

## Especiação química de metais em sedimento do rio Conceição/MG

Chemical speciation of metals in sediment from the Conceição River / MG

Especiación química de metales en sedimentos del río Conceição / MG

Recebido: 03/10/2023 | Revisado: 22/10/2023 | Aceitado: 25/10/2023 | Publicado: 28/10/2023

**Jussara Aparecida de Oliveira Cotta**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6914-1176>

Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

E-mail: [jussara.cotta@uemg.br](mailto:jussara.cotta@uemg.br)

**Jeanne de Fátima Cunha Brandão**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0247-5056>

Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

E-mail: [jeane.brandao@uemg.br](mailto:jeane.brandao@uemg.br)

**Evaneide Nascimento Lima**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8644-1760>

Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

E-mail: [evaneide.lima@uemg.br](mailto:evaneide.lima@uemg.br)

**Mateus André Tadeu Firmiano Araújo**

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-6118-1858>

Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

E-mail: [mateus.0693322@discente.uemg.br](mailto:mateus.0693322@discente.uemg.br)

**Caroline Silva Tibúrcio**

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-9989-2313>

Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

E-mail: [carolaine.0616508@discente.uemg.br](mailto:carolaine.0616508@discente.uemg.br)

### Resumo

A mineração é uma atividade importante, entretanto poderá ocasionar impactos ambientais e sociais negativos. Uma grande empresa do setor minerário, a AngloGold, localizada no município de Santa Bárbara, MG, foi questionada quanto ao possível lançamento de efluentes industriais em recursos hídricos próximos aos seus complexos. Para a compreensão do impacto ambiental causado e a sua magnitude, pode-se utilizar a especiação química de matrizes ambientais, como o sedimento, que promove uma interpretação mais dinâmica do real impacto e mensura os índices de toxicidade nos pontos de análise, bem como a biodisponibilidade das espécies químicas no ambiente. Assim, o objetivo desse trabalho foi realizar a especiação de metais em sedimentos do Rio Conceição, próximo à Mina Córrego ao Sítio, pertencente a AngloGold. Acerca do enfoque, esta pesquisa é quantitativa e quanto aos procedimentos técnicos, a pesquisa é experimental. As amostras foram coletadas na região de Barra Feliz, São Bento e Brumal. Para o estudo foi utilizado o procedimento de extração sequencial BCR-701. Confirma-se um aumento da concentração, no ponto da empresa (P2), na fração trocável, considerada mais móvel e disponível. Os teores de metais e semimetais não se encontram fora dos limites estabelecidos pela CONAMA 454/2012, com exceção do Zn, que apresenta concentração 155,86 mg.kg<sup>-1</sup> no P4. Foi constatado que o metal mais móvel é o Zn, avaliado pelo Fator de Mobilidade do elemento em meio aquático. É possível afirmar que os metais quantificados são danosos ao meio ambiente e à saúde dos homens e animais, visto que apresentaram concentrações pseudo-total acima do limite estabelecido pela legislação.

**Palavras-chave:** Mineração; Sedimento; Especiação química; Metais.

### Abstract

Mining is an important activity, however it can cause negative environmental and social impacts. A large company in the mining sector, AngloGold, located in the municipality of Santa Bárbara, MG, was questioned regarding the possible release of industrial effluents into water resources close to its complexes. To understand the environmental impact caused and its magnitude, the chemical specification of environmental matrices, such as sediment, can be used, which promotes a more dynamic interpretation of the real impact and measures the toxicity indices at the analysis points, as well as the bioavailability of chemical species in the environment. Thus, the objective of this work was to carry out metal speciation in the sediments of the Conceição River, close to the Córrego ao Sítio Mine, belonging to AngloGold. Regarding the focus, this research is quantitative and regarding technical procedures, the research is experimental. The samples were collected in the region of Barra Feliz, São Bento and Brumal. The BCR-701 sequential removal procedure was used for the study. An increase in concentration is confirmed, at the company point (P2), in the exchangeable fraction, considered more mobile and available. Metal and semi-metal contents do not fall outside the limits established by CONAMA 454/2012, with the exception of Zn, which has a concentration of 155.86 mg.kg<sup>-1</sup> in P4. It was found that the most mobile metal is Zn, evaluated by the Mobility Factor of the element in an

aquatic environment. It is stated that the quantified metals are harmful to the environment and the health of men and animals, as they contain pseudo-total concentrations above the possible limit established by legislation.

**Keywords:** Mining; Sediment; Chemical speciation; Metals.

### Resumen

La minería es una actividad importante, sin embargo, puede causar impactos ambientales y sociales negativos. Una gran empresa del sector minero, AngloGold, ubicada en el municipio de Santa Bárbara, MG, fue cuestionada sobre la posible liberación de efluentes industriales a recursos hídricos cercanos a sus complejos. Para comprender el impacto ambiental causado y su magnitud se puede utilizar la especificación química de matrices ambientales, como los sedimentos, que promueve una interpretación más dinámica del impacto real y mide los índices de toxicidad en los puntos de análisis, así como la biodisponibilidad de especies químicas en el medio ambiente. Así, el objetivo de este trabajo fue realizar especiación de metales en los sedimentos del río Conceição, cerca de la Mina Córrego ao Sítio, de AngloGold. En cuanto al enfoque, esta investigación es cuantitativa y en cuanto a procedimientos técnicos, la investigación es experimental. Las muestras fueron recolectadas en la región de Barra Feliz, São Bento y Brumal. Para el estudio se utilizó el procedimiento de eliminación secuencial BCR-701. Se confirma un aumento de la concentración, en el punto de empresa (P2), en la fracción intercambiable, considerada más móvil y disponible. Los contenidos de metales y semimetales no quedan fuera de los límites establecidos por la CONAMA 454/2012, a excepción del Zn que tiene una concentración de 155,86 mg.kg<sup>-1</sup> en P4. Se encontró que el metal más móvil es el Zn, evaluado por el Factor de Movilidad del elemento en un ambiente acuático. Se afirma que los metales cuantificados son nocivos para el medio ambiente y la salud de personas y animales, ya que contienen concentraciones pseudototales superiores al límite posible establecido por la legislación.

**Palabras clave:** Minería; Sedimento; Especiación química; Rieles.

## 1. Introdução

A mineração é uma atividade importante para a sociedade e economia do país, uma vez que, por meio dela obtém-se matéria-prima para indústrias como a metalúrgica, siderúrgica, petroquímica, de fertilizantes, sendo executada em quase todo mundo. Entretanto, ocasiona sérios problemas ambientais e sociais na Área de Influência Indireta do empreendimento (AII), que abrange as comunidades circunvizinhas, como alteração do ecossistema, degradação do solo e da água, aumento de material particulado em suspensão e alteração paisagística. Desse modo, existem conflitos entre comunidade e mineradora, acometendo em cobrança da sociedade para que medidas de controle, monitoramento e gestão dos resíduos provenientes de atividades mineradoras sejam efetivamente implantadas.

Partindo de ações que possivelmente podem gerar impacto ambiental, a mineradora AngloGold, em uma unidade presente no município de Santa Bárbara/MG, Mina Córrego do Sítio, recentemente foi questionada quanto ao possível lançamento de efluentes industriais com características suspeitas, podendo ter gerado impactos ambientais e sociais negativos ao solo, a fontes hídricas, além da fauna e flora da região próxima ao Rio Conceição (Parreiras, 2022), bem como danos à saúde da população circunvizinha.

Para a compreensão do impacto causado e sua magnitude, principalmente em casos em que existe a contribuição antrópica, pode-se utilizar a especificação química de matrizes ambientais como o sedimento, que promove uma interpretação mais dinâmica do real impacto e índices de toxicidade nos pontos de análise e a biodisponibilidade das espécies químicas no ambiente. Na especificação química, utiliza-se uma série de reagentes, com intuito de realizar a extração sequencial, permitindo a observação e quantificação da mobilidade desses metais no material de interesse. Dessa maneira, é possível mensurar, os níveis de impacto gerados a partir da contaminação dos sedimentos (Leleyter-Reinert, 1998). Além disso, existe a questão dos resíduos e efluentes industriais dos processos das atividades da empresa, que são lançados e apresentam características nocivas ao meio ambiente e a saúde humana. Muito comum nesses processos é o acúmulo de metais que, além de sua concentração total, podem aparecer de diferentes maneiras, como associados a matéria orgânica, ou óxidos e hidróxidos de alumínio (Al), manganês (Mn), ferro (Fe), sulfatos, carbonatos, ou mesmo em forma solúvel (Ferreira & Santana, 2012). Assim, o norte do trabalho se dá na verificação da mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade potencial dos metais presentes em sedimentos do Rio Conceição, por meio da especificação química.

Pretende-se responder quanto ao dano ambiental e à toxicidade do rejeito liberado para o rio Conceição, a seguinte pergunta investigativa: o material liberado é inerte ou apresenta algum elemento que seja danoso à saúde humana e ao meio ambiente?

A partir dessa pesquisa, realizando a especiação química no sedimento, pretendeu-se averiguar se o vazamento do efluente ocorrido em maio de 2021 e a erosão ocorrida em 2022 permaneceram totalmente na área da empresa ou impactou os cursos hídricos da região e às comunidades próximas ao rio Conceição.

O objetivo foi realizar a especiação de metais em sedimentos do Rio Conceição, a fim de verificar a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade potencial dos metais possivelmente contidos no rejeito de mineração liberado no rio.

Os principais autores que serviram como suporte para esta pesquisa são Coringa (2014), Devesa-Rey *et al.* (2010), Fernandes *et al.* (2021), Linhares *et al.* (2009), Souza *et al.* (2015) e Rocha (2021).

## 2. Marco Teórico

As atividades industriais têm avançado cada vez mais tecnologicamente e junto desse desenvolvimento o intenso despejo de vários compostos tóxicos no meio ambiente. De acordo com Foth (1999 apud Sales, 2013, p. 21) “A concentração de contaminantes no solo, ar e água tem aumentado em intensidade e diversidade, sendo inúmeros os tipos de contaminantes formados a cada dia, incluindo aqueles com potencial de bioacumulação e biomagnificação”. Metais-traço, que tem potencial de biocumulação e transporte de metais, que seu potencial poluidor deve ser exposto de maneira que contemple toda sua complexidade e mobilidade no sistema (Souza *et al.*, 2015).

A análise completa de metais em sedimentos, não se pode considerar somente resultados totais quantitativos, visto que, pH, potencial de oxiredução, salinidade, associação com outros compostos (orgânicos e inorgânicos), promovem diferentes magnitudes de impacto e toxicidade, partindo de analitos de interesse (Leleyter-Reinert, 1998). Lima *et al.*, (2001) afirma que metais têm sido analito de muitas investigações nos últimos anos em sedimentos, isso porque estes são uma porção aquática ativa que realiza papel fundamental na redistribuição de espécies químicas à biota aquática e não mais como um reservatório ou ambiente de deposição dessas espécies. “Os sedimentos estão constituídos por diferentes substratos geoquímicos dos quais os mais importantes são aqueles que detêm a capacidade de reter e concentrar elementos traço.” (Lima *et al.*, 2001).

Inferir sobre o comportamento dos metais no ambiente, é na realidade entender como os mesmos estão ou não disponíveis. Assim, o que seria disponibilidade? Disponibilidade significa inferir o quanto de metal pode ser efetivamente levado do compartimento abiótico para o biótico. “A biodisponibilidade é entendida como um conteúdo total ou parcial de uma espécie química integrante de um material geológico que é passível de ser liberada da superfície terrestre por processos físicos, químicos ou biológicos.” (Souza *et al.*, 2015, p. 3).

Em tempos passados, as pesquisas baseiam-se na concentração total de metal. Mas tem tornado cada vez mais evidente que o impacto no ambiente de uma espécie particular do metal é mais importante que sua concentração total (Melo *et al.*, 2012). Todavia, a compreensão do comportamento e mobilidade dos metais nos diversos compartimentos do ambiente depende muito mais de sua especiação. A especiação química é definida como um processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, formas ou fases presentes no material ou na descrição dos mesmos. O uso de extrações sequenciais (especiação) resulta em informações sobre a forma química da origem, forma de ocorrência, disponibilidade física, química e biológica, mobilização e transporte de metais em matrizes sólidas (Souza *et al.*, 2015; Melo *et al.*, 2012).

Na extração sequencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes chamados extratores, com a intenção específica de dissolver as diferentes fases dos sedimentos. Cada extrator, sequencialmente adicionado, tem uma ação química mais drástica e de diferente natureza que a anterior. Os extratores são eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores,

agentes complexantes, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes (Bacon & Davidson, 2008). A biodisponibilidade dos metais no solo e sedimento decresce com a sequência de extração, dos mais disponíveis para os menos disponíveis, devido à força iônica dos reagentes utilizados.

É bem difundido que dentre as diversas fontes de contaminantes de metais, se destaca o setor industrial, considerando a grande diversidade de processos industriais, e conseqüentemente, os respectivos produtos e resíduos. A variedade e complexidade de vários processos podem gerar a liberação de contaminantes com inúmeros compostos químicos, em diferentes concentrações, temperatura e outros parâmetros, que em contato com um ambiente biológico tem seu potencial de contaminação potencializado, devido às diversas interações físicas e químicas (Abed *et al.*, 2005). Fica claro que os resultados brutos, por determinação dos metais totais, ou puramente quantitativos, não possuem representatividade adequada para avaliar o amplo impacto ao ambiente. Como uma técnica que se difundiu de forma contínua nas últimas décadas, a extração sequencial se torna uma ferramenta que permite uma maior confiabilidade, rastreabilidade e capacidade de interpretação do real impacto dos contaminantes em diversos tipos de amostragem (Bacon & Davidson, 2017). Não se limitando a somente um procedimento de extração, podendo ser desenvolvido com técnicas de extração sequencial, funcional, ou operacional, por exemplo. Assim, seguindo condições adequadas de amostragem, transporte, acondicionamento e, por fim, análise e tratamento de dados, pode-se obter um panorama bem completo sobre a real situação dos diversos níveis e formas de toxicidade (Ure *et al.*, 1993).

Existem na literatura diversos métodos de extração sequencial, cujo critério adotado é específico para a matriz examinada, perfil envolvido, metais de interesse, etc.

A distribuição de um metal entre as fases pode ser determinada por meio de uma extração sequencial baseada em métodos de lixiviação seletiva. Stover *et al.* (1986) realizaram um dos primeiros trabalhos de fracionamento de metais em solos.

Os procedimentos de extração sequencial são amplamente usados para avaliar o fracionamento de metais em matrizes sólidas (solos e sedimentos). A comissão europeia de materiais e métodos de referência desenvolveu um procedimento sequencial com o objetivo de estabelecer um procedimento de extração considerado padrão. Para isso, vários estudos foram realizados, sendo desenvolvido um protocolo de extração que é considerado um método de referência, o procedimento BCR - Community Bureau of Reference, agora Standards, Measurements and Testing Program of the European Community (Filgueiras *et al.*, 2001; Ferreira & Santana, 2012).

## 2.1 Método Community Bureau of Reference (BCR)

Apesar da grande disseminação dos métodos de extração sequencial existem alguns problemas relacionados à baixa seletividade dos extratores, a readsorção e redistribuição dos elementos e a falta de padronização das condições experimentais. O número de passos e o tempo que leva de um passo para o outro também é um agravante considerável para aumentar o risco de contaminação (Sutherland, 2010). Essas razões levaram o Community Bureau of Reference (BCR) a iniciar um programa que visa harmonizar o procedimento de extração sequencial para a especificação de elementos traço em matrizes ambientais. Como resultado, um processo de três passos foi otimizado, juntamente com a produção de materiais de referência certificados. De acordo com este procedimento, a primeira fração extraível é a permutável, a segunda é a redutível e a terceira é a oxidável. No entanto, a aplicação do processo BCR não é isenta de dificuldades e estudos foram feitos para melhorar a sua reprodutibilidade por meio da determinação dos fatores, acima citados, que podem ser fonte de erro nestas determinações (Ciceri *et al.*, 2008).

Assim em 1993, foi introduzido o primeiro procedimento padrão de extração sequencial, denominado BCR-701, da European Standards, Measurements and Testing Programme para a investigação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos (Rauret *et al.*, 2001; Oliveira *et al.*, 2011). O procedimento envolve três passos e propõe uma modificação no esquema

proposto por Tessier (1979). Com o propósito de minimizar a readsorção e co-precipitação, o método BCR-701 utiliza baixos valores de pH (2 à 4,5), alta proporção sólido/líquido (1:40) e tempos de extração relativamente altos (16 horas). A literatura relata resultados com boa produtividade e boa recuperação para o esquema de extração BCR-701, bem como para métodos BCR-701 modificados (Marin *et al.*, 1997).

Este método tem sido amplamente adotado e aplicado a uma variedade de estudos referentes ao meio ambiente ao longo da última década, incluindo: solos aráveis, solos florestais, solos de beira de estrada, sedimentos marinhos, sedimentos de lagos, sedimentos de rios urbanos, material particulado atmosférico, minerais de argila ferromagnesianos, resíduos mineiros e lodo de esgoto (Sutherland, 2010). A primeira etapa do método BCR-701 consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup>. Por meio desse método, determina-se os elementos solúveis em água e ácido fraco, trocáveis, que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram co-precipitados com os carbonatos. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca. A segunda etapa consiste em tratar a amostra com cloreto de hidroxilamônio, pH 2. Esta etapa determina os elementos ligados aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras. Mudanças no potencial redox (Eh) podem causar dissolução desses óxidos desprendendo os elementos adsorvidos em níveis de traço. A terceira etapa deste procedimento consiste em tratar a amostra com peróxido de hidrogênio 8,8 mol.L<sup>-1</sup>, seguido pela extração com acetato de amônio 1 mol.L<sup>-1</sup>, pH 2. Nessa etapa ocorre a degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os elementos solúveis em níveis de traço ligados a esse componente. Também, traços de metais ligados a sulfetos podem ser extraídos durante essa etapa. A quarta e última etapa consiste em tratar toda a amostra restante com água régia (mistura de ácido clorídrico com ácido nítrico na proporção de 3:1) para dissolver os elementos de traço retidos na estrutura cristalina do mineral (Delgado *et al.*, 2011; Oliveira, Oliveira & Marins, 2011). A digestão com água régia recomendada pelo método BCR é denominada como “digestão pseudo-total”, porque disponibiliza os metais associados às fases minerais residuais, exceto a sílica (Oliveira, 2006).

Assim, três frações são obtidas com o procedimento BCR: solúvel em ácido/trocável; redutível; oxidável, segundo Quadro 1. Na versão revisada, uma quarta etapa usando digestão com água régia (pseudo-total dos metais).

**Quadro 1 – Método de extração sequencial BCR.**

Fração	Método de extração	Componentes extraídos
F1, solúvel em ácido	HOAc 0,11 mol.L <sup>-1</sup> , 16 h	Íons trocáveis e carbonatos
F2, redutível	NH <sub>2</sub> OH. HCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> , pH = 2 (HNO <sub>3</sub> ), 16 h	Óxidos de Fe e Mn
F3, Oxidável	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%, pH = 2 (HNO <sub>3</sub> ) 2h a 85° C, extraído com 1 mol.L <sup>-1</sup> de NH <sub>4</sub> OAc pH = 2 (HNO <sub>3</sub> ), 16 h	Sulfetos /matéria orgânica
F4, residual	HCl/HNO <sub>3</sub> a 85° C, 2 h	Metais ligados a minerais primários

Fonte: URE *et al.*, 1993 citado por Ferreira e Santana (2012).

Os procedimentos de extração sequencial representam uma importante ferramenta para informações sobre o potencial de mobilização, disponibilidade, toxicidade e sobre o comportamento de poluentes no meio ambiente. As pesquisas envolvendo estes procedimentos continuam em expansão tanto em relação à aplicação em diferentes matrizes quanto a diferentes compostos. É crescente o número de trabalhos que tentam minimizar os efeitos de seus inconvenientes, e principalmente, buscam aperfeiçoar o tempo necessário para a sua execução (Bacon & Davidson, 2008).

## 2.2 Problema abordado e hipótese investigada

Na manhã do dia 5 de maio de 2021, os moradores das comunidades de Barra Feliz, São Bento e Brumal, em Santa Bárbara, na região central de Minas, perceberam que as águas do rio Conceição estavam com uma coloração e cheiro muito

diferentes do habitual, no trecho após as duas minas da AngloGold. No local, a mineradora possui a planta industrial da mina de Córrego do Sítio, com dois pontos de extração de ouro, o Complexo Córrego do Sítio é formado pelas minas de Córrego do Sítio Portaria I (Mina CDS I) e Córrego do Sítio Portaria II (Mina CDS II). A empresa reconheceu o vazamento em um documento, onde informava que o ponto já estava estancado e que não houve impacto direto na vegetação ou solo. Entretanto, o documento nada informava sobre a situação da água (Castanheira, 2021).

A AngloGold informou, na ocasião, por meio de nota, que o material que chegou ao rio faz parte de um efluente industrial da Planta da mina Córrego do Sítio e que o material não tem cianeto e é classificado como não-perigoso. A Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) foi acionada, por meio de seu Núcleo de Emergência Ambiental (NEA), para atendimento à demanda no empreendimento da AngloGold no distrito de Barra Feliz, município de Santa Bárbara. Uma equipe técnica do NEA esteve no local, acompanhada pela Polícia Militar de Meio Ambiente. No local, foi informada a ocorrência de um transbordamento de rejeitos de mineração da canaleta de rejeitos, que atingiu a canaleta de água tratada da planta. As duas seguem uma do lado da outra, em paralelo (Castanheira, 2021).

Já em fevereiro de 2022, devido às fortes chuvas, uma pilha de rejeitos da empresa AngloGold Ashanti teve uma erosão que pode ter causado sua instabilidade. A pilha de rejeito de 80 m apresentou graves erosões nos taludes e na base, (Figura 1). O material que pode ser tóxico, foi levado pelas chuvas para o Rio Conceição.

**Figura 1** – Vista área dos taludes.



Fonte: Estado de Minas (2022).

Os trabalhadores relataram que a mineradora evacuou o refeitório, a área administrativa e todas as estruturas abaixo da pilha de rejeitos. O objetivo seria a realização de obras para conter um risco de desmoronamento (Dotta, 2022). O complexo Córrego do Sítio, da AngloGold, como já mencionado faz a exploração de ouro e possui duas barragens (Córrego do Sítio I, Figura 2, e Córrego do Sítio II), além da pilha de rejeitos, e utiliza cianeto no processo de beneficiamento do ouro.

**Figura 2** – Vista da área das instalações do Córrego do Sítio I.



Foto: Google Maps, citado por DOTTA (2022).

Segundo a AngloGold, a pilha sofreu uma erosão, que foi controlada e não apresentou risco, e que também não atingiu os recursos hídricos da região. Ainda de acordo com a AngloGold, a pilha apresentava material não perigoso (Dotta, 2022).

Diferente de um rompimento de barragem, o principal problema com um possível desmoronamento da pilha de rejeitos seria a contaminação do Rio Conceição e dos rios nos quais ele deságua, entre eles o Rio Doce. O incidente ainda poderia atingir os tanques de cianeto, o que geraria um desastre de inimagináveis proporções.

A Agência Nacional de Mineração (ANM), responsável pela fiscalização da estrutura, afirmou que não era possível afirmar se a pilha estava em risco de desabamento. Porém, considerando informações prestadas pela empresa, a ANM entende que a situação estava controlada. Uma vistoria na pilha de rejeitos CDS I (Pilha Sapé) foi realizada em 8 de fevereiro de 2022, na qual a agência afirma ter confirmado que obras emergenciais para recuperação e reconformação dos taludes estavam em andamento, assim como o tratamento das erosões e a recuperação da drenagem. A ANM também reiterou que os rejeitos desprendidos das erosões se encontram na área interna da AngloGold, e os rejeitos carreados foram retidos nos sumps implantados logo abaixo da pilha de rejeitos. Além disso, informou que o órgão ambiental, responsável pelo monitoramento das águas, realizou vistoria em 1º de fevereiro de 2022 e comprovou o não carreamento de material para o rio (Dotta, 2022).

### 3. Metodologia

Acerca do enfoque, esta pesquisa pode ser compreendida como de cunho quantitativo, pois gráficos e tabelas serão gerados durante a execução da investigação. A pesquisa quantitativa se centra na objetividade. Influenciada pelo positivismo, considera que a realidade só pode ser compreendida com base na análise de dados brutos, recolhidos com o auxílio de instrumentos padronizados e neutros. A pesquisa quantitativa recorre à linguagem matemática para descrever as causas de um fenômeno, as relações entre variáveis, etc. Quanto aos procedimentos técnicos, a pesquisa pode ser classificada como experimental, uma vez que para alcançar os objetivos, análises químicas foram essenciais. De modo geral, o experimento representa o melhor exemplo de pesquisa científica. Essencialmente, o delineamento experimental consiste em determinar uma

matriz de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz na matriz (Lakatos & Marconi, 2011; Pereira *et al.*, 2018; Prodanov & Freitas, 2013; Severino, 2018).

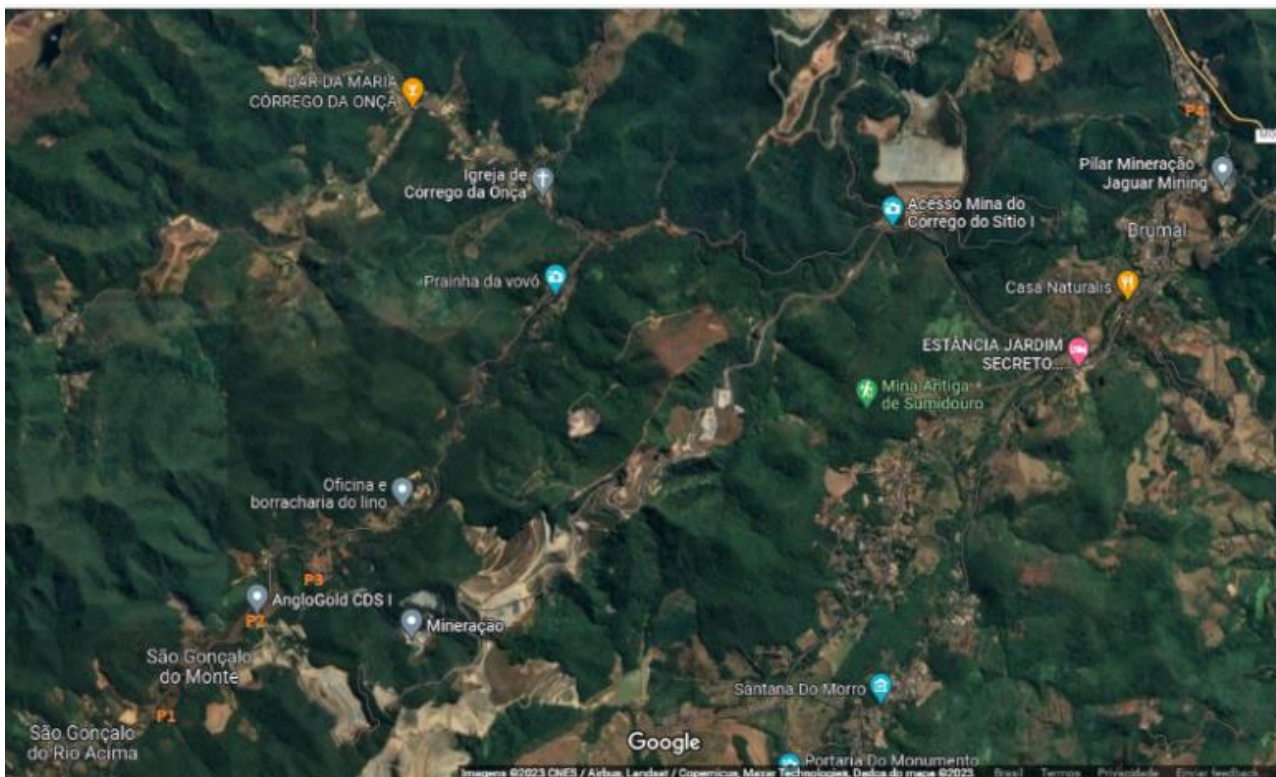
#### 4. Material e Métodos

As amostras de sedimentos utilizados no estudo foram coletadas no Rio Conceição nos pontos P1, P2, P3 e P4 (Figura 3) na região de Barra Feliz, São Bento e Brumal, no município brasileiro de Santa Bárbara, em Minas Gerais.

O rio Conceição é um curso de água do estado de Minas Gerais, pertencente à Região Sudeste do Brasil. Nasce na Serra do Gandarela, próximo a Capanema, em território do município de Ouro Preto, e deságua no encontro com o rio São João, dando origem ao rio Santa Bárbara, próximo ao município de Santa Bárbara. A cabeceira do rio constitui um divisor entre as bacias dos rios Doce e São Francisco, sendo onde também nasce o rio das Velhas. Sua bacia hidrográfica está localizada entre o Parque Nacional da Serra do Gandarela e a Serra do Caraça, que é protegida como Reserva Particular do Patrimônio Natural (RPPN), posicionando-se, assim, como uma ligação entre elas. Ambas geram tributários que drenam o curso principal. Entre seus principais afluentes estão o rio Caraça, o ribeirão Preto e o córrego Brumadinho (Wikipédia, 2022).

Foram coletados em média 5 kg de sedimentos em pontos pré-estabelecidos do Rio (P1, P2, P3 e P4), correspondendo amostras a montante (P1) e a jusante (P3 e P4) do complexo Córrego do Sítio I, para utilizar nos ensaios (Figura 3). Para tal foram coletadas amostras deformadas e indeformadas, em triplicata.

**Figura 3** – Descrição dos pontos de coleta no Rio Conceição.



Fonte: Google Maps (2023).

Os sedimentos foram coletados próximos das margens do rio, em área submersa, utilizando-se pás. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, mantidos em caixas de isopor com gelo. Em laboratório, os sedimentos foram mantidos refrigerados a 4°C até o uso.



#### 4.1 Preparo das amostras

Os sedimentos foram secados à sombra, passados em peneira de 2 mm e posteriormente secos em estufa à temperatura constante de 40° C, e macerados a uma granulometria inferior a 75 µm.

#### 4.2 Limpeza do material a ser utilizado

Toda vidraria foi higienizada com detergente, enxaguadas com água de torneira, e posteriormente postas em solução de ácido nítrico a 30% v/v e mantidas por 24h nessas condições. Então, foram enxaguadas com água deionizada e secas em estufa (vidraria não volumétrica). Todos os reagentes utilizados no trabalho foram de grau analítico e todas as análises foram efetuadas em triplicatas.

#### 4.3 Extração sequencial pelo método BCR-701

Para o estudo foi utilizado o procedimento de extração sequencial BCR-701, da European Standards, Measurements and Testing Programme. Na extração sequencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes (extratores), com a intenção específica de dissolver as diferentes frações dos sedimentos, como já retratado anteriormente, segundo Quadro 2.

Quadro 2 – Sucessão da extração.

Etapas	Reagentes	Volume (mL)	T (°C)	Tempo de extração
1 Fração Trocável	0,11 mol.L <sup>-1</sup> de CH <sub>3</sub> COOH	40	22 ± 5	Agitada sob rotação de 10 rpm, por 16 h.
2 Fração Redutível	0,5 mol.L <sup>-1</sup> de NH <sub>2</sub> OH.HCl acidificado com HNO <sub>3</sub> 2 mol.L <sup>-1</sup>	40	22 ± 5	Agitada sob rotação de 10 rpm, por 16 h.
3 Fração Oxidável	8,8 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	22 ± 5	Digestão por 1 h com agitação ocasional.
		10	85 ± 2	Digestão por 1 h em banho maria.
	1 mol.L <sup>-1</sup> de CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (pH = 2)	50	22 ± 5	Agitada sob rotação de 10 rpm, por 16 h.
4 Pseudo-total	Água Régia HCl/HNO <sub>3</sub> (3:1)	50	22 ± 5	Repouso por 16 h.
			85 ± 2	Aquecimento por 2 h, com agitação ocasional.

Fonte: Autores (2023).

Segundo a Quadro 2, na extração são obtidas quatro frações, seguindo a sequência de extratores: solúvel em ácido/trocável (ácido acético 0,11 mol.L<sup>-1</sup>); redutível (cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol.L<sup>-1</sup> em pH 1,5); oxidável (peróxido de hidrogênio 8,8 mol.L<sup>-1</sup> em pH 2 a 3 e acetato de amônio 1 mol.L<sup>-1</sup> em pH 2) e pseudo-total dos metais (água régia).

Os procedimentos de extração sequencial aplicados em matrizes sólidas são comparáveis àqueles observados na natureza, pois em condições naturais, solos e sedimentos podem ser submetidos a condições muito similares. O uso de extrações sequenciais, embora consuma tempo, fornece informações detalhadas sobre origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte de metais traço em sedimentos (Ferreira & Santana, 2012). As extrações sequenciais foram realizadas no laboratório de Química e das Águas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado de Minas Gerais e determinada a concentração dos metais no laboratório da ECOAR Monitoramento Ambiental LTDA, João Monlevade, Minas Gerais. O procedimento de extração sequencial e de preparo de todos os reagentes utilizados neste trabalho seguiu o protocolo de intercomparação realizado pela união europeia (Rauret *et al.*, 2001).

Para o procedimento foram pesados 1g de cada amostra e realizada a extração. Realizou-se uma pesquisa inicial, antes dos ensaios de extração sequencial, baseando-se na determinação da concentração pseudo-total de metais, a fim de verificar os principais metais pesados existente no sedimento. O procedimento aplicado às amostras para a extração sequencial foi executado na seguinte ordem e demonstrado resumidamente segundo a Quadro 2.

**1ª etapa (ácido extraível):** Foi deixado sob agitação (em mesa agitadora) um grama do sedimento em 40 mL de ácido acético 0,11 mol.L<sup>-1</sup>, a rotação de 10 rpm, por 16 horas, em tubo Falcon. Após agitação, o resíduo foi separado da solução por centrifugação a uma rotação de 3500 rpm. A solução foi completada para 100 mL e armazenada. O resíduo foi lavado com 20 mL de água ultrapura Milli-Q, agitado por 15 minutos e centrifugado. O líquido foi descartado tomando cuidado para não descartar qualquer parte do resíduo.

**2ª etapa (fração reduzível):** Ao resíduo da primeira etapa foram adicionados 40 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, sendo a solução agitada a rotação de 10 rpm, por 16 horas. O procedimento de separação, lavagem e armazenagem do resíduo foi feito conforme descrito na primeira etapa.

**3ª etapa (fração oxidável):** Ao resíduo da segunda etapa, foram adicionados à amostra, cuidadosamente, gota a gota, peróxido de hidrogênio, até completar 10 mL e a solução foi deixada em digestão, por uma hora, à temperatura ambiente. Após este período, a amostra foi aquecida em banho maria a uma temperatura de 85 ± 2° C, por uma hora, com agitação ocasional, até o volume se reduzir a 3 mL. Foram adicionados mais 10 mL de peróxido de hidrogênio e deixado em banho maria, novamente, a uma temperatura de 85 ± 2° C por uma hora, com agitação ocasional, até o volume se reduzir a 1 mL. Após o procedimento com o peróxido de hidrogênio, foram adicionados 50 mL de acetato de amônio 1 mol.L<sup>-1</sup>, pH 2, e a solução foi agitada, sob rotação de 10 rpm, por 16 horas. O procedimento de separação, lavagem e armazenagem do resíduo foi feito conforme descrito na primeira etapa.

**4ª etapa (fração residual):** Os teores dos elementos na fração residual foram obtidos pela diferença entre o teor pseudo-total e das frações anteriores. Os teores pseudo-totais foram obtidos por digestão de um grama do sedimento em aproximadamente 50 mL de água régia HCl/HNO<sub>3</sub> (3:1) e deixando-se em repouso por 16 h. Posteriormente, a solução foi levada para chapa aquecedora por 2 h a 85 ± 2° C, com agitação ocasional, para a abertura da amostra. A solução foi retomada em água Milli-Q e avolumada para 100 mL.

Os substratos obtidos pela extração sequencial foram filtrados em filtro analítico MILLIPORE AP40 em microfibra de vidro de 47 mm de diâmetro e analisados em ICP-OES. Os valores de concentração dos metais foram expressos em peso seco.

#### 4.4 Avaliação do grau de poluição ambiental e da mobilidade dos elementos no meio aquático

Para avaliação do grau de poluição ambiental dos sedimentos foram adotados os níveis de referência para metais obtidos na Resolução CONAMA nº 454 (Conama 2012) para metais em sedimentos. A Resolução CONAMA nº 454 (Conama 2012) estabelece os níveis de classificação do material a ser dragado (sedimento) para os elementos As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni e Zn, tendo como referência a legislação canadense (Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life) elaborada pelo CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) (Ccme, 1999). Essa legislação normatiza os valores-guias de qualidade dos sedimentos, representados por dois valores: TEL (threshold effect level) e PEL (probable effect level), respectivamente Nível-1 e Nível-2 da Resolução CONAMA nº 454 (Nível 1: limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; Nível 2: limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota).

A mobilidade dos elementos no meio aquático foi avaliada pelo Fator de Mobilidade (FM), cujo cálculo consiste na divisão das concentrações dos elementos da primeira fração extraível (F1) pela somatória das demais frações ( $\sum [F1 + F2 + F3 + F4]$ ), obtidas na extração sequencial, sendo expresso em porcentagem conforme a equação (1):

$$FM = (F1 / F1 + F2 + F3 + F4) \times 100.$$

## 5. Resultados e Discussão

Os elementos berílio e molibdênio não foram quantificados em nenhum dos extratos obtidos da extração sequencial e da extração pseudo-total, apresentando concentrações abaixo do limite de quantificação (LQ) (Tabela 1).

**Tabela 1** – Elementos extraídos e quantificados nas 4 frações - Trocável, Redutível, Oxidável e Residual.

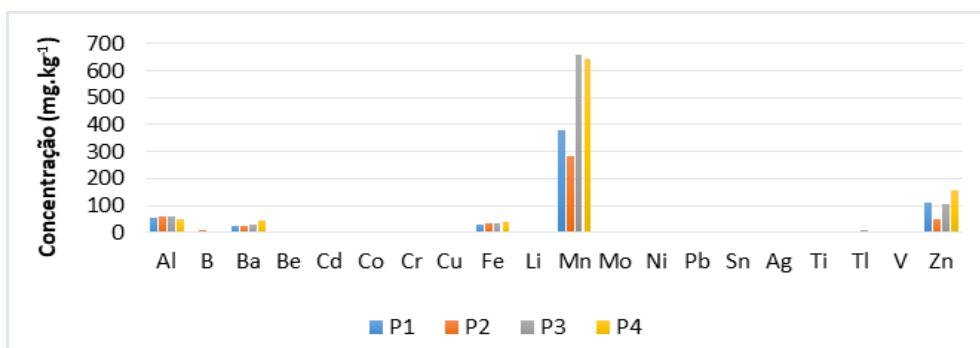
Fração	Pontos	Elementos (concentração em mg/kg)																																			
		Al		B		Ba		Cd		Co		Cr		Cu		Fe		Li		Mn		Ni		Pb		Sn		Ag		Ti		Tl		V		Zn	
		C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP	C	DP
TROCÁVEL (F1)	P1	54,77	2,99	4,62	0,54	26,06	0,37	<LQ	-	0,43	0,06	<LQ	<LQ	0,69	0,11	31,06	10,86	<LQ	-	380,45	24,06	<LQ	<LQ	0,03	0,06	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	3,3	0,6	<LQ	<LQ	111,95	30,12
	P2	61,72	13,51	10,61	5,63	24,56	4,13	<LQ	-	0,93	0,11	0,66	1,15	3,29	1,73	34,85	7,97	<LQ	-	280,51	15,88	2,65	2,06	0,3	<LQ	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	0,66	1,15	<LQ	<LQ	49,13	2,8
	P3	58,36	6,64	2,98	0,01	26,53	1,45	<LQ	-	5,6	0,28	<LQ	<LQ	1,63	0,06	34,49	2,26	<LQ	-	659,64	27,44	5,64	0,57	0,03	0,06	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	6,63	0,57	<LQ	<LQ	106,98	52,91
	P4	49,95	3,07	4,66	4,62	44,29	8,41	<LQ	-	5,56	0,16	<LQ	<LQ	3,73	0,75	39,62	2,47	<LQ	-	642,27	6,94	5,66	0,58	0,3	0,17	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	5,99	0,01	<LQ	<LQ	155,86	52,47
REDUTÍVEL (F2)	P1	397,24	18,7	4,62	0,61	94,67	2,1	<LQ	-	5,54	0,57	0,99	0,01	2,8	0,08	2341,4	500,2	<LQ	-	5774,72	216,49	1,98	0,02	3,99	0,4	<LQ	-	<LQ	-	0,99	0,01	50,16	3,61	1,98	0,02	19,14	1,68
	P2	407,7	28,23	7,3	0,55	90,29	4,11	<LQ	-	16,34	1,88	1,99	0,01	6,18	1,32	2005,3	137,9	1	-	2768,64	1650,74	9,96	1,02	9,03	0,61	<LQ	-	1	1	1,66	0,58	38,18	3,14	1,99	0,01	22,91	5,32
	P3	665,3	39,46	4,98	2,64	88,23	4,27	0,03	0,06	22,25	1,48	3,98	0,02	10,65	0,46	4222,01	104,1	0,66	0,57	3256,95	77,81	13,93	1,01	11,41	0,51	<LQ	-	<LQ	-	1,99	0,01	26,2	1,57	4,64	0,57	29,18	4,98
	P4	568,35	11,94	4	1	79,91	2,7	0,1	-	11,55	0,13	4	0,01	15,91	0,68	4339,27	839,2	<LQ	-	2670,87	567,11	11,32	0,59	11,49	0,61	<LQ	-	<LQ	-	2	<LQ	21,31	2,08	4,33	0,57	39,63	4,55
OXIDÁVEL (F3)	P1	471,34	38,67	4,28	0,53	13,86	1,06	<LQ	-	0,53	0,06	6,93	0,06	1,65	0,07	140,25	11,42	<LQ	-	50,14	4,62	0,99	0,01	0,43	0,15	1,33	1,15	<LQ	-	3,96	0,04	<LQ	<LQ	1,98	0,02	11,87	0,88
	P2	417,49	62,34	6,31	2,51	12,28	1,55	<LQ	-	2,32	0,37	5,98	0,02	5,81	1,08	148,35	21,19	<LQ	-	62,72	11,93	7,63	0,56	0,86	0,06	1,66	1,52	<LQ	-	3,98	0,01	<LQ	<LQ	1,99	0,01	10,95	0,03
	P3	828,07	33,49	3,98	5,28	17,59	14,97	<LQ	-	4,24	0,14	18,57	0,55	7,59	0,24	250,05	8,85	<LQ	-	74,62	1,53	12,27	0,52	1,26	0,12	1,33	1,15	<LQ	-	7,96	0,03	<LQ	<LQ	4,64	0,57	16,58	7,61
	P4	774,11	74,44	2,33	0,58	11,65	0,57	<LQ	-	4,36	0,3	18,98	0,03	9,19	0,45	387,55	8,96	0,67	0,58	77,24	6,37	12,98	0,98	1,43	0,15	<LQ	<LQ	<LQ	-	6,99	0,01	<LQ	<LQ	4,99	0,01	16,31	2,06
PSEUDO-RESIDUAL (F4)	P1	6608,66	-	117,03	-	-	-	9,02	-	-	-	51,58	-	14,13	-	425173	-	-	-	1383,53	-	20,5	-	17,01	-	2,31	-	16,25	-	173,84	-	-	-	25,12	-	-	-
	P2	8516,36	-	71,38	-	-	-	10,07	-	-	-	51,47	-	13,25	-	335245	-	6,6	-	2431,95	-	34,24	-	16,5	-	1,64	-	17,44	-	127,49	-	-	-	23,1	-	-	-
	P3	10679,7	-	64,1	-	-	-	5,19	-	-	-	217,47	-	28,73	-	211714	-	8,27	-	1318,52	-	69,66	-	13,51	-	1,97	-	4,61	-	199,93	-	-	-	47,92	-	-	-
	P4	10997,2	-	81,21	-	-	-	6,8	-	-	-	238,24	-	28,48	-	256797	-	8,16	-	1271,66	-	67,14	-	21,15	-	3,27	-	57,97	-	228,7	-	-	-	52,14	-	-	-

C: concentração, DP: desvio padrão. Extração sequencial realizada em triplicata. Limite de Quantificação (mg. L<sup>-1</sup>) para determinação dos elementos, segundo o método: Al (0,01), B (0,01), Ba (0,01), Be (0,01), Cd (0,001), Co (0,001), Cr (0,01), Cu (0,001), Fe (0,01), Li (0,01), Mg (0,01), Mo (0,01), Ni (0,01), Pb (0,001), Sn (0,02), Ag (0,01), Ti (0,01), Tl (0,02), V (0,01), Zn (0,01). Fonte: Autores (2023).

Para a extração correspondente a fração trocável os metais que apresentaram os valores mais altos em ordem de concentração foram  $Mn > Zn > Al > Fe > Ba$ , como apresentado na Tabela 1. Em resultados obtidos por Reis *et al.* (2020), na fração trocável, os valores mais altos em ordem de concentração foram  $Ba > Mn > Zn > Cu > Fe$ , tendo muita similaridade com os valores obtidos nesse estudo. Na fase trocável são determinados os metais solúveis em água e ácido fraco; os trocáveis que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram coprecipitados com os carbonatos (Oyeyiola *et al.*, 2014). Metais ligados a esta fase são considerados potencialmente disponíveis aos organismos aquáticos, pois são mais facilmente liberados no ambiente e prontamente disponíveis para a absorção biológica (Reis *et al.*, 2020), tornando-os de interesse ambiental por serem considerados potencialmente disponíveis aos organismos aquáticos (Zhao *et al.*, 2018; Rao *et al.*, 2008).

O Gráfico 1 mostra as concentrações ( $mg.kg^{-1}$ ) na fração trocável (F1).

**Gráfico 1** – Concentrações ( $mg.kg^{-1}$ ) na fração trocável (F1).



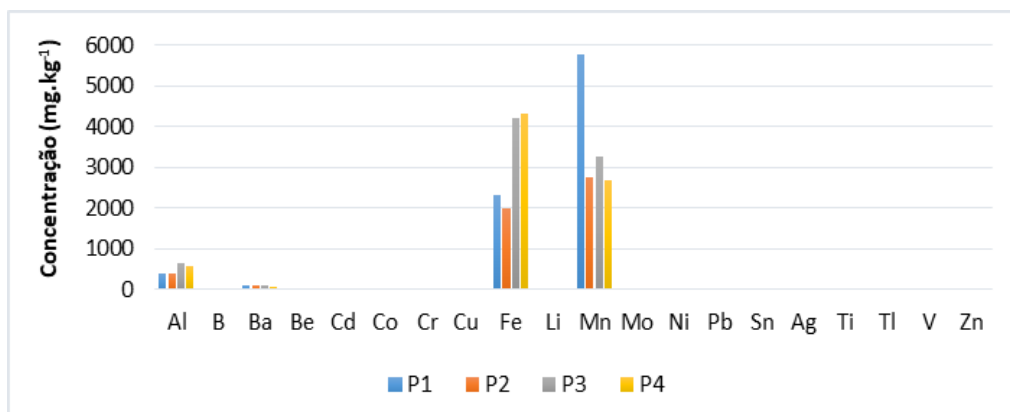
Fonte: Autores (2023).

A fração trocável foi a que mais extraiu o elemento Zn. No ponto 4 (P4) (Gráfico 1), o zinco apresentou níveis acima do limite máximo permitido pela CONAMA 454/2012. Em estudos realizados por Linhares *et al.* (2009), a fração trocável também foi a que mais extraiu o elemento Zn, colaborando com esse estudo.

Foi detectada alta concentração de Mn no sedimento (Gráfico 1). A remoção desse metal é considerada, atualmente, um dos principais desafios no tratamento de efluentes industriais de mineradoras do país. Concentrações totais dos elementos Cd, Li, Sn, Ag, Ti e V não foram encontrados nos extratos da fração trocável.

O Gráfico 2 mostra as concentrações ( $mg.kg^{-1}$ ) na fração redutível (F2).

**Gráfico 2** – Concentrações ( $mg.kg^{-1}$ ) na fração redutível (F2).



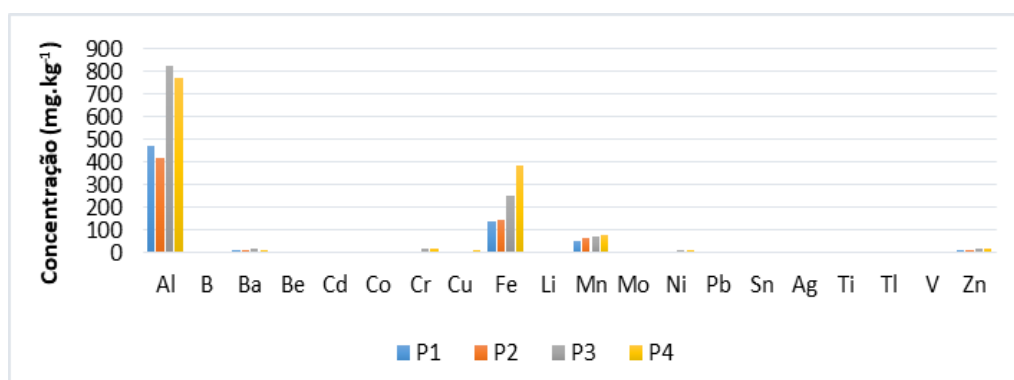
Fonte: Autores (2023).

Quanto a fase redutível, pode-se observar concentrações expressivas de Mn e Fe (Gráfico 2), colaborando com os estudos de Baker (1968), que também observou altos valores desses metais. Maia (2017) também obteve maior fração de Mn em sedimentos do rio Doce e Reis *et al.* (2020) obteve predominância de Ba, Fe e Mn. Contrariamente, os estudos de Torrecilha (2014), obtiveram valores menores de Fe e Mn, nessa fração.

A fase redutível é composta principalmente por óxidos de Mn e Fe de baixa cristalinidade, que podem ocorrer na forma de concreções ou revestindo as partículas dos sedimentos (Baker, 1968). Estes óxidos podem adsorver elementos traços de forma eficaz por apresentarem grande superfície, apresentam também grande instabilidade termodinâmica em condições anóxicas (Oyeyiola *et al.*, 2014; Tessier *et al.*, 1979). Licht (2001) concluiu que, os óxidos hidratados de Fe e Mn em solos, sedimentos e água são os principais controladores da fixação de metais.

O Gráfico 3 mostra as concentrações (mg.kg<sup>-1</sup>) na fração oxidável (F3).

**Gráfico 3** – Concentrações (mg.kg<sup>-1</sup>) na fração Oxidável (F3)



Fonte: Autores (2023).

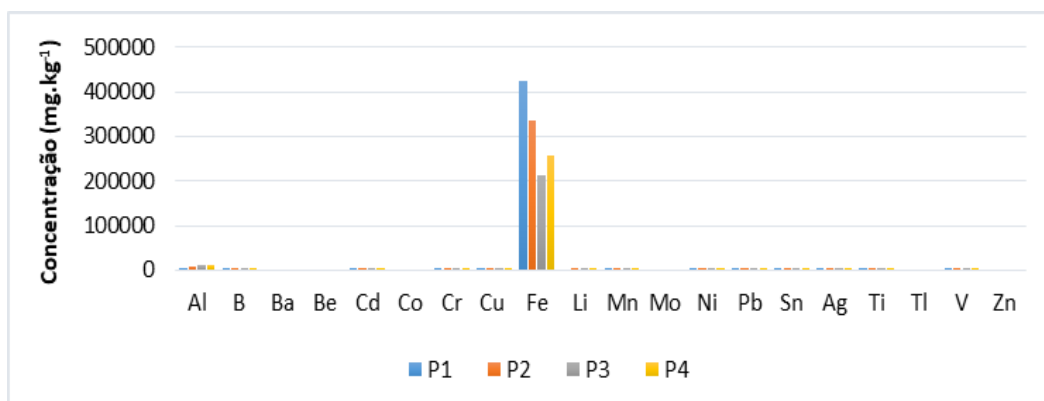
A fase oxidável é composta principalmente pelos metais associados a matéria orgânica (MO). Os sedimentos de Barra Feliz e São Bento apresentaram 2,5% de MO (método de calcinação a 550° C em mufla), já a amostra coletada em Brumal apresentou 4,0%. A MO tem a capacidade de adsorver ou complexar diversos cátions, dessa forma, moléculas ou cátions que estão adsorvidos se tornam indisponíveis. A MO tem sido descrita como o principal agente imobilizador de elementos traços (Senesi *et al.*, 1986; Sparks, 2003; Bezerra *et al.*, 2009), sendo capaz de imobilizar por complexação e peptização mais de 50% dos íons metálicos ocorrentes no solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1985).

O elemento de maior predominância na fração oxidável foi o Al, sendo detectada baixas concentração de Li, Pb e Sn, nos extratos. Os valores de concentração total de Al, ultrapassam os de Mn e Fe, como pode-se observar no Gráfico 3. Os elementos Mn e Fe apresentaram concentrações bem abaixo dos resultados na fração redutível. As baixas concentrações de alguns metais na fração oxidável possivelmente devem-se ao baixo teor de matéria orgânica. Já que sedimentos com teores de MO acima de 10% apresentam alta concentração de metais devido a sua capacidade de adsorver ou complexar diversos cátions.

No estudo realizado por Silva *et al.* (2018), os resultados divergem os dessa pesquisa, pois na fase oxidável predominaram Cd e Cu nas estações de amostragem afetadas pelos rejeitos de minério no rio do Carmo e rio Doce.

O Gráfico 4 mostra as concentrações (mg.kg<sup>-1</sup>) na fração Pseudo-residual (F4).

**Gráfico 4** – Concentrações ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) na fração Pseudo-residual (F4).



Fonte: Autores (2023).

Os metais extraídos nas frações residuais estão fixados no retículo cristalino dos silicatos minerais estáveis e resistentes ao intemperismo, e estão indisponíveis no meio (Bevilacqua *et al.* 2009). A indisponibilidade indica que, os metais são transportados preferencialmente associados a partículas cristalinas, refletindo a contribuição geoquímica dos solos e rochas locais (Coringa, 2014).

De acordo com a Tabela 1, observa-se expressivo valor de concentração para os elementos Fe (Gráfico 4) > Al > Mn e que Cd, Cr e Ni apresentam valores acima do estabelecido pela CONAMA n° 454/2012. Em estudo realizado por Reis *et al.* (2020) na fração residual, os resultados apontaram predominância de Cr, Co e Zn. Para esse estudo, houve predominância dos elementos Cd, Cr e Ni, indicando que estes elementos estão ligados à fração inerte dos sedimentos.

Bevilacqua *et al.* (2009) afirma que apesar dessa fração ser considerada indisponível e não apresentar importância ambiental direta, baixos valores verificados podem estar relacionados a influência de fontes poluidoras alóctones que se acumulam nos sedimentos de fundo. Na fase residual, os metais estão quimicamente estáveis e biologicamente inativos, ou seja, fazem parte da matriz do sedimento e representam baixo risco ao ambiente (Reis *et al.* 2020).

Os metais presentes na fração residual medem o grau de poluição ambiental, pois uma grande quantidade de metais nessa fração indica um menor grau de poluição. Quando a maior parte do metal se encontra na fase residual significa que o mesmo apresenta uma menor mobilidade. Pode-se afirmar que, quando os metais estão associados às três últimas frações (reduzível- metais associados a óxidos de ferro e manganês, oxidável - metais associados à matéria orgânica e sulfetos e residual - metais associados à fração não silicática dos sedimentos), eles estão mais ligados aos constituintes do sedimento e normalmente não estão disponíveis (Bacon & Davidson, 2008; Abollino *et al.*, 2011).

Na fração residual houve aumento da concentração de Cd do ponto 1 para ponto 2 (9,02 para 10,07  $\text{mg.kg}^{-1}$ ). O limite estabelecido pela CONAMA para nível 1 e 2 é 0,6 e 3,5  $\text{mg.kg}^{-1}$ , assim os valores de Cd estão fora do limite, exibindo assim probabilidade maior de efeitos adversos à biota. A concentração do elemento Pb aumentou do ponto 1 em relação ao ponto 2, porém está dentro do limite permitido. Houve um aumento da concentração de Cu nos pontos depois da empresa, comparando-se com os pontos antes da empresa, porém estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação. A concentração de Cr aumentou do P1 para P2, P3, P4 e em todos os pontos se encontram fora dos limites para nível 1, e em P3 e P4 acima do limite para nível 2. O elemento Ni está acima do limite para os pontos P1, P2, P3 e P4 para nível 1 e P3, P4 está acima do limite para nível 2.

O Zn apresenta-se em maior concentração na fração trocável, comparando-se com as demais frações. Os elementos Ba, Co, Fe, Mg, Tl apresentam-se maiores concentrações nas frações reduzível. Os elementos Al, B, Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Ag, Ti, V apresentam-se em maior concentração na fração residual (Tabela 1).

“Os metais podem ser retidos nos sedimentos por diferentes mecanismos.” (Souza *et al.*, 2015, p.3). O modo como eles se associam e migram nesses ambientes podem ser por: adsorção, complexação, precipitação, dissolução e difusão. “Como a adsorção é o processo predominante, seja com hidróxidos de Fe e Mn, com matéria orgânica particulada, ou com argilominerais, eles tendem a se acumular nos sedimentos de fundo” (Lima, 2008, p.22). A matéria orgânica desempenha um papel importante, já que ela apresenta propriedade singular como a complexação ou adsorção de íons traço.

De acordo com Souza *et al.* (2015, p.3), os óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al (ferro, manganês e alumínio), geralmente, são provenientes do intemperismo químico dos minerais, sendo que os óxidos de Fe possuem superfície específica alta e devido à sua natureza química apresentam propriedade de adsorção de ânions e cátions. Quanto aos “argilominerais possuem capacidade sortiva ou capacidade de troca catiônica, conforme a constituição de suas camadas cristalográficas.” (Lima, 2008, p.19). De acordo com Souza *et al.* (2015), na estrutura cristalográfica dos argilominerais existem cargas elétricas que possibilita a troca catiônica, isso porque na estrutura dos argilominerais ocorre substituição isomórfica dos cátions, e, também porque com o aumento de pH do meio ocorre a desprotonação dos grupamentos Al-OH originando as cargas negativas, preferencialmente.

Assim em solos e sedimentos, os metais podem existir em diferentes formas: solúvel, trocável, ligado a óxidos/hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos (ou outros minerais secundários), ligado a matéria orgânica e ligado a silicatos (Devesa-Rey *et al.*, 2010). Os metais ligados a fração solúvel e/ou trocável são os mais móveis, em relação as demais frações.

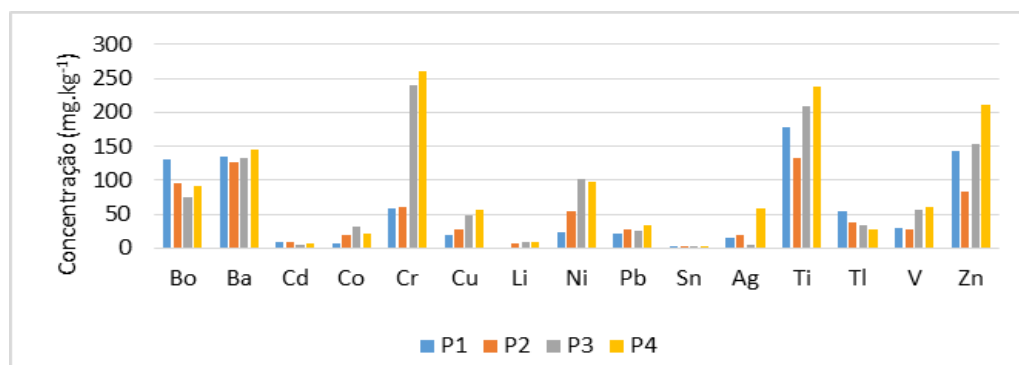
A Tabela 2 e Gráfico 5 mostram as concentrações ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) pseudo-total.

**Tabela 2 – Concentrações ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) Pseudo-total.**

Pontos	Al	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sn	Ag	Ti	Tl	V	Zn
P1	7532	130,55	134,59	9,02	6,50	59,50	19,27	427686	0,00	7588,8	23,47	21,46	3,64	16,25	178,79	53,46	29,08	142,96
P2	9403,3	95,6	127,13	10,07	19,59	60,10	28,53	337433	7,60	5543,8	54,48	26,69	3,30	18,44	133,13	38,84	27,08	82,99
P3	12231	76,04	132,35	5,22	32,09	240,02	48,6	216220	8,93	5309,7	101,5	26,21	3,30	4,61	209,88	32,83	57,2	152,74
P4	12390	92,2	145,48	6,90	21,47	261,22	57,31	261564	8,83	4662,0	97,1	34,37	3,27	57,97	237,69	27,3	61,46	211,8

Fonte: Autores (2023).

**Gráfico 5 – Concentrações ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) Pseudo-total.**



Fonte: Autores (2023).

Como apresentado na Tabela 2, as concentrações pseudo-totais mais expressivas foram de  $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn}$ , esses metais, porém, fazem parte da constituição do sedimento. O Gráfico 5 apresenta os demais elementos, com exceção aos citados anteriormente. Através desse gráfico pode-se observar a ordem decrescente de concentração:  $\text{Cr} > \text{Ti} > \text{Ba} > \text{Bo} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{V}$

> Ag > Cu > Pb > Co > Cd > Li > Sn.

A concentração de Zn no ponto 4 na fração trocável (Tabela 1), que corresponde aos metais solúveis em água, apresentou concentração de 155,86 mg.kg<sup>-1</sup> que é acima do estabelecido para nível 1 da Resolução CONAMA n° 454/2012. Na fração total, como apresentado na Tabela 3, foi possível observar valores acima do estabelecido pela resolução CONAMA n° 454/2012 para Cd (limite de 0,6 a 3,5 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente para nível 1 e 2), Cr (limite de 37,3 a 90 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente para nível 1 e 2) e Ni (limite de 18 a 35,9 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente para nível 1 e 2), alcançando valores de 10,7 mg.kg<sup>-1</sup> de Cd, 238,24 mg.kg<sup>-1</sup> de Cr e 69,66 mg.kg<sup>-1</sup> de Ni.

**Tabela 3** – Concentrações (mg.kg<sup>-1</sup>) pseudo-total dos principais metais e semimetais, para fins de comparação com os valores orientadores adotados pela CONAMA n° 454/2012.

Pontos	Metais e semimetais (mg.kg <sup>-1</sup> )						Valores de referência Nível 1(N1) e Nível 2 (N2), segundo CONAMA n° 454/2012					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	9,02	59,5	19,27	23,47	21,46	142,96	N1 - 0,6 N2 - 3,5	N1 - 37,3 N2 - 90,0	N1 - 35,7 N2 - 197	N1 - 18 N2 - 35,9	N1 - 35 N2 - 91,3	N1 - 123 N2 - 315
P2	10,07	60,1	28,53	54,48	26,69	82,99						
P3	5,22	240,02	48,6	101,5	26,21	152,74						
P4	6,9	261,22	57,31	97,1	34,37	211,8						

Fonte: Autores (2023).

Comparando a concentração pseudo-total, que seria correspondente aos metais associados às fases minerais residuais, exceto a sílica, com os valores orientadores adotados pela CONAMA n° 454/2012, percebe-se que para todos os elementos existem pontos que possuem concentrações acima do recomendado, com exceção ao Pb (Tabela 3). A concentração de Cd, Cr e Ni, em todos os pontos e níveis, não atendem a Resolução, havendo probabilidade de efeitos adversos à biota. Quanto ao Cu e Zn, em alguns pontos, as concentrações estão acima do limiar permitido pela Resolução apenas no nível 1. Nesse nível, apenas o Cu nos P1 e P2 e Zn no ponto P2, encontra-se abaixo do limiar estabelecido pela Resolução, havendo, nesses pontos, menor probabilidade de efeitos adversos à biota.

A Tabela 4 apresenta o Fator de Mobilidade (FM) em porcentagem (%) para os elementos quantificados.

**Tabela 4** – Fator de Mobilidade (FM) em porcentagem (%) para os elementos quantificados.

Pontos	Al	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Tl	Zn
P1	0,73	3,54	19,36	0,00	6,62	0,00	3,58	0,01	5,01	0,00	0,14	6,17	78,31
P2	0,66	11,10	19,32	0,00	4,75	1,10	11,53	0,01	5,06	4,86	1,12	1,70	59,20
P3	0,48	3,92	20,05	0,00	17,45	0,00	3,35	0,02	12,42	5,56	0,11	20,19	70,04
P4	0,40	5,05	30,44	0,00	25,90	0,00	6,51	0,02	13,78	5,83	0,87	21,94	73,59

Fonte: Autores (2023).

O fator de mobilidade dos elementos (Tabela 4) revela que o metal mais móvel foi o Zn, sendo resultados semelhantes aos estudos de Coringa *et al.*, (2016), que identificaram o Zn, como metal mais móvel, seguido de Ni. Do ponto 1 (antes da empresa) comparado aos demais pontos após a empresa, os metais Cr, Cu, Ni e Pb apresentaram aumento do FM em sua maioria. A toxicidade e a mobilidade dos metais e metalóides em sedimentos dependem não só da sua concentração total (Coringa *et al.*, 2016), mas também das características dos sedimentos e a forma química do metal, as quais determinam o quanto as concentrações dos elementos estão móveis, lábeis ou disponíveis para as espécies que vivem num determinado meio



(Rao *et al.*, 2008). Assim, quanto maior o valor do FM, maior a tendência de ocorrer a biodisponibilidade (solúvel) desse metal em água.

## 6. Considerações Finais

A concentração dos elementos aumentou no P2 (ponto da empresa) e a jusante, considerando a fração trocável, que é a mais móvel e disponível. Dentre esses, nenhum metal e semimetais se encontra fora dos limites estabelecidos pela CONAMA 454/2012, com exceção ao Zn, que apresenta concentração  $155,86 \text{ mg.kg}^{-1}$  no ponto 4, sendo o limite para o nível 1 de  $123 \text{ mg.kg}^{-1}$ . No entanto, há uma menor probabilidade de efeitos adversos à biota, comparando-se ao nível 2.

Os metais que apresentam, em diferentes pontos, concentrações pseudo-totais fora do limite proposto pela CONAMA 454/2012 foram: Cd, Cr, Cu, Ni e Zn. Quanto ao Cu e Zn, em alguns pontos, as concentrações estão acima do limiar permitido pela resolução apenas no nível 1.

Foi constatado que o metal mais móvel é o Zn e o menos móvel é o Cd.

A partir dos resultados obtidos, é possível afirmar que os metais e semimetais quantificados são danosos ao meio ambiente e à saúde dos homens e animais, visto que apresentaram concentrações acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 454/2012 especialmente para nível 2, onde há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Para continuidade do trabalho pretende-se efetuar as análises de associação entre as variáveis dos sedimentos (matéria orgânica e fração granulométrica) e a concentração dos metais em cada fração do sedimento com a utilização do coeficiente de correlação. Pretende-se analisar também a matriz água, e também efetuar as análises de associação entre as variáveis nos dois compartimentos (água e sedimento) com a utilização do coeficiente de correlação. Além de realizar novas amostragens no Rio Conceição (tempo seco e chuvoso), a fim de ter resultados com mais informações e dados para comparação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a bolsa concedida dentro do edital N° 10/2022 do programa de bolsas de produtividade em pesquisa (PQ) da Universidade do Estado de Minas Gerais.

## Referências

- Abollino, O., Malandrino, M., Giacomino, A., & Mentasi, E. (2011). The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review Part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Analytica Chimica Acta*, 688, 104-121.
- Bacon, J. R. & Davidson, C. M. (2008). Is there a future for sequential chemical extraction? *Analytical*, 133, 25-46.
- Bevilacqua, J. E. *et al.* (2009). Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. *Química Nova*, 32, 26-33. <https://www.scielo.br/j/qn/a/GfvWkYVfJZJHKW45fbRgPYf/?lang=pt>
- Bezerra, P. S. S., Takiyama, L. R., & Bezerra, C. W. B. (2009). Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. *Acta Amazônica*, 39(3), 639-648.
- Castanheira, F. (2021). *Moradores de Santa Bárbara denunciam vazamento de rejeitos da AngloGold em rio*. Portal O Tempo, 20 de maio de 2021. <https://www.otempo.com.br/mobile/cidades/moradores-de-santa-barbara-denunciam-vazamento-de-rejeitos-da-anglogold-em-rio-1.2487996?amp&fbclid=IwAR3Lz2AThL0Moff3uilfwqnUgA6IHcNzwdRoM5BqaTTmymjlj-D8CAgeevK8>
- Ciceri, E., Giussani, B., Pozzi, A., Dossi, C., & Recchia, S. (2008). Problems in the application of the three-step BCR sequential extraction to low amounts of sediments: an alternative validated route. *Talanta*, 76 (3), 621-626. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.006>
- CONAMA (2012). Resolução CONAMA N° 454, DE 1° de novembro de 2012. [http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2012/res\\_conama\\_454\\_2012\\_materialserdragadoemaguasjurisdicionaisbrasil.pdf](http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2012/res_conama_454_2012_materialserdragadoemaguasjurisdicionaisbrasil.pdf)
- Coringa, J. do E. S. (2014). *Fracionamento geoquímico de metais em sedimentos e avaliação da qualidade da água do Rio Bento Gomes, Pantanal de Poconé, Mato Grosso*. <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/126328/000799999.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Coringa, J. do E. S., Pezza, L., Coringa, E. de A. O., & Weber, O. L. dos S. (2016). Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. *Acta Amazonica*, 46(2). <https://doi.org/10.1590/1809-4392201502215>

- Delgado, J., Barba-Brioso, C., Nieto, J.M., & Boski, T. (2011). Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. *Applied Clay Science*, 109, 3666-3679.
- Devesa-Rey, R., Díaz-Fierros, F., & Barral, M. T. (2010). Trace metals in river bed sediments: An assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. *Journal of Environmental Management*, 9, 2471-2477.
- Dotta, R. (2022). Santa Bárbara (MG): rio pode estar sendo contaminado por metais pesados da mineradora AngloGold Erosão expôs rejeitos de mineração de ouro à enxurrada da chuva que vão escorrer para o Rio Conceição e Rio Doce. Belo Horizonte: Brasil de Fato MG, 17 de Fevereiro de 2022. <https://www.brasildefatogm.com.br/2022/02/17/santa-barbara-mg-rio-pode-estar-sendo-contaminado-por-metais-pesados-da-mineradora-anglogold>.
- Fernandes, A. S., Santos, M. D., Nogueira, P. F. M., Saraiva, V. K., Oliveira, V. F. C., Almeida, K. C. B., Nacif, W. F., & Fonseca, M. (2021). Análise do impacto na qualidade da água do rio Paraopeba após 2 ciclos hidrológicos do rompimento das barragens de rejeitos da mineradora Vale S.A. *Revista Mineira de Recursos Hídricos*, 2. e021008.
- Ferreira, P. R. G. & Santana G. P. (2012). Tratamento Químico Seletivo: Uma especiação operacional. *Scientia Amazonia*, 1(3), 40-48.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2004). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823-857.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1985). *Trace elements in soils and plants*. v. 315. CRC press.
- Lakatos, E. M. & Marconi, M. A. (2011). *Fundamentos de Metodologia Científica*. Atlas.
- Leleyter-Reinert, L. (1998). *Speciation chimique des elements majeurs, traces et des terres rares dans les matieres en suspension et dans les sediments de fond des cours d'eau: application aux fleuves de patagonie (argentine), a la piracicaba (brasil), a l'oued sebou (maroc) et a l'ill (france)*. Tese de Doutorado. Strasbourg 1. <https://www.theses.fr/1998STR13188>.
- Licht, O. A. B. (2001). *A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná*. Tese de Doutorado da Universidade Federal de Paraná, Curitiba/ PR. Brasil. 236 f.
- Lima, E. de A. M. (2008). *Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental, da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco*. [https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/6214/1/arquivo3912\\_1.pdf](https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/6214/1/arquivo3912_1.pdf)
- Lima, M. C., Giacomelli, M. B. O., Stüpp, V., & Roberge F. D. (2001). Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. *Química Nova*, 24, 734-742. <https://www.scielo.br/j/qn/a/nvhtmlKcpNZPsg7mC64t64pB/?format=pdf&lang=pt>
- Linhares, L. A., Egreja Filho, F. B., de Bellis, V. M., & dos Santos, E. A. (2009). Disponibilidade de cobre e zinco em solos tropicais avaliada pelo processo de extração sequencial (BCR). *Tecno-Lógica*, 13(1), 12-18. <https://doi.org/10.17058/tecnolog.v13i1.885>
- Maia, F. F. (2017). *Elementos traços em sedimentos e qualidade da água de rios afetados pelo rompimento da Barragem de Fundão, em Mariana, MG*. 2017. 44f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. <https://locus.ufv.br/handle/123456789/11562>.
- Marin, B., Valladon, M., Polve, M., & Monaco, A. (1997). Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 342, 91-112.
- Melo, V. de F., Andrade, M., Batista, A. H., Favaretto, N., Grassi, M. T., & Campos, M. S. de (2012). Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Química Nova*, 35(1), 22-29
- Oyeyiola, A. O., Davidson, C. M., Olayinka, K. O., & Alo, B. I. (2014). Fractionation and ecotoxicological implication of potentially toxic metals in sediments of three urban rivers and the Lagos Lagoon, Nigeria, West Africa. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(11), 7321-7333. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3929-9>
- Oliveira, D., Oliveira, R. C. B., & Marins, R. V. (2011). Dinâmica de metais traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. *Revista Virtual Química*, 3, 88-102.
- Parreiras, M. (2022). Vídeo mostra erosões em depósito de rejeitos da AngloGold em Santa Bárbara. [em.com.br. https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2022/02/04/interna\\_gerais,1342610/video-mostra-erosoes-em-deposito-derejeitos-da-anglogold-em-santa-barbara.shtml](https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2022/02/04/interna_gerais,1342610/video-mostra-erosoes-em-deposito-derejeitos-da-anglogold-em-santa-barbara.shtml).
- Pereira A. S. et al. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. UFSM.
- Prodanov, C. C. & Freitas, E. C. (2013). *Metodologia do Trabalho Científico: Métodos e Técnicas da Pesquisa e do Trabalho Acadêmico*. Novo Hamburgo: FEEVALE.
- Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., & Sanchez, J. F. L. A (2008). Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water Air soil Pollut*, 189, 291-333.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Luck, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., & Quevauviller, Ph. (2001). *The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure BCR-701*. European Commission. AUG. (EUR 19775 EN).
- Reis, D. A. dos, Marques, L. de S., Nascimento, L. P. do, & Santiago, A. da F. (2020). Potencial de risco dos sedimentos de fundo afetados por rejeitos de mineração oriundos da barragem de Fundão/ Brasil. *Research, Society and Development*, 9 (7), e611974041. 10.33448/rsd-v9i7.4041. [https://www.researchgate.net/publication/342141683\\_Potencial\\_de\\_risco\\_dos\\_sedimentos\\_de\\_fundo\\_afetados\\_por\\_rejeitos\\_de\\_mineracao\\_oriundos\\_da\\_barragem\\_de\\_Fundao\\_Brasil](https://www.researchgate.net/publication/342141683_Potencial_de_risco_dos_sedimentos_de_fundo_afetados_por_rejeitos_de_mineracao_oriundos_da_barragem_de_Fundao_Brasil)

- Rocha, J. C. P. (2021). *Distribuição, fracionamento e mobilização de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos superficiais da bacia do Alto do Rio das Velhas, MG*. Tese (Doutorado em em Evolução Crustal e Recursos Naturais), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil.
- Sales, S. C. M. (2023). *Avaliação ecotoxicológica de impactos da contaminação por metais e arsênio em áreas de mineração e beneficiamento de ouro em Minas Gerais*. <http://hdl.handle.net/1843/BUBD-A2ERTJ>
- Senesi, N., Sposito, G., & Martin, J. P. (1986). Copper (II) and iron (III) complexation by soil humic acids: An IR and ESR study. *Science of the Total Environment*, 55, 351-362.
- Severino, A. J. (2018). *Metodologia do trabalho científico*. São Paulo: Ed. Cortez.
- Silva, Danilo de C. *et al.* (2018). Arsênio e metais traço em águas e sedimentos do rio das Velhas, quadrilátero ferrífero sudeste, Minas Gerais, Brasil. *Química Nova*, 41, 1011-1018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170275>.
- Souza, V. L. B., *et al.* (2015). Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. *Brazilian journal of radiation sciences*, 3(1A). [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/46/015/46015574.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/015/46015574.pdf)
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental soil chemistry*. Academic press.
- Sutherland R. A. (2010). BCR@-701: a review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica chimica acta*, 680(1-2), 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.09.016>
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844- 851.
- Torrecilha, J. K. (2014). *Extração sequencial aplicada à lama negra de Peruíbe*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 10.11606/D.85.2014.tde-18122014-112107
- Ure, A. M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., & Griepink. (1993). Speciation of heavy metals in solids and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental*, 51, 135-151.
- Wentworth, C. K. (1922). Uma escala de termos de grau e classe para sedimentos clásticos. *O jornal de geologia*, 30(5), 377-392.
- Zhao X., Gao B., Dongyu X., Gao L., & Yin S. (2017). Heavy metal pollution in sediments of the largest reservoir (Three Gorges Reservoir) in China: a review. *Environmental Contamination and Toxicology*, 24, 20844-20858.