

MINERALOGIA, ELEMENTOS TÓXICOS E RISCOS À SAÚDE EM AMBIENTES LACUSTRES DO BAIXO RIO DOCE

NYCOLLE VITORIA MOURA¹, DAVID LUKAS DE ARRUDA², SARA RAMOS DOS SANTOS³ e DANILLO DE LIMA CAMÊLO⁴

¹Estudante de Graduação em Engenharia Agrônômica, UFES, Alegre - ES, nycolle.v.mouras@gmail.com

²Dr. em Solos e Nutrição de Plantas, Pós doutorando, UFES, Alegre - ES, david.solos@hotmail.com;

³Dra. em Solos e Nutrição de Plantas, Pós doutoranda, UFES, Alegre - ES, sarasantos.agro@gmail.com;

⁴Dr. Prof. do Departamento de Agronomia, UFES, Alegre - ES, danilo.camelo@ufes.br

Apresentado no
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC
6 a 9 de outubro de 2025

RESUMO: Este trabalho objetivou caracterizar a mineralogia dos sedimentos lacustres, analisar suas interações com a mobilidade de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) e avaliar os riscos ecológicos e à saúde humana. Foram coletados sedimentos de três lagos (S18: Limão, S19: Nova, S20: Juparanã) e três lagoas (S23: Areão, S24: Areal, S25: Monsarás), com análises de extração química sequencial, difração de raios X e avaliação de contaminação e risco à saúde humana. Os lagos profundos apresentaram sedimentos finos e estáveis, enquanto os rasos mostraram maior variabilidade mineralógica, goethitas menos estáveis e maior biodisponibilidade de EPTs. O fracionamento químico revelou enriquecimento de Cu, Ni e Zn, com As, Cr e Ni como principais contribuintes para o risco carcinogênico em crianças, ressaltando a necessidade de monitoramento contínuo. A goethita mostrou-se o principal mineral de retenção de EPTs, exercendo papel central na estabilidade e mobilidade de As, Cr e V nos sistemas lacustres. Os resultados fornecem subsídios científicos para compreender os impactos dos rejeitos de mineração, orientar estratégias de remediação ambiental e apoiar políticas de gestão integrada para a recuperação sustentável da bacia do Rio Doce.

PALAVRAS-CHAVE: ambientes lacustres, elementos potencialmente tóxicos, goethita, oxihidróxidos de ferro, rejeitos de mineração.

MINERALOGY, TOXIC ELEMENTS AND HEALTH RISKS IN LACUSTRINE ENVIRONMENTS OF THE LOWER DOCE RIVER

ABSTRACT: This study aimed to characterize the mineralogy of lacustrine sediments, analyze their interactions with the mobility of potentially toxic elements (PTEs), and assess ecological and human health risks. Sediments were collected from three lakes (S18: Limão, S19: Nova, S20: Juparanã) and three ponds (S23: Areão, S24: Areal, S25: Monsarás), and analyzed through sequential chemical extraction, X-ray diffraction, and contamination and human health risk assessment. Deep lakes presented fine and stable sediments, whereas shallow ones showed greater mineralogical variability, less stable goethites, and higher PTE bioavailability. Sequential extraction revealed enrichment of Cu, Ni, and Zn, with As, Cr, and Ni as the main contributors to carcinogenic risk in children, highlighting the need for continuous monitoring. Goethite proved to be the main PTE-retaining mineral, playing a central role in the stability and mobility of As, Cr, and V in lacustrine systems. The results provide fundamental scientific insights to understand the impacts of mining tailings, guide environmental remediation strategies, and support integrated management policies for the sustainable recovery of the Doce River basin.

KEYWORDS: lacustrine environments, potentially toxic elements, iron oxyhydroxides, goethite, mining tailing.

INTRODUÇÃO

A mobilidade e o comportamento dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) estão muito relacionados à mineralogia de solos e sedimentos. Em 5 de novembro de 2015, o rompimento da Barragem do Fundão (Mariana - MG) liberou cerca de 43 milhões de m³ de rejeitos de mineração de ferro na bacia do Rio Doce e causou danos severos aos ecossistemas terrestres e aquáticos da região e sendo considerado por muitos ambientalistas um dos maiores desastres ambientais do Brasil (Hatje et al., 2017). Os impactos desse desastre ainda não são totalmente compreendidos e isto dificulta o desenvolvimento de estratégias eficazes de recuperação ambiental. Além dos danos ambientais, estudos documentaram graves riscos à saúde humana devido a contaminação com altos níveis de EPTs como o As, Hg e Ni detectados em amostras biológicas de residentes (Paulelli et al., 2022) e concentrações alarmantes desses metais na água do Rio Doce (Mourão et al., 2023), o que destaca a necessidade urgente de ações de monitoramento e remediação.

A bacia do Rio Doce abrange a calha principal, seus rios tributários e os sistemas lacustres associados. As lagoas são caracterizadas como sistemas lacustres rasos (< 3,0 m) e apresentam maior vulnerabilidade à contaminação por EPTs em razão das elevadas taxas de sedimentação e da influência de fatores como ação do vento, atividades antrópicas e decomposição da matéria orgânica (Santos et al., 2022). Em contraste, lagos profundos (> 3,0 m) tendem a reter metais em camadas sedimentares mais estáveis (Varol et al., 2020). Nos sedimentos, os EPTs interagem com matéria orgânica, oxi-hidróxidos de Fe-Mn, carbonatos e argilas e formam frações com distintos graus de estabilidade (Gao & Li, 2012). Enquanto as frações trocáveis são altamente biodisponíveis, as frações associadas a minerais como goethita e hematita apresentam menor mobilidade no ecossistema (Camêlo et al., 2024).

A influência das características mineralógicas e geoquímicas dos sedimentos na retenção e mobilidade de EPTs na bacia do Rio Doce ainda é pouco compreendida, sobretudo em sistemas lacustres. A maioria dos estudos foca em água, biota e saúde humana, havendo escassez de pesquisas sobre mecanismos mineralógicos que controlam a estabilidade ou liberação dos metais. Assim, este trabalho teve como objetivo comparar lagos rasos e profundos, identificando os mecanismos que regulam a retenção e mobilidade dos EPTs. Parte-se da hipótese de que a retenção de Cr, Ni e As está diretamente relacionada à composição mineralógica, em especial à predominância de oxi-hidróxidos de Fe cristalinos e pouco cristalinos.

MATERIAL E MÉTODOS

ÁREA DE ESTUDO E METODOLOGIA

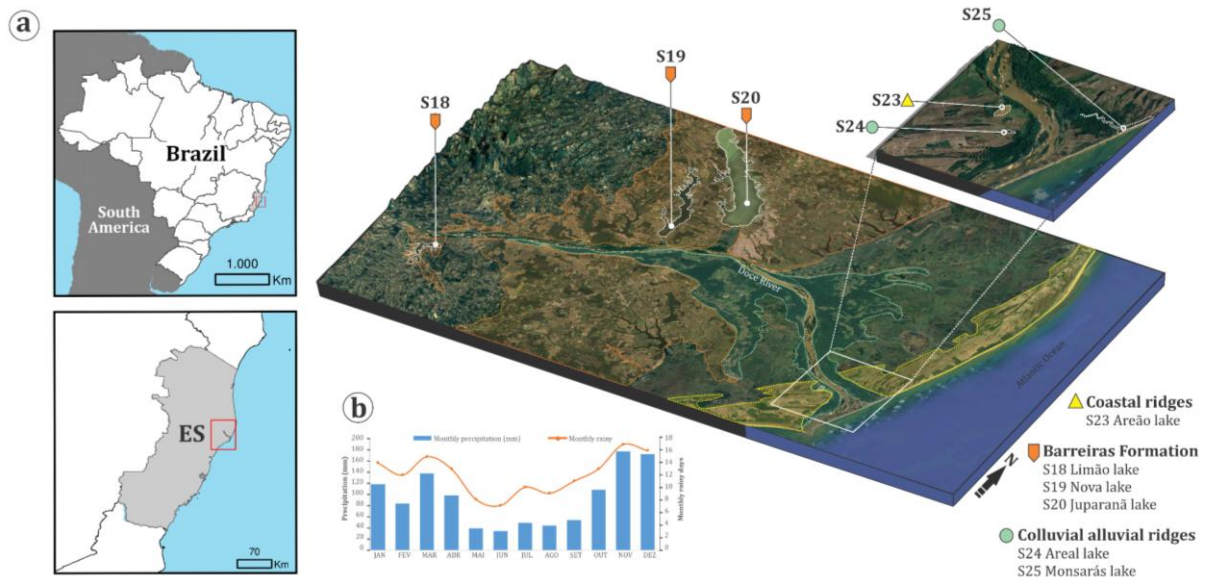
O estudo foi realizado em seis lagos da bacia do Rio Doce (sudeste do Brasil), classificados conforme sua profundidade média (Zmed): três profundos (S18: Limão, S19: Nova, S20: Juparanã; Zmed > 3,0 m), sujeitos à estratificação térmica e química, e três rasos (S23: Areão, S24: Areal, S25: Monsarás; Zmed < 3,0 m), com mistura completa da coluna d'água (Figura 1). Os lagos profundos estão associados aos tabuleiros da Formação Barreiras, enquanto os rasos ocorrem em Planícies Costeiras Quaternárias, com sedimentos colúvio-aluviais e cordões arenosos ricos em quartzo (Rigo et al., 2024). Hidrologicamente conectados ao Rio Doce, esses sistemas são impactados por rejeitos de mineração de ferro durante cheias. Foram coletadas 24 amostras de sedimentos superficiais (0–5 cm) com draga Ekman em períodos chuvosos (outubro–fevereiro) e secos (março–setembro) entre 2018–2019. As amostras foram lavadas com água deionizada, secas a 45°C e peneiradas para isolar a fração lama (< 63 µm), visando minimizar interferências analíticas em matrizes heterogêneas.

EXTRAÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL DE METAIS

A extração sequencial de metais (Fe, Mn, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) na fração lama (<63 µm) seguiu um protocolo adaptado de Tessier et al. (1979), Huerta-Diaz & Morse (1990) e Fortin et al. (1993), com seis frações operacionais: i. Solúveis e trocáveis, ii. Ligados a carbonatos, iii. Ligados a ferrihidrita, iv. Ligados a lepidocrocita, óxidos de Fe cristalinos e v. Associados a pirita.

Entre as etapas, os resíduos foram lavados com água ultrapura. As concentrações foram determinadas por ICP-MS/MS (USEPA 6020A), com limites de detecção variando entre $11 \mu\text{g L}^{-1}$ (Pb) e $214 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fe). As concentrações pseudo-totais foram estimadas pela soma das frações (EX + CA + FR + LP + CL + PY), metodologia validada em estudos anteriores com sedimentos e rejeitos de mineração (Camêlo et al., 2024).

Figura 1. Localização dos lagos estudados no Baixo Rio Doce, Sudeste do Brasil, e geologias associadas (a) e precipitação mensal média no período de 1984 a 2014 (b) (Incapcr, 2025).



DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As amostras de lama foram tratadas com $\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$ para concentrar oxi-hidróxidos de Fe, secas e analisadas por DRX (análise em pó) em equipamento Rigaku Miniflex 6000. Foram obtidos padrões de DRX da lama e do concentrado, com diferentes condições de varredura, e aplicou-se o refinamento Rietveld (software Rietica 4.2) para quantificação mineralógica. Parâmetros cristalográficos da goethita e hematita foram estimados, incluindo dimensão média do cristal (DMC) via fórmula de Scherrer. A área superficial específica (SSA) foi calculada considerando o formato isodimensional da Gt e placas da Hm. A substituição isomórfica de Fe por Al em Gt e Hm foi estimada a partir de parâmetros de cela obtidos pelo refinamento Rietveld.

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO E RISCO À SAÚDE HUMANA

Os níveis de contaminação e os potenciais riscos à saúde na bacia do Rio Doce foram avaliados através de uma abordagem geoquímica baseada em teores de EPTs pré-desastre. Dada a ausência de padrões específicos para sedimentos na região, foram utilizados como referência os valores basais estabelecidos por Duarte et al. (2021), obtidos a partir de amostras coletadas três anos antes do rompimento da Barragem do Fundão.

A avaliação da contaminação foi realizada através de dois índices principais: o Fator de Contaminação (CF) e o Índice de Geoacumulação (Igeo). O CF foi calculado pela razão entre a concentração do elemento no sedimento e o valor de referência ($\text{CF} = \text{Cn}/\text{Bn}$) e permite classificar os locais em categorias que variam de não contaminado ($\text{CF} < 1$) a extremamente contaminado ($\text{CF} \geq 12$). Já o Igeo, que incorpora um fator de correção para variações naturais ($\text{Igeo} = \text{Log } 2[\text{Cn}/(1,5 \times \text{Bn})]$), fornece uma escala similar, mas com maior sensibilidade a enriquecimentos antropogênicos.

Os riscos à saúde humana foram avaliados seguindo as diretrizes da USEPA, considerando tanto efeitos não cancerígenos quanto cancerígenos. Para os primeiros, calculamos o Quociente de

Perigo (HQ) e o Índice de Perigo (HI), que comparam as doses de exposição estimadas (por ingestão e contato dérmico) com valores de referência. $HI > 1$ indica risco significativo. Para os efeitos cancerígenos, empregamos fatores de inclinação e riscos unitários para estimar probabilidades ao longo da vida, considerando aceitável a faixa entre 1×10^{-6} e 1×10^{-4} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sedimentos dos lagos profundos (S18, S19, S20) apresentaram composição mineralógica homogênea, dominada por goethita, quartzo, mica e caulinita, enquanto os lagos rasos (S23, S24, S25) exibiram maior variabilidade, com destaque para goethita (S24) e quartzo (S25). A razão $Gt/(Gt+Hm)$ elevada (0,96–0,99) indica predominância de goethita. A granulometria mostrou sedimentos com maior proporção de frações mais finas ($> 98\%$) em lagos profundos, enquanto os rasos tiveram maior fração arenosa (até 78,31% em S25). Os parâmetros cristalográficos revelaram goethitas aciculares em S18 e S19, similares a rejeitos de mineração (Camêlo et al., 2024), sugerindo origem antrópica.

O fracionamento químico evidenciou Fe e Mn como os metais mais abundantes, sendo o Fe predominantemente associado a oxi-hidróxidos cristalinos. Arsênio, Cr e V apresentaram forte ligação com goethita, enquanto Co, Cu, Ni, Pb e Zn estiveram mais relacionados a fases pouco cristalinas (ferrihidrita/lepidocrocita), menos estáveis sob variações redox (Gabriel et al., 2021). A forte associação de EPTs à goethita deve-se à sua elevada capacidade de adsorção, principalmente por troca iônica e formação de complexos de superfície, enquanto minerais pouco cristalinos, por apresentarem alta área superficial específica também contribuem significativamente para a adsorção de metais (Catalano et al., 2011). A substituição isomórfica de Al na goethita ($ISGt = 0.115–0.226 \text{ mol mol}^{-1}$) aumentou sua estabilidade em lagos profundos, enquanto, em contraste, as goethitas de lagos rasos (S24, S25) mostraram menor estabilidade ($SSA < 83,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $ISGt < 0,123 \text{ mol mol}^{-1}$), o que pode favorecer a dissolução redutiva e maior biodisponibilidade de EPTs.

Os índices de contaminação (CF, Igeo) indicaram enriquecimento moderado a considerável de Cu, Ni e Zn, com S24 (Lago Areal) apresentando os maiores valores, possivelmente devido a rejeitos do desastre de Mariana. Em S18 (Lago Limão), altas concentrações de Cu e Zn no período seco podem estar ligadas à biomassa de zooplâncton (Santos et al., 2022). Apesar dos riscos cancerígenos (CR) baixos para adultos, crianças apresentaram CR elevado para As, Cr e Ni, reforçando preocupações com exposição prolongada. Estes EPTs destacam-se como os principais contribuintes para o risco carcinogênico, em razão de sua elevada toxicidade e do potencial de interferência em processos biológicos essenciais. A similaridade mineralógica dos ambientes lacustres com rejeitos de mineração e a persistência histórica de PTEs destacam a necessidade de monitoramento contínuo, especialmente em sistemas rasos mais vulneráveis a mudanças redox e dissolução mineral.

CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou que a mineralogia dos sedimentos, especialmente a presença de goethita e oxi-hidróxidos de Fe, é crucial na retenção e mobilidade de EPTs na bacia do Rio Doce. Os resultados confirmam a hipótese de que a retenção de Cr, Ni e As depende da composição mineralógica, com maior estabilidade em lagos profundos e maior propensão a mobilidade em lagos rasos. Os índices de contaminação indicaram risco cancerígeno de As, Cr e Ni para crianças. Os resultados destacam a necessidade de estratégias de remediação diferenciadas e monitoramento contínuo, visando reduzir os riscos ecológicos e à saúde humana, especialmente em áreas impactadas por rejeitos de mineração.

AGRADECIMENTOS

O presente estudo foi realizado como parte do *Programa de Biodiversidade Aquática do Rio Doce (PMBA)*, estabelecido pelo Acordo do Comitê Técnico-Científico (001/2018) entre UFES-FEST-Fundação RENOVA. Os autores agradecem à Fundação RENOVA pelo apoio financeiro, bem como aos membros do projeto que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

REFERÊNCIAS

- Camêlo, D. De L.; Silva Filho, L. A. Da; Arruda, D. L. De; Cyrino, L. M.; Barroso, G. F.; Corrêa, M. M.; Barbeira, P. J. S.; Mendes, D. B.; Pasa, V. M. D.; Profeti, D. Mineralogical fingerprint and human health risk from potentially toxic elements of Fe mining tailings from the Fundão dam. *Science of The Total Environment*, v. 912, p. 169328, 2024.
- Catalano, J. G.; Luo, Y.; Otemuwiya, B. Effect of Aqueous Fe(II) on Arsenate Sorption on Goethite and Hematite. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 20, p. 8826-8833, 2011.
- Duarte, E. B.; Neves, M. A.; DE Oliveira, F. B.; Martins, M. E.; de Oliveira, C. H. R.; Burak, D. L.; Orlando, M. T. D.; Rangel, C. V. G. T. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. *Chemosphere*, v. 262, p. 127879, 2021.
- Fortin, D.; Leppard, G. G.; Tessier, A. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, n. 18, p. 4391-4404, 1993.
- Gao, X.; LI, P. Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohai Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 8, p. 1529-1536, 2012.
- Gabriel, F. Â.; Ferreira, A. D.; Queiroz, H. M.; Vasconcelos, A. L. S.; Ferreira, T. O.; Bernardino, A. F. Long-term contamination of the Rio Doce estuary as a result of Brazil's largest environmental disaster. *Perspectives in Ecology and Conservation*, v. 19, n. 4, p. 417-428, 2021.
- Hatje, V.; Pedreira, R. M. A.; de Rezende, C. E.; Schettini, C. A. F.; de Souza, G. C.; Marin, D. C.; HACKSPACHER, P. C. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific Reports*, v. 7, p. 10706, 2017.
- Huerta-diaz, M. A.; Morse, J. W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry*, v. 29, p. 119-144, 1990.
- INCAPER. Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural. Gráficos da série histórica – Linhares/ES. 2025. Disponível em: <https://meteorologia.incaper.es.gov.br/graficos-da-serie-historica-linhares>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2025.
- Mourão, P. A. M.; da Silva, J. C. B.; Arantes, F. P.; Almeida, M.; Morgado, L.; Figueiredo, B. R. Assessment of health risk and presence of metals in water and fish samples from Doce River, Brazil, after Fundão dam collapse. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 84, p. 377-388, 2023.
- Paulelli, A. C. C.; Cesila, C. A.; Devóz, P. P.; de Oliveira, S. R.; Ximenez, J. P. B.; Pedreira Filho, W. R.; Barbosa Jr., F. Fundão tailings dam failure in Brazil: Evidence of a population exposed to high levels of Al, As, Hg, and Ni after a human biomonitoring study. *Environmental Research*, v. 205, p. 112524, 2022.
- Rigo, D.; Castro, E. V. R. de; SÁ, F. RA2023 RT46 Relatório Anual do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área Ambiental I – Porção Capixaba do Rio Doce e Região Marinha e Costeira Adjacente (PMBA/Fest). Vitória, 2024.
- Santos, G. de S.; Silva, E. E. C.; Barroso, G. F.; Pasa, V. M. D.; Eskinazi-sant'anna, E. M. Do metals differentiate zooplankton communities in shallow and deep lakes affected by mining tailings? The case of the Fundão dam failure (Brazil). *Science of The Total Environment*, v. 806, n. 1, p. 150493, 2022.
- Varol, M.; Canpolat, Ö.; Eriş, K. K.; Çağlar, M. Trace metals in core sediments from a deep lake in eastern Turkey: Vertical concentration profiles, eco-environmental risks and possible sources. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 189, p. 110060, 2020.