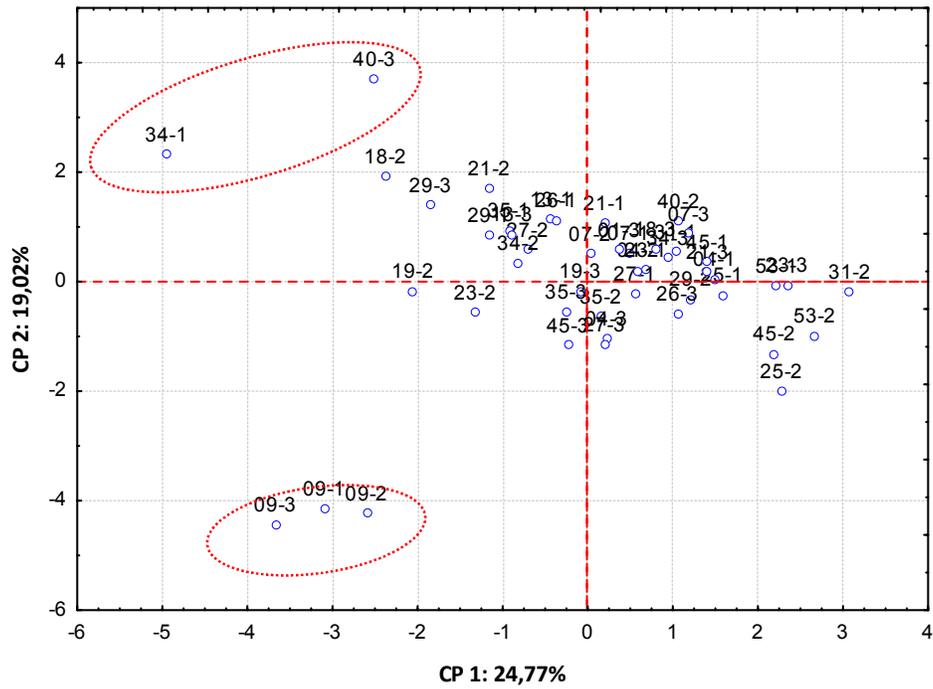


Figura 34: Projeção dos pesos das variáveis das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, para CP1 e CP2

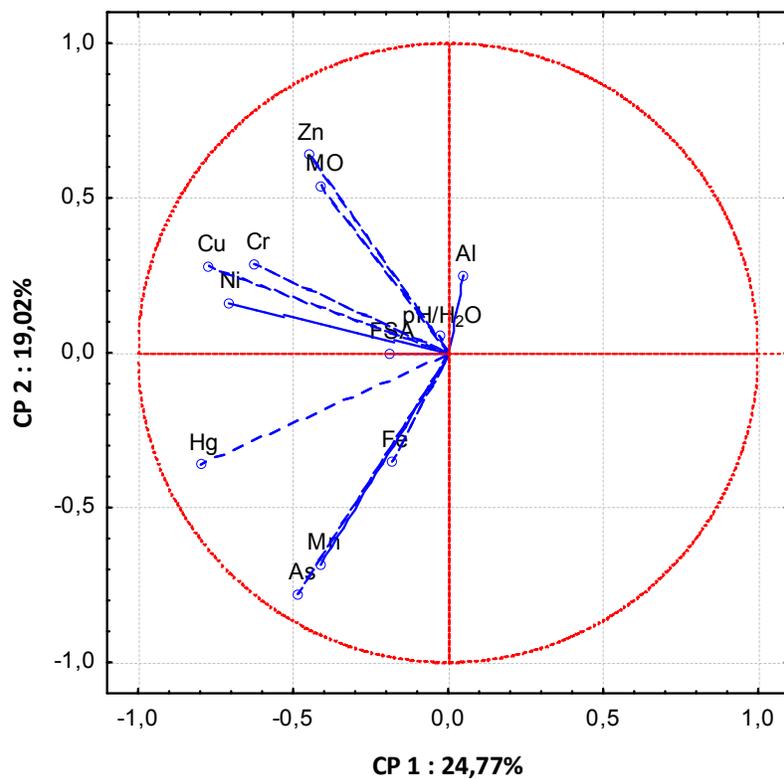


Figura 35: Projeção dos escores das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, para CP3 e CP4

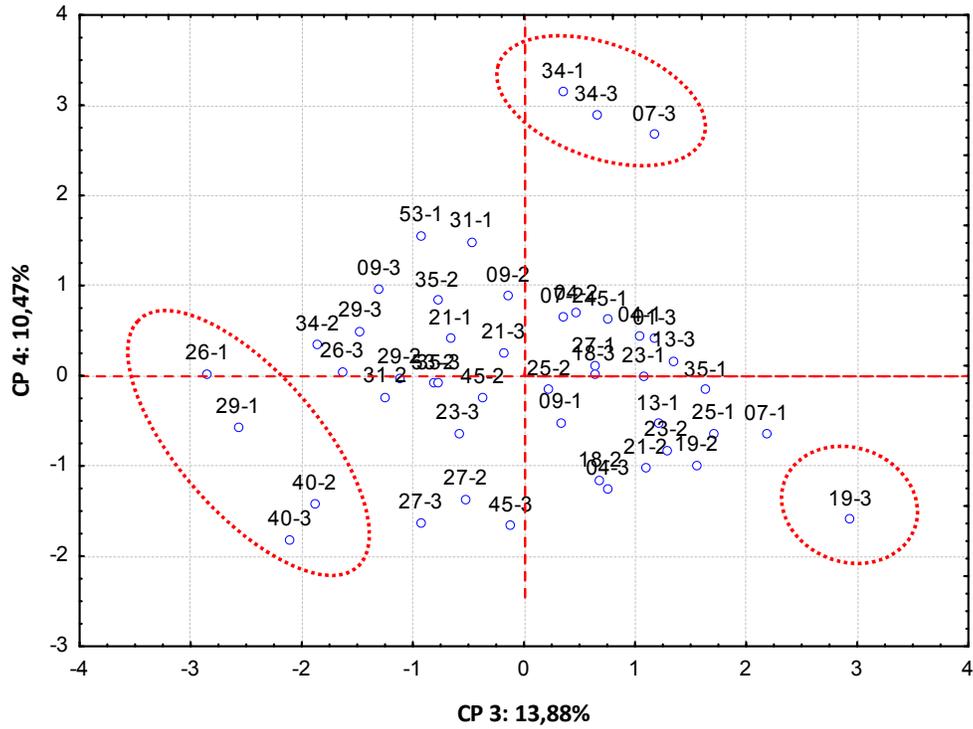
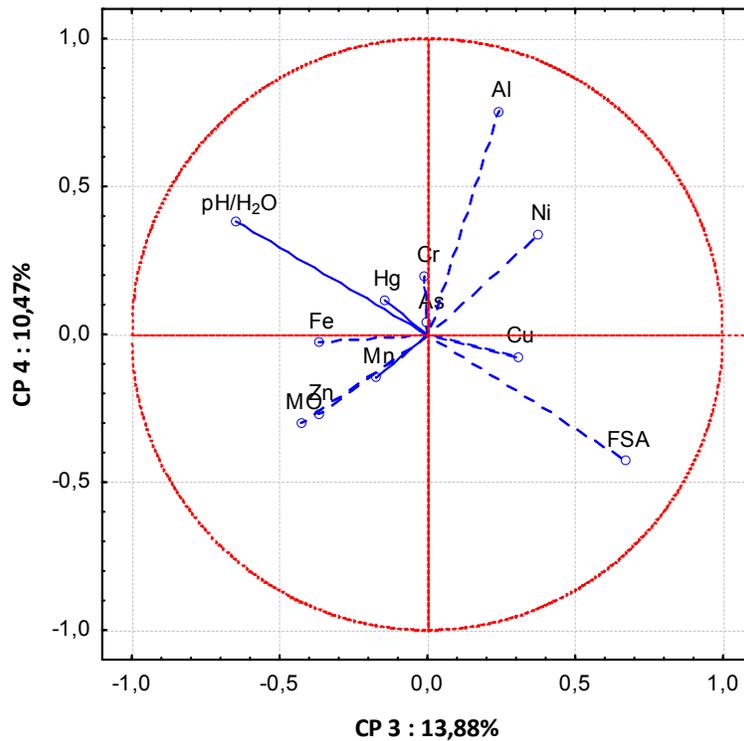


Figura 36: Projeção dos pesos das variáveis das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, para CP3 e CP4



Os coeficientes de correlação de Pearson foram calculados entre cada par de variáveis (Tabela 34), considerando-se significativas aquelas correlações cujos valores de coeficientes forem $\geq 0,5000$. Foram observadas correlações positivas e significativas entre As e Mn, As e Hg, Cr e Ni, Cu e Ni, Mn e Hg, Zn e %MO. Correlações significativas negativas não foram verificadas. Essas observações são condizentes com o observado na HCA e PCA, principalmente para As, Hg e Mn, Cr e Ni, Zn e %MO.

Tabela 34: Coeficientes de correlação de Pearson entre constituintes inorgânicos e características físico-químicas para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce ($p < 0,05$ e $N = 19$)

	As	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Hg	%FSA	pH/H ₂ O	%MO
As	1,00											
Al	-0,12	1,00										
Cr	0,11	-0,01	1,00									
Cu	0,14	0,09	0,36	1,00								
Fe	0,28	-0,17	-0,09	0,07	1,00							
Mn	0,70	-0,29	0,08	0,02	0,05	1,00						
Ni	0,15	0,17	0,59	0,63	-0,05	0,06	1,00					
Zn	-0,24	-0,06	0,35	0,47	0,00	-0,12	0,12	1,00				
Hg	0,63	0,01	0,26	0,46	0,34	0,51	0,43	0,15	1,00			
%FSA	0,05	-0,09	-0,06	0,37	-0,12	-0,00	0,20	-0,03	0,05	1,00		
pH/H ₂ O	-0,06	0,05	0,04	-0,14	0,13	0,06	-0,04	0,18	0,12	-0,30	1,00	
%MO	-0,19	-0,08	0,28	0,29	-0,05	-0,03	0,08	0,66	0,22	-0,09	0,10	1,00

Os valores em negrito correspondem a coeficientes de correlação significativos

5.6 Especificação de mercúrio

A especificação de mercúrio no Lote 1 de sedimentos da BHRD foi realizada nesta etapa do estudo, já que 42% das amostras desse lote ultrapassaram o VGQS Nível 1 na determinação de Hg total, conforme resultados mostrados anteriormente. Informações sobre as espécies de mercúrio presentes no sedimento são muito importantes, pois possibilitam um melhor entendimento do real impacto ambiental do elemento no ambiente. O conhecimento dessas espécies de Hg, assim como seu ciclo geoquímico na área estudada, torna possível um adequado manejo ambiental da BHRD. Sendo assim, nesta etapa do estudo realizou-se a especificação do Hg através das técnicas de TDAAS e DMA, a fim de avançar com o estudo ambiental da região para além das avaliações

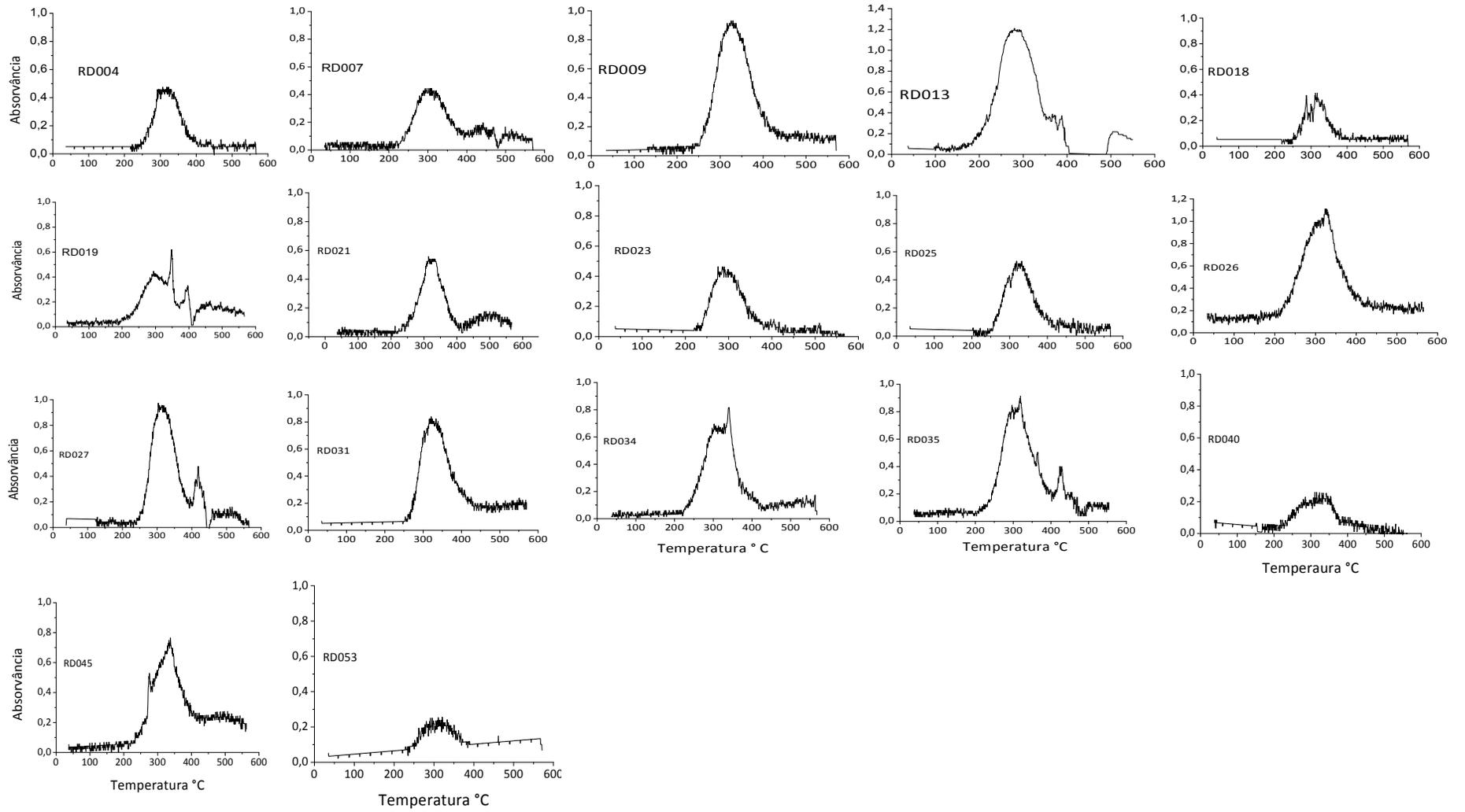
baseadas em comparações de valores de concentração total, biodisponíveis, e interpretações utilizando índices geoquímicos de contaminação.

5.6.1 Especificação de Hg por TDAAS

A especificação qualitativa de Hg nos sedimentos do Lote 1 de coleta realizada por TDAAS mostrou que os termogramas obtidos das amostras apresentaram curvas de termodessorção semelhantes, com picos largos e faixa de temperatura entre 200 e 400°C (Figura 37; Anexo C). Esse comportamento atesta que o Hg contido nas amostras se encontra na forma de Hg^{2+} , de acordo com os perfis padrões de Hg (item 4.3.2.2). A confirmação de que o mercúrio presente nas amostras encontra-se na forma de Hg^{2+} é uma informação importante, já que nesse estado de oxidação, o metal pode se tornar mais solúvel, ou ainda podendo reagir na superfície dos sedimentos com a matéria orgânica, formando compostos organo-mercuriais de cadeia curta, com características tóxicas mais elevadas (Gardfeldt *et al.*, 2003); (Ravichandran, 2004); (Zheng, Liang e Gu, 2012).

O valor máximo de absorvância (pico) do sinal de 200 a 400°C foi verificado bem próximo de 300°C na maioria das amostras. Algumas delas apresentaram picos finos em temperatura próxima a 400°C, como RD019, RD027 e RD035. A ocorrência de picos finos em termogramas nessa faixa de temperatura já foi verificada em trabalho anterior que estudou amostras de regiões onde havia garimpo (Windmüller *et al.*, 2007), não havendo ainda uma atribuição específica para esse tipo de interação ou espécie de Hg na matriz. No entanto, para esse comportamento sugere-se que as interações mais fortes do Hg com a matriz, geralmente Hg ligado a enxofre, sejam responsáveis por tal pico. Sinais largos em forma de banda foram verificados nos termogramas para temperaturas acima de 200°C, que caracterizam a existência de diferentes tipos de interação do Hg^{2+} com a matriz sedimento. Esse comportamento pode ser observado nas amostras RD007, RD013, RD018, RD019, RD027, RD034 e RD035. Nessas 7 amostras foram verificados altos sinais de correção efetuados pela lâmpada de deutério após 200°C, sendo possível inferir que os sinais largos em forma de banda observados se referem também à interação de Hg com matéria orgânica presente na amostra.

Figura 37: Termogramas obtidos por TDAAS para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1)



A fonte de contaminação original das amostras é o mercúrio elementar, já que na região da BHRD não se tem informação sobre ocorrência natural do metal (mineral cinábrio, que contém Hg). Os pontos RD009, RD029 e RD034 atingiram valores acima do limite VGQS Nível 1, de $170 \mu\text{g kg}^{-1}$, alcançando 364 ± 2 , 243 ± 24 e $320 \pm 12 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. O fato de ter-se observado a existência de apenas Hg^{2+} nas amostras analisadas indica que o Hg^0 sofreu oxidação, como observado em trabalhos anteriores nos solos da região da cidade de Descoberto, e sedimentos nas proximidades das cidades de Ouro Preto e Mariana (Windmöller *et al.*, 2007).

5.6.2 Especificação de Hg por DMA

A especificação quantitativa de Hg nas amostras do Lote 1 de coleta dos sedimentos da BHRD foi realizada por DMA, em várias faixas de temperatura, sendo possível diferenciar e quantificar espécies de mercúrio. Os limites de detecção e quantificação foram determinados, sendo todas as determinações superiores ao LQ. A veracidade foi medida através da análise do material de referência certificado GBW08301 (River Sediment), cujos resultados foram concordantes com os valores certificados (Tabela 35).

Tabela 35: Limites de detecção e quantificação, concentrações e recuperações do material de referência certificado GBW 08301 (River Sediment) para Hg na especificação por DMA

LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Valor Certificado	Valor Obtido	% Recuperação
0,04	0,38	220±40	218±18	99,2

Os resultados obtidos mantiveram-se dentro da precisão esperada para a determinação, com DPR variando de 0,60 a 16,8%, (Tabela 36). Foram calculadas as porcentagens de recuperação, comparando a somatória das concentrações obtidas em cada faixa de temperatura com o valor de Hg total (Tabela B-6, Anexo B). Os valores encontrados mostram uma tendência de superestimativa das concentrações, com recuperações variando de 107 a 142%. Por se tratar de quantificações na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$, essas recuperações foram consideradas satisfatórias.

Comparando-se os registros das amostras do Lote 1 de sedimentos da BHRD com os registros das amostras padrão para liberação de espécies de Hg (Anexo A), confirmou-se a informação obtida com o sistema TDAAS, pois a maioria das amostras apresentou

espécies predominantes de Hg^{2+} oxidadas mais estáveis, provavelmente ligadas a enxofre, compostos orgânicos e/ou inorgânicos, já que a maior quantidade do Hg total foi termodessorvida acima na faixa de 300°C (Figura 38 e 39).

Tabela 36: Concentrações, desvio padrão relativo (DPR) e porcentagem de recuperação determinados para Hg, nas amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1)

Amostra	Hg na especiação ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ^a	% DPR	% Recuperação ^b
RD001	211±23	11,1	133
RD004	141±1	1,04	131
RD007	139±4	3,23	126
RD009	388±7	1,90	107
RD013	246±22	9,06	131
RD018	130±6	4,27	130
RD019	214±4	1,79	113
RD021	196±1	0,60	130
RD023	144±3	2,00	128
RD025	153±10	6,81	128
RD026	223±4	1,99	120
RD027	249±7	2,88	132
RD029	273±22	7,89	131
RD031	182±2	0,87	117
RD034	347±5	1,37	108
RD035	214±8	3,57	116
RD040	111±3	2,32	137
RD045	198±33	16,8	142
RD053	136±9	6,34	116

a: Valor obtido através da soma das concentrações obtidas em cada faixa de temperatura utilizada na especiação por DMA;

b: Relacionado ao valor de Hg total obtido para o sedimento fração < 63 μm .

Figura 38: Termodessorção de Hg por DMA para amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1); Amostras RD001 a RD025

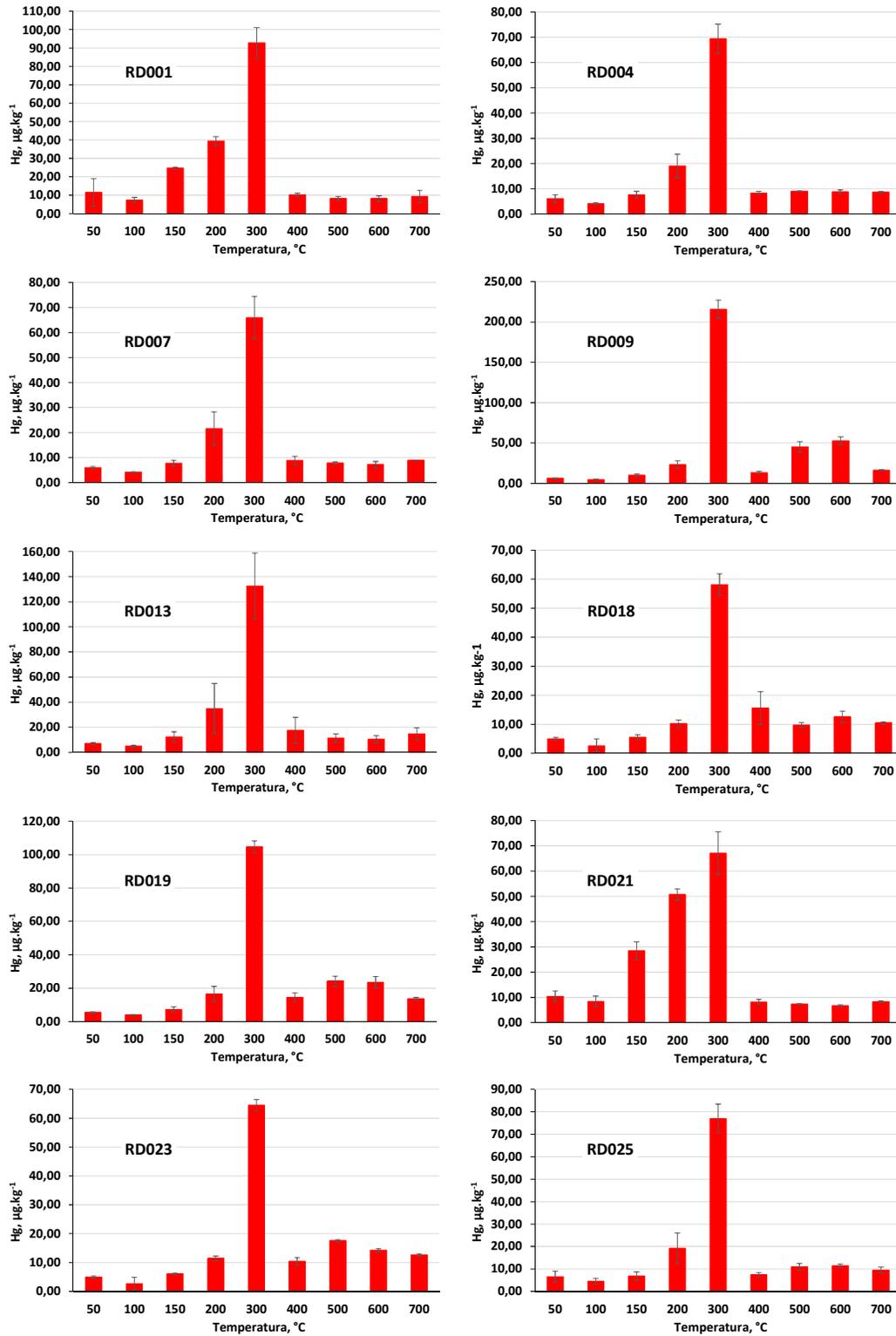
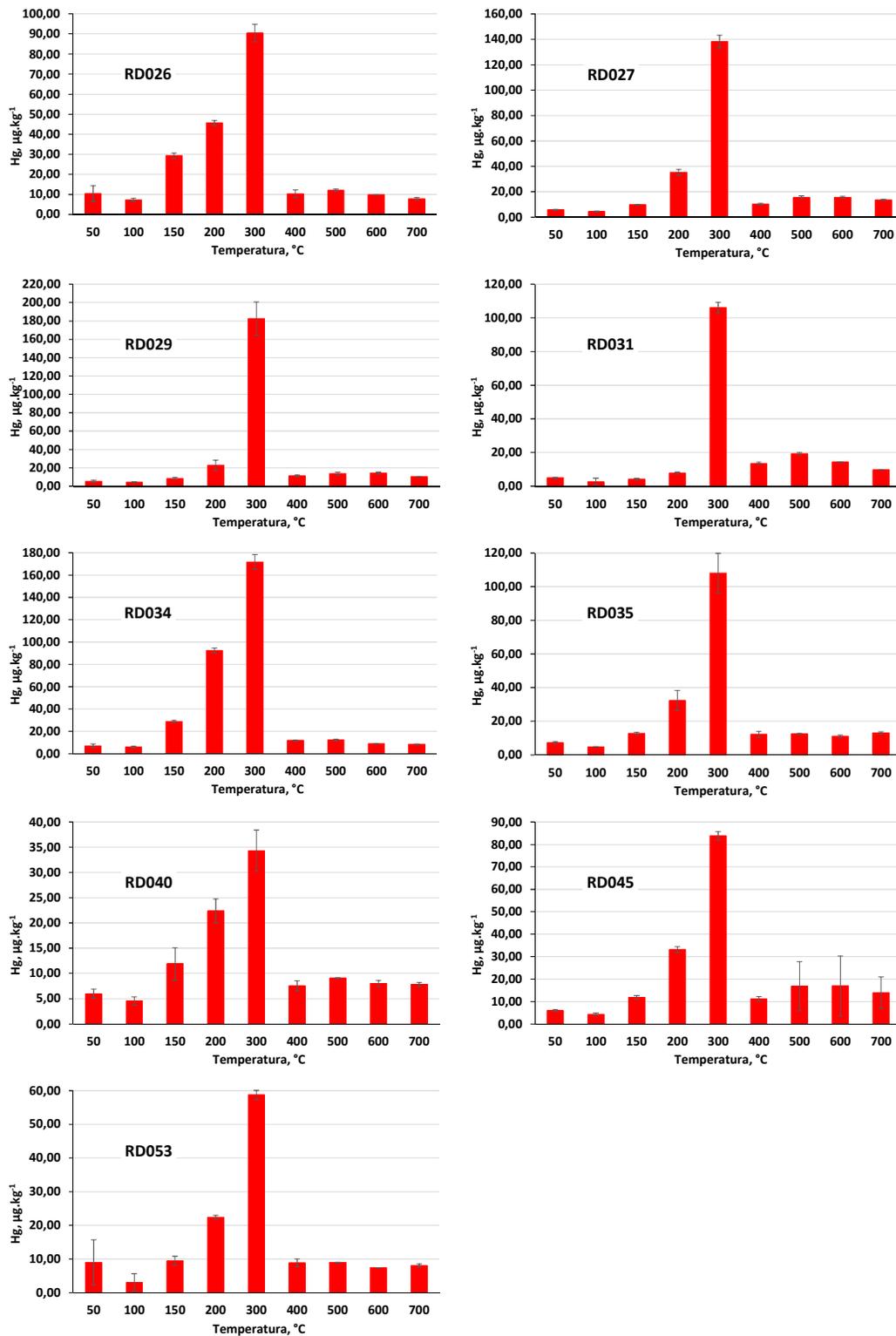


Figura 39: Termodesorção de Hg por DMA para amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1); Amostras RD026 a RD053



Os pontos RD009, 013, 019, 023, 027, 029 e 031 apresentaram comportamento semelhante (Tabela 37); porcentagens de espécies reduzidas baixas (< 10%) e porcentagens de Hg²⁺ mais estáveis elevadas (> 90%). Para todas elas, exceto RD013 e RD031, foram verificadas concentrações totais de Hg maiores que o VGQS Nível 1 estipulado (item 5.2.2). A verificação da predominância de espécies de Hg oxidadas era esperada, uma vez que o ambiente lântico em que os sedimentos se encontram é oxidante, principalmente nas margens dos rios. Além disso, os sedimentos possuem oxihidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica, agentes que facilitam a oxidação das espécies de Hg devido à sua capacidade de adsorção/complexação (Valle, 2005); Windmoller *et al.*, 2015; Soares *et al.*, 2015).

Tabela 37: Porcentagens das espécies de Hg na especiação por DMA, para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1)

Amostras	% espécies reduzidas (T ≤ 150 °C)	% espécies oxidadas (T ≥ 300 °C)
RD001	20,6	79,4
RD004	12,7	87,4
RD007	13,0	87,0
RD009	5,43	94,6
RD013	8,23	90,0
RD018	10,2	89,8
RD019	7,90	92,1
RD021	24,1	75,9
RD023	9,45	90,6
RD025	11,7	88,3
RD026	21,1	78,9
RD027	8,07	91,9
RD029	6,63	93,4
RD031	6,44	93,6
RD034	12,0	88,0
RD035	11,6	88,4
RD040	20,1	79,9
RD045	11,1	88,8
RD053	15,8	84,2

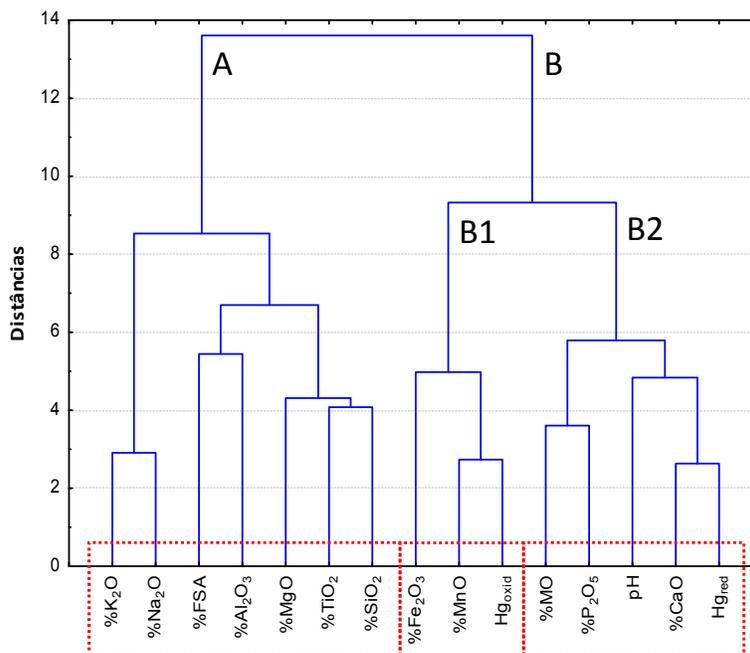
Já os pontos RD001, 021, 026 e 040 apresentaram porcentagens de espécies reduzidas em torno de 20%, enquanto que porcentagens de espécies oxidadas mais estáveis menores, variando de 75,9 a 79,8%. Valores mais elevados de espécies reduzidas podem indicar uma possível contaminação recente por Hg nestes pontos. As amostras RD001 e

021 foram coletadas em pontos próximos às cidades de Piranga e Raul Soares, respectivamente, enquanto que o ponto RD040 está localizado em uma área preservação estadual. O ponto RD026 está localizado em uma região mais industrializada, entre as cidades de Rio Piracicaba, João Monlevade e Nova Era, e também é o único desses 4 pontos que apresentou concentração total de Hg superior ao VGQS Nível 1 (item 5.2.2). Considerando que não existem fontes naturais de Hg na região estudada, pode-se inferir que esse aporte seja de origem antropogênica, como a presença de garimpos de ouro, principalmente no caso do ponto RD009.

5.6.3 Análises Quimiométricas

Para evidenciar associações entre as concentrações das formas de Hg reduzidas e oxidadas e algumas características físico-químicas determinadas para o Lote 1 de amostras coletadas realizou-se a HCA e PCA nos dados. Utilizou-se como matriz base as amostras de sedimento do Lote 1 e como variáveis, além das concentrações de Hg supracitadas, porcentagem dos elementos maiores expressos em óxidos, pH em água, matéria orgânica e porcentagem fração < 63 μm . No dendograma das variáveis foi possível observar dois agrupamentos principais, A e B, sendo este subdividido em B1 e B2 (Figura 40). Em B1 é possível visualizar a similaridade entre óxidos de Fe e Mn com as formas de Hg oxidadas, enquanto que as formas de Hg reduzidas aparecem agrupadas à matéria orgânica, pH e óxidos de Ca e P.

Figura 40: Dendrograma das variáveis para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1)



Na análise estatística por PCA, as 4 primeiras CPs foram responsáveis por 77,3% da variância explicada, mostrando as principais relações geoquímicas entre as formas de Hg estudadas e os óxidos de metais presentes nos sedimentos. A CP1 separou os óxidos predominantemente associados a argilominerais dos óxidos associados a Fe e Mn (Figura 41). Nesta componente principal, as variáveis %Fe₂O₃, Hg oxidado, %MnO e %MO obtiveram os maiores pesos, verificando-se associação significativa entre eles, semelhantemente aos resultados de HCA, exceto para MO. A associação entre Hg oxidado e Mn já foi observada em trabalhos anteriores que estudaram regiões de garimpos de ouro pertencentes à BHRD, sugerindo o Mn como um dos possíveis agentes oxidantes do Hg (Windmüller *et al.*, 2007). Na projeção dos escores das amostras (Figura 42), observou-se que a CP1 separou os pontos RD029, 009, 026 e 034 dos demais, devido às suas concentrações de %Fe₂O₃, Hg oxidado, %MnO e %MO.

Figura 41: Projeção dos pesos das variáveis para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1)

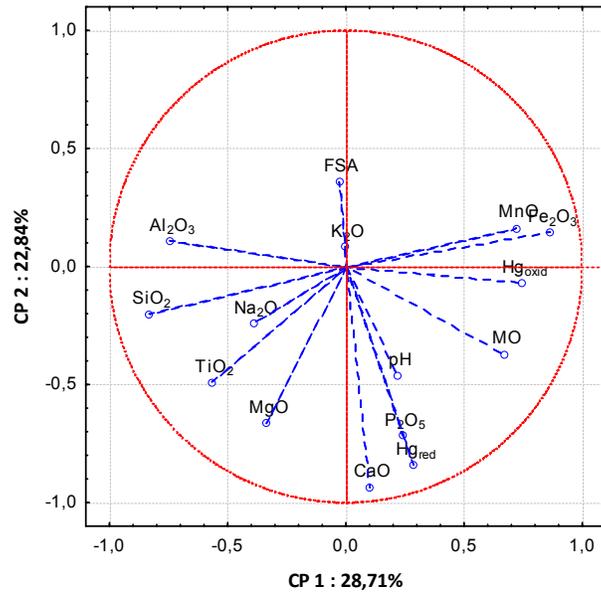
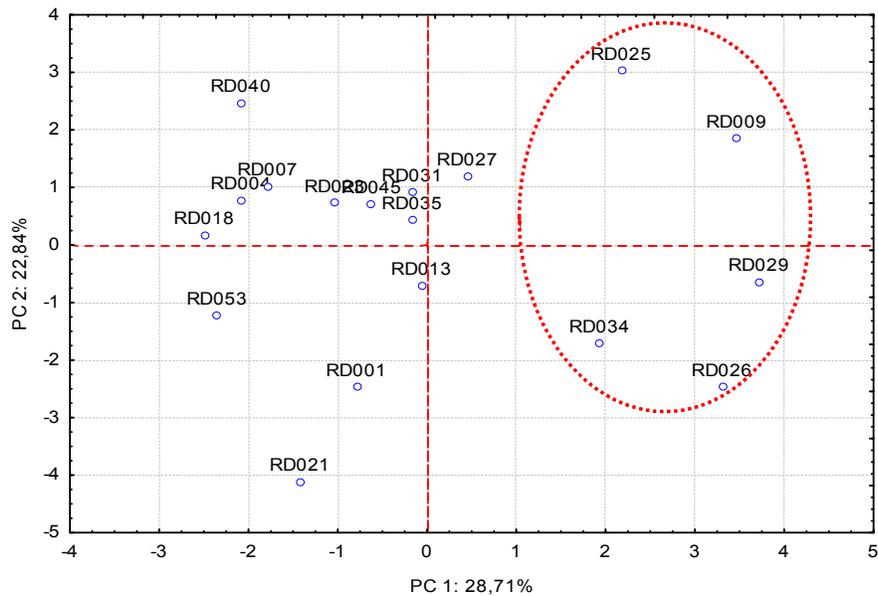


Figura 42: Projeção para os escores para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1)



As CP2 e CP4, apesar de contribuírem juntas com 32,7% da variância explicada dos dados, não demonstraram contrastes suficientes para associa-las a um comportamento específico. Já na análise da CP3, observou-se que as amostras foram separadas entre as que apresentam possível contaminação recente por Hg, associadas à variável Hg_{red} ,

exceto para RD001, e aquelas associadas a Hg na forma oxidada, Hg_{oxid} , de contaminação mais antiga, exceto RD019 e 031 (Figuras 43 e 44).

Os coeficientes de correlação de Pearson foram estimados para cada par de variáveis (Tabela 38). Foram verificadas correlações positivas significativas para Hg reduzido com %MgO, %CaO e % P_2O_5 , e para Hg oxidado com %MnO e %MO. Esses resultados são condizentes com as análises de PCA e HCA.

Figura 43: Projeção dos pesos das variáveis para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1); para CP3 e CP4

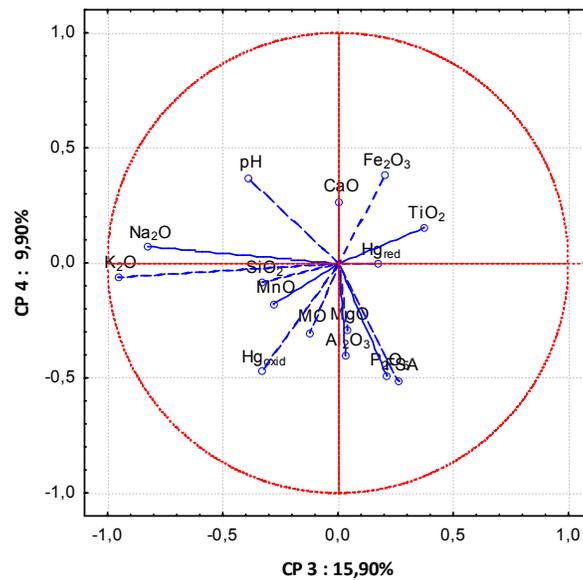


Figura 44: Projeção para os escores para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1); para CP3 e CP4

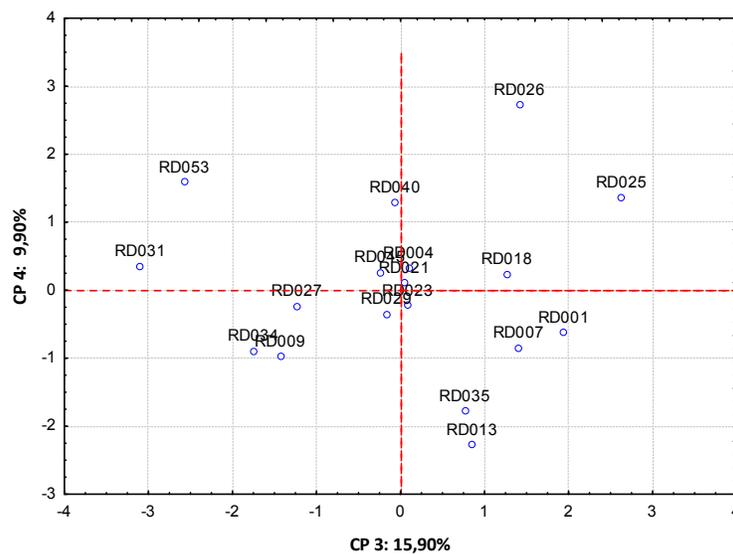


Tabela 38: Coeficientes de correlação de Pearson entre espécies de Hg, concentração de óxidos e características físico-químicas para as amostras de sedimento da Baía Hidrográfica do Rio Doce ($p < 0,05$ e $N = 19$)

	Hg _{red}	Hg _{oxid}	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%TiO ₂	%MnO	%MgO	%CaO	%Na ₂ O	%K ₂ O	%P ₂ O ₅	%FSA	%MO	pH
Hg _{red}	1,00														
Hg _{oxid}	0,28	1,00													
%SiO ₂	-0,16	-0,42	1,00												
%Al ₂ O ₃	-0,29	-0,41	0,48	1,00											
%Fe ₂ O ₃	0,18	0,39	-0,85	-0,84	1,00										
%TiO ₂	0,26	-0,51	0,53	0,16	-0,40	1,00									
%MnO	-0,02	0,79	-0,40	-0,58	0,53	-0,42	1,00								
%MgO	0,49	-0,08	0,46	0,13	-0,42	0,53	-0,10	1,00							
%CaO	0,80	0,01	0,06	-0,22	0,03	0,44	-0,13	0,47	1,00						
%Na ₂ O	-0,04	-0,04	0,59	0,17	-0,47	0,03	-0,19	0,25	0,19	1,00					
%K ₂ O	-0,19	0,34	0,28	-0,01	-0,18	-0,36	0,27	-0,08	-0,11	0,76	1,00				
%P ₂ O ₅	0,66	0,35	-0,12	0,01	-0,05	0,18	-0,03	0,40	0,55	-0,13	-0,22	1,00			
%FSA	-0,24	0,04	-0,04	0,14	-0,06	-0,08	0,06	0,01	-0,43	-0,32	-0,15	-0,05	1,00		
%MO	0,35	0,60	-0,44	-0,36	0,34	-0,36	0,34	-0,05	0,37	-0,06	0,05	0,63	-0,09	1,00	
pH	0,31	0,05	0,02	-0,27	0,14	-0,07	0,11	0,05	0,61	0,27	0,28	0,14	-0,15	0,28	1,00

Os valores em negrito correspondem à coeficientes de correlação significativos.

6 – CONCLUSÕES

A caracterização físico-química sugeriu que os sedimentos da BHRD, independentemente do período de coleta de amostras, apresentam baixa capacidade de retenção de metais, sendo os mesmos de característica arenosa e mineral. Aluminossilicatos e oxi-hidróxidos de Fe e Mn aparentam ser as espécies minerais predominantes na fração < 63 µm, atuando como possíveis superfícies de sorção de metais.

As análises realizadas nos sedimentos para determinação das concentrações totais dos metais/metaloide estudados mostraram que: 29% das amostras da BHRD apresentaram-se acima do VGQS Nível 1 para As e 18% acima do VGQS Nível 2; metais superiores somente ao Nível 1 com porcentagens de 16, 18 e 45% para Hg, Zn e Cu, respectivamente; 100% das amostras para Cr foram superiores ao Nível 2; para Ni, 93% das amostras foram superiores ao Nível 1 e 55% ao Nível 2. Esses resultados somados equivalem a um total de violação dos VGQS Nível 1 de 29% e VGQS Nível 2 de 18%, perfazendo um total de 47% para os sedimentos da BHRD.

Através da avaliação de disponibilidade ambiental foi verificado que os elementos As, Al, Cr, Fe, Hg e Ni apresentam imobilização na matriz sedimento, devido a suas baixas porcentagens de extração com HCl 1mol L⁻¹ a frio. Para Cu, Mn e Zn foram observadas as maiores labilidades, destacando-se os pontos RD009, 021, 026, 027, 029, 031, 034, 035 e 040.

A classificação através de padrões geoquímicos de qualidade dos pontos de coleta da BHRD quanto à origem dos metais analisados revelou que os elementos As, Hg, Al, Fe e Mn são provenientes de processos naturais de intemperismo, fato esperado para os três últimos, devido à característica geológica da BHRD, rica em minerais desses elementos. Para Hg, a região da BHRD não possui minerais naturais do metal, o que sugere fonte antropogênica de contaminação, apesar de não ter sido classificado como tal. Observou-se, nesse caso, uma limitação da utilização dos índices geoquímicos na avaliação da contaminação por Hg nos sedimentos da BHRD, em especial para o ponto RD009. No caso de As, a ocorrência de minerais naturais é detectada, principalmente na região do

ponto RD009 (Mariana e Ouro preto). Cromo, Cu, Ni e Zn foram indicados como provenientes de outras fontes de contaminação, que incluem os processos antropogênicos, com destaque para Cr, que obteve valores de Igeo e FE elevados em praticamente todos os pontos, nos três períodos de coleta. A classificação através de índices geoquímicos de contaminação por metais revelou que os pontos RD001, 007, 009, 013, 018, 019, 026, 029, 034 035 e 040 são os mais contaminados, devido aos valores de Igeo e FE encontrados, para diferentes metais analisados.

A análise de HCA e PCA identificou que Zn provavelmente é proveniente de despejos domésticos e industriais nas águas da bacia, devido à sua correlação com a matéria orgânica, aliada à maior labilidade verificada para o metal através da extração com HCl. Arsênio e Hg estão associados a oxi-hidróxidos de Fe e Mn, enquanto Ni, Cr e Cu aparentam estar associados a minerais contendo Al. A PCA discriminou os pontos RD009, 026, 029, 034 e 040 como os mais impactados, por As, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn e matéria orgânica, de uma forma geral para a BHRD. Tais pontos já haviam sido classificados como contaminados através da análise dos índices geoquímicos.

A especiação qualitativa de mercúrio das amostras do Lote 1 de coleta de sedimentos da BHRD mostrou a predominância de espécies de Hg^{2+} , de acordo com as curvas de termodesorção que apresentaram picos largos na faixa de 200 a 400°C. A especiação quantitativa de mercúrio por DMA não só confirmou essa observação, como identificou que algumas amostras possuíam uma percentagem um pouco mais elevada de espécies de Hg reduzidas, em torno de 20%, o que pode sugerir contaminação recente desses pontos por Hg elementar. A análise estatística dos parâmetros de caracterização química (% óxidos, pH, %MO e %FSA) e espécies de Hg reduzidas e oxidadas evidenciou o agrupamento das espécies oxidadas de Hg com Fe_2O_3 , MnO e matéria orgânica. A informação sobre a predominância de Hg oxidado é muito importante, pois a ocorrência de espécies organomercuriais de cadeia curta mais tóxicas, como o metilmercúrio, está associada ao Hg oxidado no meio, entre outros fatores.

Este trabalho é um dos poucos que existem em literatura a tentar caracterizar os sedimentos da BHRD, avaliando pontos de toda a bacia hidrográfica, muito distintos entre si. As informações aqui contidas devem ser encaradas como o primeiro passo no estudo dos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Doce. A partir dos resultados

apresentados, estudos mais detalhados podem ser traçados, principalmente os que envolvam:

- ✓ Investigação das espécies e biodisponibilidade dos elementos As, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb e Ni;
- ✓ Transporte desses elementos na BRD, visando identificar as fontes das contaminações;
- ✓ Estabelecimento de valores de referência regional para concentração de metais em sedimentos da BRD.

7 - Referências Bibliográficas

ABOLLINO, O. et al. The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review Part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable education technique for pattern recognition. **Analytica Chimica Acta**, v. 688, p. 122-139, 2011.

ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, n. 1-3, p. 227-238, 2008.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley and Sons, 1990.

ALMEIDA, D. F. **Gestão animal dos sedimentos de corrente do Rio São Francisco na Região de Três**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais - Escola de Engenharia 2010.

ALVAREZ, M. B. et al. Single-step chemical extraction procedures and chemometrics for assessment of heavy metal behaviour in sediment samples from the Bahia Blanca estuary, Argentina. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 4, 2011.

_____. Single-step chemical extraction procedures and chemometrics for assessment of heavy metal behaviour in sediment samples from the Bahia Blanca estuary, Argentina. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 4, p. 657-666, 2011.

ARAIN, M. B. et al. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 998-1006, 2008.

BARRA, C. M. et al. Especificação de Arsênio - uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.

BASÍLIO, M. S. **Geoquímica dos sedimentos associados aos minérios de ferro da região leste-sudeste do quadrilátero ferrífero, MG e seu potencial para adsorção e dessorção de metais traço. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Ouro Preto - Departamento de Geologia**. Ouro Preto 2005.

BIESTER, H.; C., S. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 233-239, 1997.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. Diagnóstico consolidado da Bacia do Rio Doce**. Brasília, DF 2005.

_____. Ministério do Meio Ambiente. 2011. Disponível em: < http://www.riodoce.cbh.gov.br/bacia_caracterizacao.asp >. Acesso em: 22/05.

BRODIE, K. et al. **An automated vapor generation accessory for atomic absorption analysis**. *Application Note - VARIAN* 1983.

BUCCOLIERI, A. et al. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). **Marine Chemistry**, v. 99, p. 227-235, 2006.

CCME. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.** Canadian Environmental Quality Guideline. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment 1999a.

_____. **Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Nickel.** Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment 1999b.

CERH. **Conselho Estadual de Recursos Hídricos. Deliberação Normativa CERH - MG nº 06, de 04 de outubro de 2002.** Estabelece as Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG 2002.

_____. **Conselho Estadual de Recursos Hídricos. Deliberação Normativa CERH - MG nº 36, de 23 de dezembro de 2010.** Padroniza a utilização dos nomes, siglas e códigos das Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UPGRH) do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG 2010.

CHEN, C.-T. A.; SELVARAJ, K. Evaluation of elemental enrichments in surface sediments off southwestern Taiwan. **Environmental Geology**, v. 54, n. 6, p. 1333-1346, 2008. |

CHOI, K. Y.; KIM, S. H.; CHON, H. T. Relationship between total concentration and dilute HCl extraction of heavy metals in sediments of harbors and coastal areas in Korea. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 34, n. 2, p. 243-250, 2012.

CONAMA. **Resolução nº 344 de 25 de março de 2004.** Estabelece diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Brasília, DF 2004.

_____. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, Ministério do Meio Ambiente 2005.

_____. **Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008.** Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, DF 2008.

_____. **Resolução nº 430 de 11 de dezembro de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, DF 2011.

COSTA, A. T. et al. Surface water quality and sediment geochemistry in the Gaulaxo do Norte basin, eastern Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **Environmental Geology**, v. 45, p. 226-235, 2003.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. AVALIAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM SEDIMENTO DO RIO BETARI NO PARQUE ESTADUAL TURÍSTICO DO ALTO RIBEIRA - PETAR, SÃO PAULO, BRASIL. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

DEVESA-REY, R.; DIAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllons River, NW Spain). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 179, n. 1-4, p. 371-388, 2011.

DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Trace metals in river bed sediments: An assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2471-2477, 2010.

DURÃO JÚNIOR, W. A. **Especiação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos contaminados do município de Descoberto, Minas Gerais**. . Belo Horizonte: Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química 2010.

DUZGOREN-AYDIN, N. S. et al. Determination of total and partially extractable solid-bound element concentrations using collision/reaction cell inductively coupled plasma-mass spectrometry and their significance in environmental studies. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 172, n. 1-4, p. 51-66, 2011.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª. Rio de Janeiro: EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisas de Solo, 1997.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3ª. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 790.

FENG, H. et al. A preliminary study of heavy metals contamination in Yangtze river intertidal zone due to urbanization. **Marine Pollution**, v. 49, p. 910-915, 2004.

FERGUSON, J. E. **Inorganic Chemistry and the Earth - chemical Resources, their extraction, use and environmental impact**. Pergamon Press, 1982.

FERNANDEZ-MARTINEZ, R.; RUCANDIO, I. Assessment of a sequential extraction method to evaluate mercury mobility and geochemistry in solid environmental samples. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 97, p. 196-203, 2013.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações**. Editora da Unicamp: Campinas, SP. 493p. 2015

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Evaluation of distribution, mobility and binding behavior of heavy metals in surficial sediment of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. **Science of the Total Environment**, v. 330, p. 115-129, 2004.

FRANKOWSKI, M.; ZIOLA-FRANKOWSKA, A. Analysis of labile form of aluminum and heavy metals in bottom sediments from Kongsfjord, Isfjord, Hornsund fjords. **Environmental Earth Sciences**, v. 71, n. 3, p. 1147-1158, Feb 2014. ISSN 1866-6280.

GARDFELDT, K. et al. A kinetic study on the abiotic methylation of divalent mercury in the aqueous phase. . **Science of the total Environment**, v. 304, p. 127-136, 2003.

GIACOMINO, A. et al. The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A Review. Part II. Cluster analysis, multiple linear regression, mixture resolution, experimental design and other techniques. . **Analytica Chimica Acta**, v. 688, p. 122-139, 2011.

GUIMARÃES-SILVA, A. K. **Influência das atividades de garimpo de topázio na qualidade das águas e sedimentos da Sub-bacia do Rio da Ponte, Ouro Preto - MG**. 2007. (Mestrado). Escola de Minas, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

_____. **Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos terras raras em**

amostras geológicas. 2012. (Doutorado). Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais

HORTELLANI, M. A. et al. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 10-19, 2008.

HÜBNER, R.; ASTIN, K. B.; HEBERT, R. J. Comparison of sediment quality guidelines (SQGs) for the assessment of metal contamination in marine and estuarine environments. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 11, p. 713-722, 2009.

IBGE. IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=315210# - 2013.

IGAM. Instituto Mineiro das Águas. **Monitoramento da qualidade das águas superficiais da bacia do Rio Doce - Relatório Anual 2009**: IGAM: 444 p. 2010a.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Plano de ação de recursos hídricos da unidade de planejamento e gestão DO1 - PARH Piranga**: IGAM: 125 p. 2010b.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Plano de ação de recursos hídricos da unidade de planejamento e gestão DO2 - PARH Piracicaba**: IGAM: 100 p. 2010c.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Plano de ação de recursos hídricos da unidade de planejamento e gestão DO3 - PARH Santo Antônio**: IGAM: 100 p. 2010d.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Plano de ação de recursos hídricos da unidade de planejamento e gestão DO4 - PARH Suaçuí**: IGAM: 115 p. 2010e.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Plano de ação de recursos hídricos da unidade de planejamento e gestão DO5 - PARH Caratinga**: IGAM: 105 p. 2010f.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Plano de ação de recursos hídricos da unidade de planejamento e gestão DO6 - PARH Manhuaçu**: IGAM: 102 p. 2010g.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Relatório Executivo - Qualidade das águas superficiais em Minas Gerais em 2010**.: IGAM: 19 p. 2010h.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Monitoramento da qualidade das águas superficiais no estado de Minas Gerais - Relatório Trimestral - 2º trimestre de 2012**: IGAM: 86 p. 2012a.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Monitoramento da qualidade das águas superficiais no estado de Minas Gerais - Relatório Trimestral - 3º trimestre de 2012**: IGAM: 84 p. 2012b.

_____. Instituto Mineiro das Águas. **Qualidades das águas superficiais de Minas Gerais em 2014 - Relatório Executivo**: IGAM: 175 p. 2015.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008 - Orientações sobre validação de métodos analíticos**: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial 2010.

_____. **Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos fundamentais e gerais e termos associados**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial 2012.

InfoHidro. Portal InfoHidro, disponível em: <<http://portalinfohidro.igam.mg.gov.br/>>, acessado em 16/11/15.

JORDÃO, C. P. et al. Heavy Metal Dispersion from Industrial Wastes in the Vale Do Aço, Minas Gerais. **Brazil. Environ. Technol.**, v. 17, p. 489-500 1996.

JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., JHAM, G. N. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil *The Science of the Total Environment* 207, p. 1-11, 1997

JORDÃO, C. P.; PEREIRA, M. G.; PEREIRA, J. L. Metal contamination of river waters and sediments from effluents of kaolin processing in Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution* v. 140, p. 119–138, 2002.

_____. Aquatic Contamination of the Turvo Limpo River Basin at the Minas Gerais State, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18 (1), p. 116-125, 2007.

KENG, J. C. W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of oxysoils and ultisols. **Proceedings of the Soil and Crop Science Society of Florida**, v. 33, p. 119-126, 1974.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª edição revisada. Piracicaba, SP: 2010. 340.

LARIOS, R. et al. Arsenic pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites. **Science of the Total Environment**, v. 431, p. 426-435, 2012.

LARNER, B. L. et al. A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. **Analytica Chimica Acta**, v. 608, n. 2, p. 147-157, 2008.

LEITE, F. **Validação em análise química**. 5ª. Campinas, SP: Editora Átomo, 2008.

LI, N. et al. Determination of As(III) and As(V) in water samples by flow injection online sorption preconcentration coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 165, n. 1-2, p. 135-141, 2009.

LIMA, E. D. A. M. **Avaliação da Qualidade dos Sedimentos e Prognóstico Geoquímico Ambiental da Zona Estuarina do Rio Botafogo, Pernambuco**: Tese de Doutorado - Universidade Federal de Pernambuco - Departamento de Geologia 2008.

MAGGIA, C. et al. Methylmercury determination in marine sediment and organisms by Direct Mercury Analyser. . **Analytica Chimica Acta**, v. 641, 2009.

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v. 58, p. 201-235, 2002.

MATUSIEWICZ, H. Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry. . **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, n. 12, p. 1711-1736, 1997.

MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York, Oxford: Oxford University Press, 1994.

MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. 3ª. Porto Alegre: 2008. 285.

MIL-HOMENS, M. et al. Characterization of Heavy-Metal Contamination in Surface Sediments of the Minho River Estuary by way of Factor Analysis. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, n. 4, p. 617-631, 2013a.

- _____. Natural heavy metal and metalloid concentrations in sediments of the Minho River estuary (Portugal): baseline values for environmental studies. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 185, p. 5937-5950, 2013b.
- MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for Analytical Chemistry**. 3ª. Chichester: Ellis Horwood & Prentice Hall, 1993. 233p.
- MIRANDA, K.; PEREIRA, E. R. Potentialities of thermospray fame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) in the fast sequential determination of Cd, Cu, Pb and Zn. **Analytical Methods**, v. 1, n. 3, p. 215-219, 2009.
- MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. Referência Geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Bacia do Lago Paranoá - DF. **Química Nova**, v. 26, p. 812-820, 2003.
- MULHOLLAND, D. S.; BOAVENTURA, G. R.; ARAUJO, D. F. Geological and anthropogenic influences on sediment metal composition in the upper Paracatu River Basin, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 5, p. 1307-1317, 2012.
- MÜLLER, G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungem seit. **Umschau**, v. 79, p. 778-783, 1979.
- NASRABADI, T. et al. Evaluating the efficiency of sediment metal pollution indices in interpreting the pollution of Haraz River sediments, southern Caspian Sea basin. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 171, n. 1-4, p. 395-410, 2010.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos de Quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.
- NETO, B. D. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2ª Edição. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003. 401.
- NEWMAN, M. C.; JAGOE, C. H. Ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments. In: HAMELINK, J. L. L., P.F.BERGMAN, H.L.BENSON, W.H., Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions., 1992, Pellston, Michigan. SETAC Special Publications Series: Lewis Publishers, Roca Bacon. p.39-61.
- PALMIERI, H. E. L. et al. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 368, p. 69-78, 2006.
- PAPASTERGIOS, G. et al. Natural and anthropogenic effects on the sediment geochemistry of Nestos river, Northern Greece. **Environmental Geology**, v. 58, n. 6, 2009.
- POLETO, C. **Ambiente e Sedimentos**. Porto Alegre: ABRH, 2008.
- PROJAHN, H. D. E. A. Application of the reference-element technique for fast sequential flame atomic-absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, n. 4, p. 1083-1087, 2004.
- QI, S. et al. Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. **Journal of Marine Systems**, v. 82, p. S28-S42, 2010.

RAMIRO PASTORINHO, M. et al. An evaluation of trace metal distribution, enrichment factors and risk in sediments of a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 7, p. 2043-2052, 2012.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. **Water Air and Soil Pollution**, v. 189, n. 1-4, p. 291-333, 2008.

RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. **Chemosphere**, v. 55, n. 3, p. 319-331, 2004.

REZENDE, P. S.; COSTA, L. M.; WINDMÖLLER, C. C. Arsenic Mobility in Sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil. **Archives of Environmental Contaminants Toxicology**, v. 68, p. 588-602, 2015.

REZENDE, P. S. D. **Estudo ambiental no município de Paracatu, MG : quantificação, especificação e transporte de elementos tóxicos.** Departamento de Química: Universidade Federal de Minas Gerais 2013.

SAHUQUILLO, A.; RIGOL, A.; RAURET, G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. **Trends in Analytical chemistry**, v. 22, n. 3, p. 152-159, 2003.

SAKAN, S. M. et al. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3382-3390, 2009.

SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P.; OLIVEIRA, E. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1107-1111, 2008.

SHELTON, L. R.; CAPEL, P. D. **Guidelines for collecting and processing samples of stream bed sediments for analysis of trace elements and organic contaminants for the National Water-Quality Assessment Program, USGS, Open-file Report** 1994.

SHUVAEVA, O. V.; GUSTAYTIS, M. A.; ANOSHIN, G. N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. **Analitica Chimica Acta**, v. 621, p. 148-154, 2008.

SILVA, A. F. et al. Evaluation of Trace Metal Levels in Surface Sediments of the Sergipe River Hydrographic Basin, Northeast Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1669-1679, 2012.

SILVA, P. S. C. et al. Metal distribution in sediment cores from Sao Paulo State Coast, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 5, p. 1130-1139, 2011.

SLADECK, C.; GUSTIN, M. S. Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 567-576, 2003.

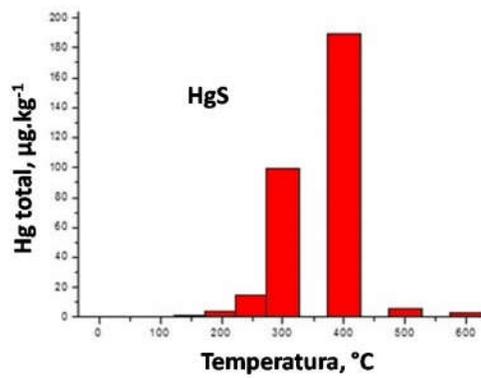
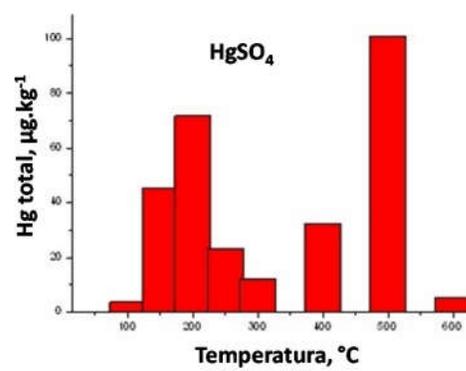
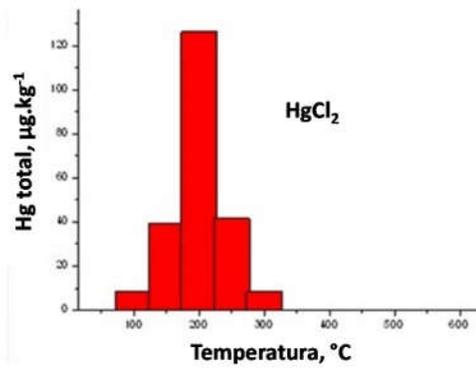
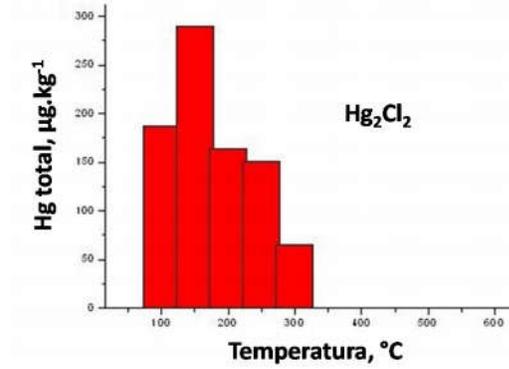
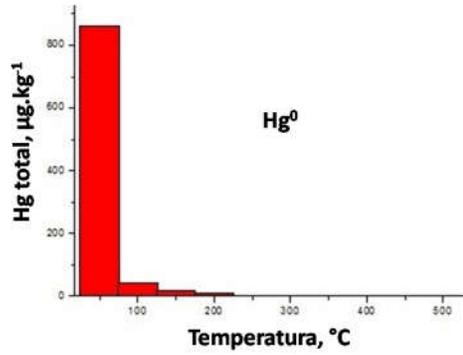
SMITH, K. S.; HUYCK, H. L. **An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals.** Reviews in Economic Geology. 6: 29-70 p. 1999.

- SNAPE, I. et al. Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. **Chemosphere**, v. 57, p. 491-504, 2004.
- SNEDDON, J.; FARAH, B. D.; FARAH, K. S. MULTIELEMENT ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY - A HISTORICAL-PERSPECTIVE. **Microchemical Journal**, v. 48, n. 3, p. 318-325, 1993.
- SUNDARAY, S. K. et al. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediment – a case study: Mahanadi basin, India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1837-1846, 2011.
- SUTHERLAND, R. A.; TACK, F. M. G. Extraction of labile metals from solid media by dilute hydrochloric acid. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 138, n. 1-3, p. 119-130, 2008.
- TUREKIAN, K. K.; WDEPOHL, K. H. Distribution of elements in some major units of the Earth's crust. **Geological Society of American Bulletin**, v. 72, p. 175-192, 1961.
- VALLE, C. M. **Especiação, Quantificação, Distribuição e Comportamento Redox do Mercúrio em alguns Solos da Região de Manaus, AM.** . Belo Horizonte: Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química 2005.
- VALLE, C. M. et al. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). **Chemosphere**, v. 58, p. 779-792, 2005.
- VAREJÃO, E. V. V. et al. Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil. **Environ Monit Assess** v. 172 p. 631-642 2011.
- VIEIRA, E. C. et al. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação micro-ondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. . **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 547-553, 2005.
- VYSTAVNA, Y. et al. Distribution of trace elements in waters and sediments of the Seversky Donets transboundary watershed (Kharkiv region, Eastern Ukraine). **Applied Geochemistry**, v. 27, n. 10, p. 2077-2087, 2012.
- WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry 3ª ed.** Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 941.
- WINDMÖLLER, C. C. **Especiação de mercúrio em solos contaminados por termodesorção - absorção atômica.** Campinas, São Paulo: Tese de Doutorado - Universidade de Campinas - Instituto de Química 1996.
- WINDMÖLLER, C. C. et al. Distribuição E Especiação De Mercúrio Em Sedimentos De Áreas De Garimpo De Ouro Do Quadrilátero Ferrífero (Mg). . **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1088-1094, 2007.
- WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, N. C.; Moraes, P. H.; VALLE, C. M. Mercury speciation using a commercial direct mercury analyser. In: The 11th International Congress on Mercury as a Global Pollutant, 2013, Edimburgo. Abstracts of 11thICMGP, 2013.
- ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 54, p. 1051-1070, 2002.

ZHAO, S. et al. Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241, p. 164-172, 2012.

ZHENG, W.; LIANG, L.; GU, B. Mercury Reduction and Oxidation by Reduced Natural Organic Matter in Anoxic Environments. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 292-299, 2012.

Anexo A - Padrões de Hg para diferentes espécies químicas em termodessorção por DMA



ANEXO B – Resultados da Caracterização dos Sedimentos

Caracterização Física

Tabela B-1: Percentual por fração granulométrica das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

Amostras	Fração Cascalho > 2,0 mm (%)			Fração Areia < 2,0 mm (%)			Fração < 0,063 mm (%)		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3
	RD001	10,1	3,71	1,46	89,4	84,2	82,6	1,36	10,8
RD004	39,0	0,52	1,32	57,5	97,5	86,3	3,35	1,87	12,0
RD007	0,44	0,90	0,05	81,2	88,7	95,2	18,64	7,28	4,36
RD009	10,1	8,06	70,15	73,2	86,5	29,0	16,01	5,22	0,77
RD013	1,87	15,50	4,01	76,2	66,0	75,8	21,45	11,0	19,9
RD018	0,22	9,05	0,00	93,6	64,4	90,3	5,48	17,1	9,41
RD019	2,59	7,58	1,16	74,9	68,1	58,7	21,64	24,0	38,3
RD021	0,29	1,20	0,19	98,5	78,2	96,7	1,03	19,5	2,90
RD023	1,28	2,36	0,20	68,2	61,8	92,4	29,57	34,5	7,22
RD025	0,81	0,31	--	86,8	86,9	--	11,89	11,8	--
RD026	47,5	5,45	3,58	48,4	87,7	91,4	4,01	6,62	4,60
RD027	0,87	19,88	1,21	92,6	58,4	84,8	6,43	21,2	13,9
RD029	36,7	1,12	4,17	62,6	98,5	94,6	0,64	0,36	1,27
RD031	15,5	20,14	19,96	82,1	79,0	79,7	2,36	0,82	0,27
RD034	18,9	51,76	38,21	79,5	40,0	45,5	1,53	7,91	13,1
RD035	4,46	3,15	0,85	63,5	90,0	87,0	30,70	6,59	11,4
RD040	18,1	37,45	37,34	77,8	60,8	60,1	3,95	1,72	2,63
RD045	0,44	0,08	3,88	90,4	89,3	74,4	8,51	4,68	21,4
RD053	4,08	0,20	--	93,4	97,3	--	2,41	2,01	--

Tabela B-2: Potencial hidrogeniônico das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3)

Amostras	Lote 1				Lote 2				Lote 3			
	Água	KCl	Δ pH	PCZ*	Água	KCl	Δ pH	PCZ*	Água	KCl	Δ pH	PCZ*
RD001	6,02	4,95	-1,07	3,88	6,68	5,34	-1,34	4,00	6,77	5,89	-0,88	5,01
RD004	6,24	5,4	-0,84	4,56	6,01	5,52	-0,49	5,03	5,93	4,84	-1,09	3,75
RD007	6,00	4,66	-1,34	3,32	6,8	5,64	-1,16	4,48	7,08	5,86	-1,22	4,64
RD009	6,40	6,03	-0,37	5,66	6,56	6,68	0,12	6,80	7,13	6,51	-0,62	5,89
RD013	6,22	5,33	-0,89	4,44	6,94	5,90	-1,04	4,86	6,89	6,05	-0,84	5,21
RD018	5,31	4,09	-1,22	2,87	5,41	4,25	-1,16	3,09	6,56	5,57	-0,99	4,58
RD019	--	--	--	--	4,63	4,29	-0,34	3,95	5,48	4,65	-0,83	3,82
RD021	7,13	6,48	-0,65	5,84	5,08	4,00	-1,08	2,92	6,91	6,01	-0,90	5,11
RD023	7,18	6,00	-1,18	4,81	6,89	5,63	-1,26	4,37	6,64	6,23	-0,41	5,82
RD025	5,52	4,76	-0,76	4,00	5,89	5,55	-0,34	5,21	6,73	5,87	-0,86	5,01
RD026	8,03	7,65	-0,38	7,27	7,73	7,85	0,12	7,97	8,05	7,38	-0,67	6,71
RD027	5,82	4,79	-1,03	3,76	6,74	5,60	-1,14	4,46	6,21	5,40	-0,81	4,59
RD029	7,17	6,44	-0,73	5,71	6,71	6,61	-0,1	6,51	7,24	6,66	-0,58	6,08
RD031	6,85	5,61	-1,24	4,37	6,43	5,92	-0,51	5,41	--	--	--	--
RD034	7,00	6,12	-0,88	5,24	8,44	7,78	-0,66	7,12	7,80	7,18	-0,62	6,56
RD035	6,62	5,60	-1,02	4,57	8,26	7,16	-1,1	6,06	7,07	6,15	-0,92	5,23
RD040	7,00	5,98	-1,02	4,96	6,32	5,95	-0,37	5,58	6,61	5,71	-0,90	4,81
RD045	6,22	5,16	-1,06	4,11	6,04	5,62	-0,42	5,20	6,81	5,95	-0,86	5,09
RD053	7,53	6,11	-1,42	4,69	6,84	6,54	-0,3	6,24	--	--	--	--

* PCZ = $2\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{água}}$

Tabela B-3: Porcentagem de matéria orgânica (MO) para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinadas por CHN

Amostras	Lote 1	Lote 2	Lote 3
	%MO	%MO	%MO
RD001	3,52	--	1,43
RD004	2,38	0,55	0,72
RD007	3,03	0,91	0,41
RD009	3,48	0,47	0,53
RD013	6,05	--	1,44
RD018	2,60	1,97	0,42
RD019	2,84	2,34	0,22
RD021	4,43	2,45	0,96
RD023	3,74	1,43	0,00
RD025	3,34	0,31	0,00
RD026	5,24	0,95	0,51
RD027	5,26	2,76	1,12
RD029	8,15	1,26	2,16
RD031	4,50	1,19	0,92
RD034	6,07	2,91	0,47
RD035	4,03	1,31	0,81
RD040	1,93	5,02	5,78
RD045	3,64	1,26	1,43
RD053	2,52	0,86	--

Análises Quantitativas

Tabela B-4: Concentrações de elementos maiores das amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1), determinadas por fluorescência de raios-x

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	PPC (%)	Total (%)
RD001	44,4	22,3	14,7	2,12	0,13	0,86	0,75	0,23	0,65	0,31	13,4	99,8
RD004	46,0	26,7	9,07	1,51	0,18	0,67	0,46	0,34	0,95	0,15	13,6	99,5
RD007	43,1	27,1	10,6	1,60	0,13	0,73	0,35	0,24	0,79	0,18	14,5	99,3
RD009	37,2	13,4	34,4	1,07	1,45	0,64	0,24	0,24	1,55	0,16	9,42	99,8
RD013	41,6	24,8	11,6	1,55	0,20	0,74	0,54	0,30	0,84	0,28	16,3	98,8
RD018	48,1	22,3	12,6	2,97	0,14	0,64	0,49	0,32	0,94	0,21	10,7	99,4
RD019	46,5	19,2	18,9	1,72	0,27	0,70	0,36	0,30	1,32	0,16	9,76	99,2
RD021	51,6	20,4	9,48	2,56	0,15	0,96	1,06	0,34	1,19	0,27	11,1	99,1
RD023	48,2	20,1	15,8	1,85	0,24	0,61	0,44	0,30	1,16	0,19	10,1	99,0
RD025	28,3	13,2	46,3	1,05	0,21	0,43	0,10	0,11	0,64	0,16	9,32	99,9
RD026	29,5	11,5	45,6	1,86	0,41	0,56	1,20	0,21	0,70	0,21	8,44	100,2
RD027	45,9	18,3	18,6	1,14	0,40	0,51	0,38	0,37	1,37	0,15	12,2	99,4
RD029	35,5	14,7	31,9	1,05	0,83	0,54	0,63	0,21	1,00	0,29	13,2	99,8
RD031	39,9	22,6	18,8	0,87	0,32	0,61	0,44	0,52	2,00	0,16	12,9	99,2
RD034	38,0	21,4	21,1	0,99	0,27	0,51	0,74	0,42	1,60	0,31	14,6	99,9
RD035	42,3	23,6	15,4	1,46	0,26	0,65	0,38	0,23	1,14	0,26	13,8	99,5
RD040	46,6	27,7	10,7	1,46	0,06	0,33	0,29	0,24	1,14	0,13	11,2	99,8
RD045	45,3	20,8	17,8	1,76	0,17	0,48	0,42	0,34	1,25	0,19	10,9	99,4
RD053	57,3	16,9	12,1	1,90	0,15	0,79	0,67	0,58	1,57	0,16	7,26	99,4

Tabela B-5: Concentrações de Hg para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinadas por DMA

Amostras	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	159±6	86±2	88±9
RD004	108±1	81±2	84±1
RD007	110±2	68±1	67±6
RD009	364±2	145±2	248±29
RD013	188±14	--	120±3
RD018	100±1	95±1	72±1
RD019	189±1	156±3	103±1
RD021	150±12	105±1	82±13
RD023	113±1	104±1	49±3
RD025	120±3	103±1	49±4
RD026	186±10	97±2	100±2
RD027	188±9	136±1	118±5
RD029	243±24	88±6	173±1
RD031	156±5	41±1	83±10
RD034	320±12	142±1	99±1
RD035	185±1	133±1	94±8
RD040	82±1	80±1	74±3
RD045	140±4	59±2	95±3
RD053	117±18	59±2	--
Material de Referência - GBW 08301			
Valor Certificado 220±40	250±10	258±12	219±6

Tabela B-6: Concentrações de As para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinadas por HG FAAS

Amostras	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	4,72±0,40	3,77±0,31	2,88±0,14
RD004	0,92±0,16	0,89±0,64	0,54±0,09
RD007	3,29±0,47	2,53±0,14	1,21±0,15
RD009	191±3	92,1±7,5	131±4
RD013	2,11±0,32	2,17±0,07	0,76±0,06
RD018	< LD	0,51±0,05	< LD
RD019	178 ±13	37,9±2,6	11,5±1,9
RD021	0,28± 0,05	0,47±0,22	< LD
RD023	37,8±4,0	29,9±1,6	10,0±1,3
RD025	3,89±0,23	8,46±1,83	1,80±0,01
RD026	13,8±3,12	< LD	1,49±0,90
RD027	17,2±3,05	2,40±0,31	2,37±0,43
RD029	6,31±0,30	4,92±0,19	1,73±0,36
RD031	3,29±0,42	2,64±0,77	1,17±0,22
RD034	3,97±0,42	2,73±0,12	0,83±0,48
RD035	26,0±4,8	3,89±0,44	7,99±0,52
RD040	<LD	0,59±0,27	0,31±0,05
RD045	4,66±0,70	22,1±4,9	3,80±0,24
RD053	3,00±0,32	5,85±0,50	--
NIST 2711 Montana			
Soil			
Valor Certificado	99,8±5,4 (95,2%)	85,3±24,2 (81,2%)	94,9±3,1 (90,3%)
105±8 µg.g ⁻¹			
NIST 2709 San Joaquin			
Soil			
Valor Certificado	14,0±0,9 (79,1%)	17,3±4,8 (98,0%)	--
17,7±0,8 µg.g ⁻¹			
GBW 08301 River			
Sediment			
Valor Certificado	35,6±2,0 (64,3%)	48,4±10,4 (86,4%)	13,5±0,7 (24,0%)
56±010 µg.g ⁻¹			

Tabela B-7: Concentrações de Al, Cr e Cu para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinadas por FS FAAS

Amostras	Al (%)			Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	5,74±0,10	10,6±0,1	3,63±0,67	264±5	243±3	162±2	74,3±2,3	45,3±1,8	34,8±0,1
RD004	4,68±0,21	12,9±0,1	1,94±0,08	100±2	182±1	113±4	33,4±1,6	39,0±0,4	35,8±1,0
RD007	4,20±0,24	11,8±0,2	6,47±0,27	150±3	235±2	153±5	41,9±0,9	39,9±1,1	37,0±0,2
RD009	3,83±0,03	5,01±0,1	3,30±0,08	185±1	302±2	218±3	37,7±0,6	35,7±1,0	42,7±1,3
RD013	5,45±0,69	11,1±0,3	3,69±0,03	124±4	217±5	138±3	39,1±0,9	49,7±0,9	41,9±0,6
RD018	6,14±0,14	6,65±0,5	3,33±0,25	152±0,1	268±10	153±7	44,0±1,9	57,7±2,2	35,6±1,4
RD019	4,72±0,25	10,8±0,1	2,57±0,05	142±2	207±4	129±4	36,1±0,1	48,6±0,8	40,8±0,3
RD021	4,36±0,27	11,4±0,4	3,46±0,27	129±5	202±6	138±4	41,2±0,6	49,5±1,1	32,5±0,9
RD023	4,93±0,31	11,4±0,1	2,58±0,14	118±4	203±1	139±1	33,3±1,3	43,1±0,7	24,3±0,7
RD025	4,34±0,13	2,21±0,1	1,44±0,02	135±2	156±3	105±1	25,4±0,2	18,3±0,2	15,9±0,2
RD026	3,88±0,15	4,33±0,10	2,72±0,07	138±2	194±9	136±4	31,4±1,0	27,3±1,2	30,0±0,6
RD027	5,81±0,26	9,63±0,12	1,95±0,11	111±1	121±3	89,5±3,1	26,6±0,2	40,6±0,4	35,9±0,2
RD029	4,31±0,20	6,39±0,27	4,59±0,01	112±4	169±4	170±2	32,4±1,2	29,5±0,3	45,1±0,3
RD031	6,69±0,20	7,21±0,20	6,76±1,41	169±4	160±6	102±3	25,3±0,3	14,8±0,5	18,6±0,4
RD034	5,90±0,12	10,9±0,9	7,07±0,07	1557±69	246±9	213±3	42,0±0,6	32,7±1,0	33,8±0,3
RD035	5,68±0,26	10,2±0,4	3,00±0,15	291±3	151±1	186±4	40,9±0,5	38,0±0,9	37,7±0,3
RD040	8,55±0,24	8,45±0,17	1,99±0,20	248±4	7,99±0,56	1504±90	28,2±1,4	32,1±0,4	41,3±1,3
RD045	6,08±0,18	6,72±0,36	2,16±0,33	120±2	129±3	139±1	26,3±0,8	23,1±0,9	33,2±0,1
RD053	5,08±0,11	5,97±0,34	--	93,2±1,7	101±2	--	19,9±0,2	26,0±0,7	--

Tabela B-8: Concentrações de Fe, Mn e Ni para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinadas por FS FAAS

Amostras	Fe (%)			Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	9,77±0,12	0,42±0,01	6,01±0,20	920±12	825±24	154±5	15,9±0,2	66,7±2,7	63,1±0,5
RD004	5,14±0,12	0,41±0,00	4,96±0,22	1222±53	726±21	8044±254	37,6±0,5	59,2±2,3	49,7±1,7
RD007	6,16±0,17	0,45±0,00	5,54±0,27	879±35	964±18	94,6±0,9	55,9±1,8	65,3±0,6	48,2±1,6
RD009	21,9±0,1	2,48±0,04	24,7±0,4	11371±173	3527±66	7476±139	52,2±1,1	63,9±1,6	56,1±0,5
RD013	7,26±0,26	0,49±0,01	6,46±0,05	1457±20	921±22	980±25	48,5±0,8	73,1±1,4	67,8±1,4
RD018	8,44±0,33	0,52±0,00	6,05±0,11	1069±30	1317±22	1027±41	51,5±2,9	66,0±1,8	46,7±1,9
RD019	12,83±0,1	1,25±0,04	6,06±0,02	2013±5	781±13	915±44	44,3±2,6	57,2±0,4	48,2±2,5
RD021	6,34±0,08	0,43±0,01	5,29±0,02	1055±8	437±20	1725±26	35,1±0,7	59,9±0,6	30,6±0,9
RD023	10,3±0,4	0,55±0,00	9,17±0,44	1668±92	1667±30	171±5	39,8±1,6	57,4±0,7	23,1±0,5
RD025	30,7±0,1	3,62±0,01	39,7±1,7	1639±16	1345±12	986±5	35,7±0,1	18,1±0,9	<LD
RD026	30,2±0,4	3,23±0,12	17,3±0,2	3315±59	1455±53	1403±15	18,5±1,4	22,7±0,6	30,3±1,4
RD027	11,9±0,1	0,46±0,01	24,0±0,8	2951±13	1339±17	2326±134	26,4±1,4	34,2±0,4	24,7±0,4
RD029	20,4±0,7	2,23±0,05	16,8±0,1	6162±266	1286±18	552±10	24,6±1,2	25,4±0,5	41,3±2,4
RD031	12,6±0,1	2,03±0,08	8,76±0,31	2461±42	823±33	76,2±3,9	27,2±1,2	9,23±1,10	3,89±0,19
RD034	13,2±0,4	1,47±0,04	11,8±0,1	2059±60	1426±33	168±1	269±6	40,9±1,5	40,5±0,1
RD035	9,76±0,15	9,98±0,11	27,4±0,2	1869±15	1189±9	169±4	61,5±1,8	45,2±0,7	50,7±2,0
RD040	6,94±0,23	7,83±0,10	6,99±0,22	453±12	973±18	1238±46	31,3±1,0	30,3±1,7	33,8±3,0
RD045	11,6±0,5	2,37±0,04	10,0±0,5	1333±7	1293±49	9395±105	26,0±1,1	20,3±1,5	42,1±0,7
RD053	7,92±0,26	1,41±0,03	--	1156±42	1186±23	--	19,8±1,5	13,6±0,9	--

Tabela B-9: Concentrações de Zn para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinadas por FS FAAS

Amostras	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3
RD001	101 \pm 3	96,0 \pm 3,4	78,4 \pm 1,3
RD004	62,4 \pm 1,2	99,5 \pm 0,6	81,3 \pm 1,9
RD007	75,5 \pm 2,0	105 \pm 2,3	74,8 \pm 2,5
RD009	78,0 \pm 1,9	81,5 \pm 1,5	82,4 \pm 1,2
RD013	98,0 \pm 0,5	120 \pm 2	110 \pm 2
RD018	94,3 \pm 4,5	163\pm4	120 \pm 3
RD019	61,8 \pm 3,2	112 \pm 2	81,7 \pm 1,6
RD021	114 \pm 0,3	134 \pm 5	93,1 \pm 1,5
RD023	69,8 \pm 2,2	112 \pm 1	135 \pm 2
RD025	53,3\pm0,4	63,8\pm0,8	52,9\pm0,2
RD026	212\pm3	107 \pm 2	114 \pm 2
RD027	73,1 \pm 0,2	138 \pm 2	104 \pm 1
RD029	165 \pm 4	108 \pm 2	206 \pm 5
RD031	95,6 \pm 0,8	103 \pm 2	97,1 \pm 0,7
RD034	132 \pm 2	115 \pm 3	78,7 \pm 0,3
RD035	135 \pm 1,8	86,4 \pm 0,5	108 \pm 1
RD040	57,0 \pm 0,9	122 \pm 2	224\pm2
RD045	87,8 \pm 1,2	80,8 \pm 0,5	111 \pm 1
RD053	73,2 \pm 2,9	83,8 \pm 2	--

Tabela B-10: Resultados de extração com HCl 0,1 mol L⁻¹ a frio para Al e As para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinados por FS FAAS, e porcentagens de extração

Amostras	Al (%)						As ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
	Lote 1	% recup.	Lote 2	% recup.	Lote 3	% recup.	Lote 1	% recup.	Lote 2	% recup.	Lote 3	% recup.
RD001	0,30±0,01	5,42	0,20±0,01	1,63	0,48±0,01	13,21	0,28±0,02	5,91	0,05±0,01	1,33	0,11±0,03	3,68
RD004	0,09±0,01	2,20	0,15±0,01	1,34	0,48±0,01	22,18	0,20±0,04	21,8	< LD	--	0,04±0,01	8,20
RD007	0,11±0,01	2,57	0,14±0,01	1,15	0,34±0,01	5,19	0,59±0,10	17,8	0,15±0,02	5,90	0,19±0,01	16,0
RD009	0,11±0,01	2,76	0,06±0,01	1,28	0,21±0,01	6,22	15,0±0,1	7,87	< LD	--	2,99±0,01	2,27
RD013	0,16±0,01	3,21	0,27±0,02	2,87	0,56±0,01	15,27	0,83±0,20	39,4	< LD	--	0,11±0,05	14,8
RD018	0,09±0,01	1,48	0,19±0,01	2,70	0,34±0,01	11,06	< LD	--	< LD	--	0,04±0,01	--
RD019	0,10±0,01	2,03	0,21±0,01	2,05	0,37±0,05	16,17	2,77±	2,72	0,11±0,05	0,30	0,97±0,20	8,44
RD021	0,33±0,01	7,17	0,18±0,01	1,60	0,33±0,01	13,56	0,12±0,06	43,9	< LD	--	< LD	--
RD023	0,10±0,01	1,94	0,20±0,02	1,73	0,17±0,01	6,57	1,45±0,13	6,27	0,08±0,01	0,26	< LD	--
RD025	0,08±0,01	1,93	0,07±0,01	3,08	0,08±0,01	5,33	0,57±0,01	14,5	0,20±0,05	2,33	< LD	--
RD026	0,37±0,01	9,66	0,16±0,01	3,77	0,30±0,02	10,88	0,28±0,10	2,05	0,19±0,01	--	< LD	--
RD027	0,26±0,01	4,56	0,28±0,01	3,03	0,21±0,01	11,80	0,53±0,12	3,10	0,06±0,01	2,60	0,03±0,01	1,17
RD029	0,36±0,01	8,70	0,17±0,01	2,74	0,27±0,02	5,95	0,07±0,04	1,10	< LD	--	0,06±0,06	3,67
RD031	0,34±0,02	5,52	0,10±0,01	1,38	0,19±0,03	2,85	< LD	--	< LD	--	0,03±0,01	--
RD034	0,43±0,01	7,67	0,30±0,01	2,89	0,32±0,01	4,50	0,14±0,01	3,49	0,06±0,01	2,20	0,03±0,02	2,93
RD035	0,34±0,01	6,00	0,12±0,01	1,19	0,18±0,01	5,91	0,48±0,18	1,86	0,06±0,01	1,50	0,28±0,01	33,8
RD040	0,16±0,01	1,95	0,17±0,01	1,90	0,31±0,01	13,50	< LD	--	0,14±0,01	23,2	0,02±0,01	0,25
RD045	0,28±0,01	4,56	0,04±0,01	0,66	0,23±0,01	10,67	0,36±0,05	7,70	1,14±0,14	5,19	0,03±0,01	9,49
RD053	0,22±0,01	4,26	0,04±0,01	0,65	--	13,21	0,07±0,01	2,31			--	--

Tabela B-11: Resultados de extração com HCl 0,1 mol.L⁻¹ a frio para Cr e Cu para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinados por FS FAAS, e porcentagens de extração

Amostras	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)						Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
	Lote 1	% recup.	Lote 2	% recup.	Lote 3	% recup.	Lote 1	% recup.	Lote 2	% recup.	Lote 3	% recup.
RD001	9,96±0,25	3,77	5,68±0,21	2,33	17,6±0,6	10,9	10,6±0,3	14,2	9,04±0,17	19,9	12,9±0,4	37,1
RD004	3,71±0,25	3,70	5,40±0,29	2,97	16,8±0,1	14,9	8,99±0,07	26,9	7,39±0,20	18,9	12,6±0,1	35,2
RD007	6,59±0,13	4,40	6,33±0,27	2,70	15,3±0,2	10,0	15,6±0,1	37,4	7,89±0,02	19,8	11,1±0,3	30,0
RD009	3,66±0,17	1,98	3,67±0,05	1,22	11,1±0,2	5,08	15,1±0,1	40,0	5,80±0,12	16,2	15,9±0,7	37,2
RD013	7,67±0,55	6,21	9,98±0,08	4,60	22,9±3,2	16,6	15,6±0,3	39,9	13,6±0,3	27,4	20,6±0,7	49,3
RD018	5,68±0,65	3,61	8,86±0,14	3,30	19,2±0,1	13,0	14,4±1,0	32,7	19,6±1,0	32,5	18,6±0,3	52,1
RD019	5,44±0,13	4,03	6,96±0,18	3,37	16,6±0,1	12,8	11,2±0,1	32,3	12,9±0,1	26,5	14,8±0,3	36,3
RD021	16,5±0,1	12,7	9,33±0,11	4,61	19,7±0,2	14,2	24,1±4,5	58,5	16,9±1,5	34,1	13,8±1,0	42,5
RD023	5,81±0,24	4,72	8,04±0,37	3,96	11,8±1,4	8,16	11,4±0,1	35,0	10,5±0,2	24,5	6,82±0,11	28,1
RD025	4,56±0,10	3,38	2,25±0,26	1,48	4,60±0,09	4,38	7,49±0,28	29,4	2,92±0,11	16,0	4,13±0,23	26,0
RD026	22,8±0,5	16,5	11,2±0,3	5,76	15,0±0,2	11,0	12,7±0,3	40,4	5,26±0,41	19,3	8,07±0,37	26,9
RD027	11,5±0,2	10,4	7,09±0,14	5,86	7,88±0,28	8,80	9,30±0,02	35,0	12,0±0,1	29,5	13,3±0,1	37,1
RD029	17,9±0,2	16,0	11,5±0,2	6,79	14,4±1,0	8,52	15,7±0,9	48,4	4,37±0,39	14,8	15,1±0,6	33,55
RD031	27,7±0,8	16,4	13,4±0,2	8,34	13,6±0,4	13,4	8,82±0,27	34,8	2,56±0,15	16,7	4,83±0,19	26,0
RD034	504±28	33,7	26,0±0,3	10,2	48,6±0,3	22,8	25,2±0,8	60,0	8,04±0,26	24,6	9,67±0,54	28,6
RD035	79,8±0,7	27,4	5,99±0,38	3,98	25,5±0,3	13,7	19,5±0,1	47,8	7,21±0,41	19,0	13,9±0,4	36,9
RD040	5,51±0,10	2,11	6,87±0,34	101	13,4±0,1	0,95	5,52±0,25	20,1	9,85±0,23	30,6	21,1±0,5	54,3
RD045	17,4±0,2	14,0	3,83±0,06	2,98	13,2±0,2	9,53	10,2±0,2	38,6	4,48±0,14	19,4	13,7±0,1	41,3
RD053	10,3±0,1	11,0	2,39±0,17	2,44	--	--	6,54±0,05	32,8	8,80±0,55	33,8	--	--

Tabela B-12: Resultados de extração com HCl 0,1 mol.L⁻¹ a frio para Fe e Mn para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinados por FS FAAS, e porcentagens de extração

Amostras	Fe (%)						Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
	Lote 1	% recup.	Lote 2	% recup.	Lote 3	% recup.	Lote 1	% recup.	Lote 2	% recup.	Lote 3	% recup.
RD001	0,75±0,01	7,64	0,53±0,01	127	1,95±0,01	32,3	537±3	58,4	570±6	69,1	1544±20	--
RD004	0,95±0,02	18,6	0,57±0,01	139	1,68±0,02	33,8	1053±23	86,2	473±4	65,2	862±2	11,1
RD007	1,33±0,01	22,4	0,54±0,01	122	1,08±0,01	19,5	676±4	76,9	371±2	38,4	596±2	--
RD009	0,97±0,04	4,43	0,23±0,01	9,41	0,72±0,01	2,91	9617±376	84,6	1560±14	44,2	2278±68	30,5
RD013	1,78±0,12	24,5	0,65±0,01	132	1,89±0,01	29,2	1317±51	90,4	648±9	70,3	820±20	83,7
RD018	1,08±0,10	12,8	1,03±0,01	--	1,45±0,02	23,9	531±21	49,7	658±6	49,9	918±7	89,4
RD019	0,72±0,01	5,92	1,06±0,01	84,5	1,74±0,02	28,7	1424±12	74,2	479±2	61,4	1878±32	--
RD021	1,42±0,03	22,4	1,01±0,01	--	1,56±0,02	28,5	861±9	81,6	489±3	111,9	951±3	55,1
RD023	0,91±0,02	9,13	0,87±0,01	--	0,87±0,01	9,86	1403±15	84,1	1328±11	79,6	732±20	--
RD025	1,23±0,02	4,01	0,26±0,01	7,27	0,39±0,01	0,99	1250±6	76,3	861±5	64,0	1244±18	126
RD026	1,09±0,03	3,61	0,49±0,01	15,2	1,01±0,01	5,47	3015±44	91,0	1092±17	75,1	2509±102	--
RD027	3,57±0,06	29,9	0,99±0,01	--	1,36±0,04	5,68	3107±45	105,3	1243±8	92,8	647±33	27,9
RD029	1,24±0,03	6,09	0,52±0,01	23,3	1,12±0,01	6,19	6161±54	100	1075±17	83,7	3525±115	--
RD031	1,40±0,01	11,1	0,37±0,01	18,5	0,36±0,01	3,87	2444±36	99,3	661±7	80,3	1739±63	--
RD034	1,33±1,14	10,1	0,49±0,44	33,5	0,83±0,69	7,03	1877±22	91,1	1262±12	88,5	1205±24	--
RD035	1,94±0,03	19,9	0,31±0,01	3,06	1,16±0,01	4,01	1833±30	98,1	708±16	59,6	1092±42	--
RD040	0,49±0,01	7,07	0,72±0,02	9,14	0,91±0,01	14,1	309±3	68,1	640±17	65,8	1245±14	107
RD045	1,25±0,03	10,8	0,37±0,01	15,6	1,26±0,02	12,6	1033±1	77,5	554±6	42,9	1119±9	11,9
RD053	0,75±0,02	9,41	0,28±0,01	19,7	--	--	855±13	74,0	420±1	35,4	--	--

Tabela B-13: Resultados de extração com HCl 0,1 mol.L⁻¹ a frio para Ni para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, nos períodos chuvoso (Lote 1), intermediário (Lote 2) e seco (Lote 3), determinados por FS FAAS, e porcentagens de extração

Amostras	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)						Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
	Lote 1	% recup.	Lote 2	% recup.	Lote 3	% recup.	Lote 1	% recup.	Lote 2	% recup.	Lote 3	% recup.
RD001	4,11±0,03	10,4	2,54±0,14	3,81	6,55±0,41	10,4	12,7±0,2	13,8	9,06±0,11	9,44	38,7±3,8	49,3
RD004	1,00±0,17	2,67	1,51±0,08	2,55	4,69±0,10	9,44	7,61±0,22	12,2	7,54±0,07	7,58	31,9±1,4	39,2
RD007	1,81±0,14	3,24	1,73±0,18	2,65	4,88±0,11	10,1	17,6±0,3	23,4	9,28±0,20	8,84	29,4±0,9	39,4
RD009	7,40±0,12	14,2	3,57±0,18	5,59	11,1±0,2	20,6	37,3±0,8	47,9	7,20±0,05	8,83	41,3±0,2	50,2
RD013	2,59±0,16	5,35	3,80±0,41	5,19	8,75±0,33	12,9	51,3±4,3	52,3	14,9±0,3	12,5	57,9±1,9	52,9
RD018	2,51±0,16	4,87	3,69±0,14	5,59	7,77±0,64	16,6	17,1±1,1	18,1	36,7±4,9	22,4	53,9±3,1	45,0
RD019	3,25±0,03	7,33	3,06±0,05	5,35	6,54±0,06	13,6	9,07±0,13	14,7	13,2±0,2	11,7	34,9±0,6	42,7
RD021	8,37±0,32	23,9	5,35±1,07	8,93	8,65±0,18	29,3	54,8±2,0	48,0	28,5±2,3	21,3	37,4±1,5	40,2
RD023	2,40±0,05	6,03	3,53±0,20	6,15	4,71±0,14	20,4	13,7±0,3	19,6	14,1±1,2	12,6	71,9±3,0	53,3
RD025	4,22±0,16	11,8	1,96±0,06	10,9	2,85±0,06	--	9,08±0,16	17,0	4,03±0,11	6,32	24,7±1,3	46,7
RD026	4,24±0,13	24,3	2,20±0,03	9,21	4,90±0,34	16,2	174±4	82,1	18,2±0,3	17,1	54,3±1,3	47,8
RD027	3,94±0,17	14,9	1,61±0,06	4,70	2,16±0,05	8,75	27,2±0,9	37,2	17,4±0,1	12,6	28,3±3,2	27,2
RD029	9,94±0,07	40,3	1,98±0,13	7,79	8,73±0,22	21,2	143±11	86,6	15,0±0,4	13,8	130±4	63,5
RD031	7,01±0,22	25,7	3,15±0,38	30,7	2,47±0,41	51,0	38,2±1,6	40,0	8,83±0,13	8,55	27,5±3,5	30,1
RD034	170±18	63,0	6,20±0,36	15,2	8,36±0,22	20,6	3,36±0,11	2,55	13,4±0,3	11,7	22,1±2,6	28,1
RD035	20,2±0,1	32,8	2,57±0,19	5,69	6,92±0,23	13,7	95,1±7,5	70,4	12,6±0,1	14,6	39,6±2,8	36,7
RD040	2,29±0,14	7,31	2,51±0,05	8,31	7,16±0,36	22,6	9,87±0,09	17,3	44,8±4,2	36,6	131±5	63,0
RD045	4,57±0,10	17,6	1,39±0,06	6,50	4,02±0,13	9,56	38,6±0,6	44,0	8,96±0,11	11,1	45,6±2,8	59,3
RD053	3,94±0,05	21,4	2,18±0,35	17,0	--	--	29,0±1,0	39,6	9,95±0,41	11,9	--	--

Tabela B-14: Resumo dos resultados obtidos por ponto, para parâmetros geoquímicos e ecotoxicológicos, determinados para os 3 lotes de amostras de sedimento coletadas, para As e Cr

Pontos	As												Cr											
	Lote 1				Lote 2				Lote 3				Lote 1			Lote 2			Lote 3					
	lgeo*	FE	N1	N2	lgeo*	FE	N1	N2	lgeo*	FE	N1	N2												
RD001													X	X	X	X	X					X	X	X
RD004															X	X	X					X	X	X
RD007														X	X	X	X					X	X	X
RD009	X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
RD013															X	X	X					X	X	X
RD018														X	X	X	X	X	X	X		X	X	X
RD019	X	X		X				X			X			X	X	X	X				X	X	X	
RD021														X	X	X	X				X	X	X	
RD023				X				X			X			X	X	X	X				X	X	X	
RD025							X							X	X	X		X	X	X		X	X	X
RD026			X											X	X	X	X	X	X	X		X	X	X
RD027			X												X	X					X	X	X	
RD029			X											X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
RD031													X	X	X	X					X	X	X	
RD034													X	X	X	X	X				X	X	X	
RD035				X						X			X	X	X	X				X	X	X	X	
RD040													X	X	X	X				X	X	X	X	
RD045								X						X	X					X	X	X	X	
RD053							X							X	X					X	X	X	X	

X: Violação de parâmetros e limites estabelecidos; *Admitindo como poluído \geq Classe 3.

Tabela B-15: Resumo dos resultados obtidos por ponto, para parâmetros geoquímicos e ecotoxicológicos, determinados para os 3 lotes de amostras de sedimento coletadas, para Cu e Hg

Pontos	Cu												Hg											
	Lote 1				Lote 2				Lote 3				Lote 1				Lote 2				Lote 3			
	Igeo	FE	N1	N2																				
RD001	X	X	X							X			X											
RD004										X			X	X										
RD007		X	X							X			X											
RD009		X	X			X	X			X	X				X								X	
RD013		X	X		X					X	X													
RD018		X	X		X	X				X														
RD019		X	X		X					X	X													
RD021		X	X		X					X														
RD023		X								X			X											
RD025					X					X														
RD026		X								X														
RD027							X			X	X													
RD029		X								X	X				X									
RD031										X														
RD034		X	X							X					X									
RD035		X	X				X			X	X													
RD040										X	X													
RD045										X														
RD053										X														

X: Violação de parâmetros e limites estabelecidos; *Admitindo como poluído \geq Classe 3.

Tabela B-16: Resumo dos resultados obtidos por ponto, para parâmetros geoquímicos e ecotoxicológicos, determinados para os 3 lotes de amostras de sedimento coletadas, para Ni e Zn

Pontos	Ni												Zn											
	Lote 1				Lote 2				Lote 3				Lote 1				Lote 2				Lote 3			
	Igeo	FE	N1	N2																				
RD001					X		X		X	X	X		X	X		X								X
RD004		X	X		X		X		X	X	X			X		X								X
RD007	X	X	X		X		X		X	X	X			X		X								X
RD009	X	X	X		X	X	X		X	X	X			X			X					X	X	
RD013	X	X	X		X		X		X	X	X		X	X		X							X	X
RD018	X	X	X		X	X	X		X	X	X		X	X		X	X	X						X
RD019		X	X		X		X		X	X	X			X		X							X	X
RD021		X			X		X		X				X	X		X		X				X	X	
RD023		X	X		X		X		X				X			X						X	X	X
RD025		X				X			X	X							X							
RD026									X				X	X	X		X	X				X	X	
RD027									X					X			X	X	X			X	X	
RD029									X	X			X	X	X		X	X				X	X	X
RD031													X	X			X	X				X	X	
RD034		X	X				X				X		X	X	X		X							X
RD035		X	X				X		X	X	X		X	X	X							X	X	
RD040									X								X	X				X		X
RD045									X	X			X	X			X					X	X	
RD053									X	X			X				X					X	X	

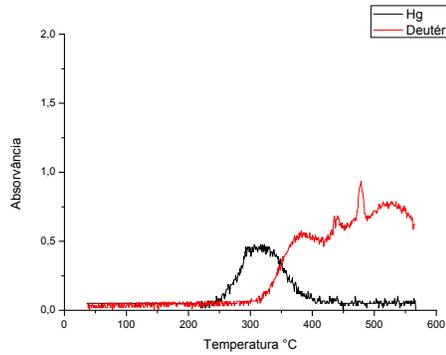
X: Violação de parâmetros e limites estabelecidos; *Admitindo como poluído \geq Classe 3.

Tabela B-17: Resumo dos resultados obtidos por ponto, para parâmetros geoquímicos e ecotoxicológicos, determinados para os 3 lotes de amostras de sedimento coletadas, para Al e Fe

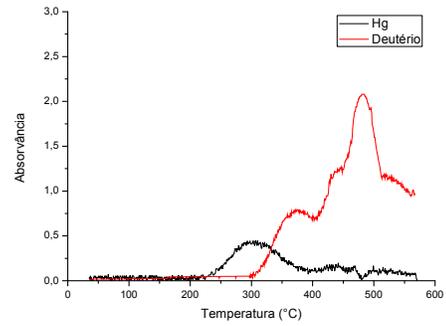
Pontos	Al												Fe											
	Lote 1				Lote 2				Lote 3				Lote 1				Lote 2				Lote 3			
	Igeo	FE	N1	N2																				
RD001																								
RD004					X																			
RD007					X																			
RD009																								
RD013					X																			
RD018																								
RD019																								
RD021					X																			
RD023					X																			
RD025																							X	
RD026																								
RD027																							X	
RD029																								
RD031																								
RD034																								
RD035					X																		X	
RD040																							X	
RD045																							X	
RD053																								

X: Violação de parâmetros e limites estabelecidos; *Admitindo como poluído \geq Classe 3.

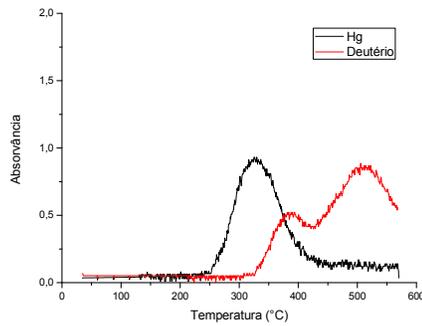
Anexo C - Termogramas para as amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no período chuvoso (Lote 1), por TDAAS



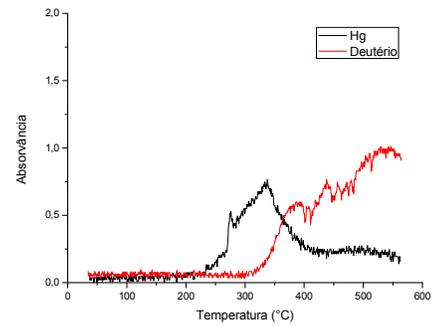
RD004 m=1,0080g



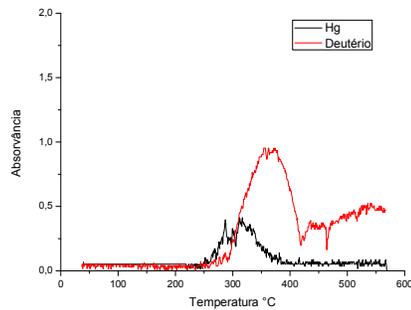
RD007 m=1,0026g



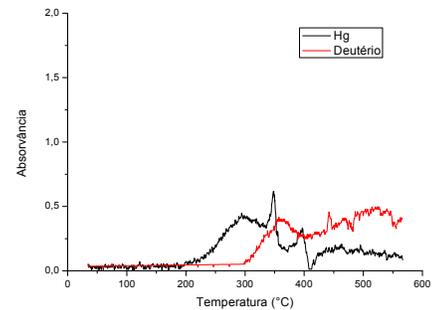
RD009 m=0,5088g



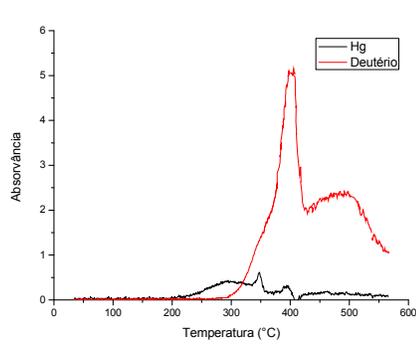
RD013 m=0,5026g



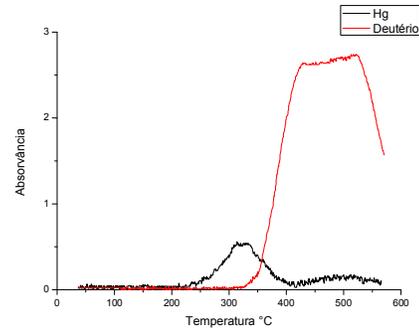
RD018 m=1,0077g



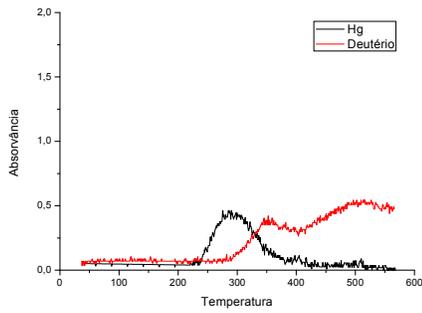
RD019 m=1,0077g



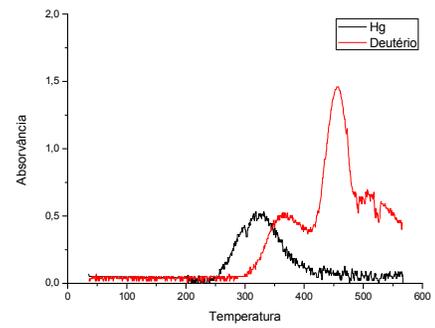
RD019 m=0,5014g



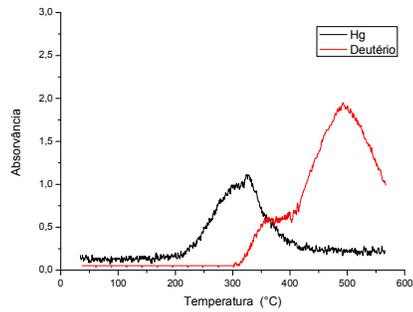
RD021 m=0,5440g



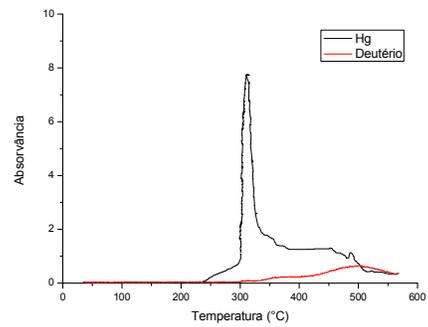
RD023 m=1,0080g



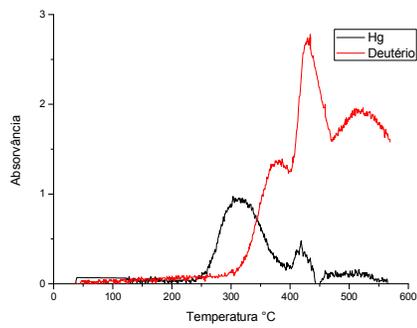
RD025 m=1,0050g



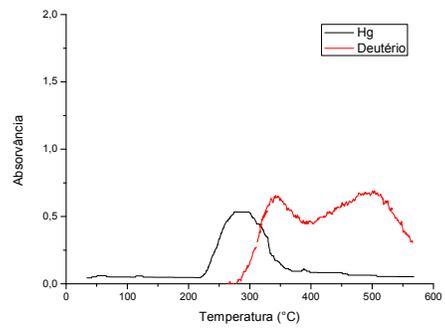
RD026 m=1,0046g



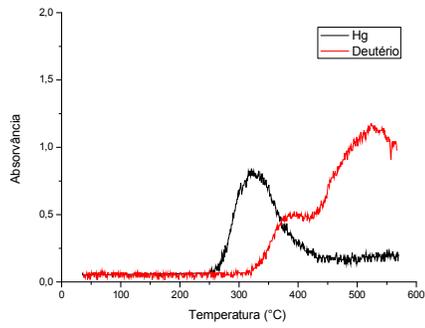
RD026 m=0,5028g



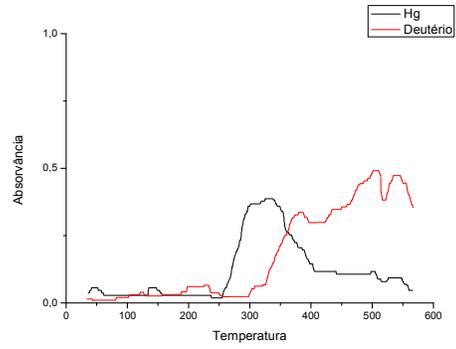
RD027 m=1,0029g



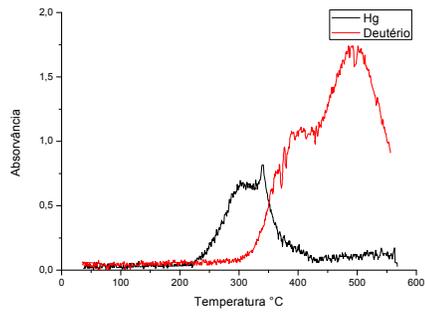
RD027 m=0,5015g



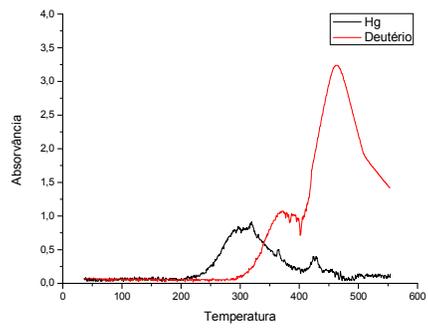
RD031 m=1,0021g



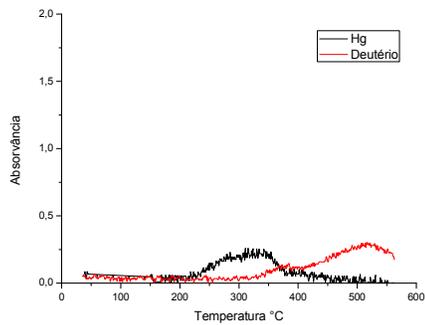
RD031 m=0,5007g



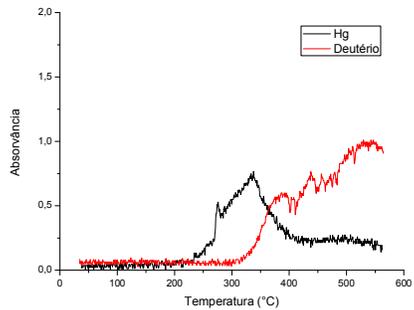
RD034 m=0,5016g



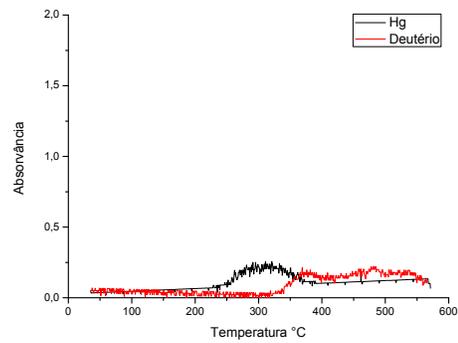
RD035 m=1,0099g



RD040 m=1,0098g



RD045 m=1,0051g



RD053 m=0,5093g

